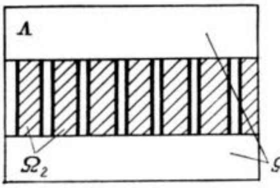
УДК 531.19

В. В. Горунович, А. Л. Ребенко

Математическое описание системы заряженных частиц вблизи поверхности пористой мембраны

Бриджес и Федербуш [1] разработали основные математические приемы, позволившие им в рамках классической статистической механики строго доказать существование термодинамического предела для функций распределения и наличие дебаевского экранирования в пространственно-однородных непрерывных системах заряженных частиц. В дальнейшем (см. работы [2, 3]) результаты работы [1] были обобщены на случай более сложных систем с электростатическим взаимодействием.

Исследования систем заряженных частиц вблизи поверхностей с различной диэлектрической проницаемостью позволили сделать заключение (см., например, [4—7]), что поведение (асимптотика) потенциала экранированного взаимодействия вблизи поверхности резко отличается от поведения потенциала в объемной фазе. Это вносит дополнительные математические трудности и не позволяет непосредственно применить технику работы [1] при исследовании пространственно-неоднородных систем. В работе [8] развиты новые методы, позволившие обойти трудности, связанные с поверхностными эффектами, лишь для регуляризованного кулоновского потенциала, не учитывающего сил короткодействия. В работе [9] результаты, подобные результатам [1], получены для систем, учитывающих как поверхностные эффекты, так и короткодействующие силы, но с более жесткими условиями на величину и распределение заряженных частиц. Кроме того, в [9] поверхность диэлектрика представляет собой поверхность гладкого шара.



Сечение области Λ плоскостью перпендикулярной поверхности мембраны ∂H.

В настоящей работе результаты работы [9] обобщаются на сложную пространственно-неоднородную систему: заряженные частицы — пористая мембрана, которая может служить моделью систем, реализуемых на практике в процессах обратноосмотического разделения растворов электролитов.

1. Пусть в области Ω_1 (рисунок) находятся ионы двух сортов с зарядами $e_+ = -e_- = e$ (e — заряд электрона) и активностями z_+ и z_- соответственно. Область Ω_1 заполнена жидким диэлектриком с диэлектрической проницаемостью ε_1. Область Ω_2 представляет собой собственно мембрану (плоскопараллельный диэлектрик толщиной h с цилиндрическими отверстиями $T_{\alpha,\beta}, \alpha, \beta \in \mathbb{Z}$, радиуса r, которые размещены в узлах квадратной решетки с параметром R) с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_2 < \varepsilon_1$. Вначале будем считать, что система находится в конечном объеме Λ (например, куб с ребром L_0, $L_0^3 = |\Lambda|$), т. е. $\Omega_1 \cup \Omega_2 = \Lambda$. Во всей области Ω_1 распределение заряженных частиц удовлетворяет условию нейтральности Бриджеса — Федербуша [1].

Электростатическая энергия взаимодействия двух заряженных частиц $\Phi_{ij}(x, y)$ ($\Phi_{ij} = e_i e_j u(x, y)$; $x, y \in \mathbb{R}^3$) является решением следующей задачи

$$-\varepsilon_1 \Delta_{0,x} u(x, y) = \delta(x - y), \quad x \in \Omega_1, \quad -\varepsilon_2 \Delta_{0,x} u(x, y) = 0, \quad x \in \Omega_2, \tag{1}$$

$$u^{(1)}(x, y) = u^{(2)}(x, y), \quad x \in \partial\Omega_2, \quad \varepsilon_1 \frac{\partial u^{(1)}(x, y)}{\partial n_x} = \varepsilon_2 \frac{\partial n^{(2)}(x, y)}{\partial n_x}, \quad x \in \partial\Omega_2,$$

$$u(x, y) = 0, \quad x \in \partial\Lambda,$$

$y \in \Omega_1$, Δ_0 — оператор Лапласа в $\mathbb{R}^3$.

Чтобы обеспечить условие стабильности системы заряженных частиц [10], введем потенциал короткодействующих сил, который выберем в виде потенциала твердых сфер радиуса r_0. Каждая отдельная частица будет также взаимодействовать с поверхностью диэлектрика. Ее электростатическое взаимодействие $\Phi_i(x)$ определяется формулой

$$\Phi_i(x) = \frac{1}{2}\left[\Phi_{ii}(x, y) - \frac{e_i^2}{\varepsilon_1 |x - y|}\right]\Bigg|_{y=x}, \tag{2}$$

а на близких расстояниях частицы взаимодействуют с мембраной так, как с абсолютно упругой непроницаемой стенкой.

2. Напомним, что в классической статистической механике описание системы взаимодействующих частиц осуществляется с помощью функций распределения $\rho^{\Lambda}_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m)$ (или корреляционных функций), которые определяют плотность вероятности нахождения m частиц сорта $i_1, \ldots, i_m$ в точках $x_1, \ldots, x_m \in \Lambda$. В случае многосортной системы они могут быть представлены в виде [11]

$$\rho^{\Lambda}_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m) = Z_{\Lambda}^{-1}\tilde{\rho}^{\Lambda}_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m), \tag{3}$$

где

$$\tilde{\rho}^{\Lambda}_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_{m+1},\ldots,i_N} \frac{z_{i_1} \ldots z_{i_{m+N}}}{N!} \int\limits_{(\Lambda)^N} dx_{1+m} \ldots dx_{m+N} \exp\left[-\frac{U_N}{kT}\right],$$

$$Z_{\Lambda} = \tilde{\rho}^{\Lambda}_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m)\big|_{m=0},$$

k — постоянная Больцмана, T — температура, $U_N = U_{i_1,\ldots,i_N}(x_1, \ldots, x_N)$ — полная энергия взаимодействия N частиц системы.

Основной результат, полученный в работе, сформулируем в виде следующей теоремы.

Теорема. *Пусть $A_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m)$—некоторая ограниченная функция с* $\mathrm{supp} \subset X_A$, *$X_A$ — компактная область в $\Lambda \diagdown (\Omega_2 \cup \tilde{T})$, $\left(\tilde{T} = \bigcup\limits_{\alpha,\beta} T_{\alpha,\beta}\right)$ и*

$$\langle A \rangle_{\Lambda} = \sum_{i_1,\ldots,i_m} \int dx_1 \ldots dx_m \rho_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m) A_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m). \tag{4}$$

Тогда для достаточно малых значений параметров $\beta = e^2/4\pi r_1 kT$, r_0, λ (параметр регуляризации будет определен ниже), а также β/r_0, β/λ, и для параметров r, R, удовлетворяющих условиям теоремы работы [12], существуют абсолютные константы c_1 и c_2, а также константы c_A и c_B, зависящие только от функций $A_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots, x_m)$ и $B_{i_1,\ldots,i_m}(x_1, \ldots$ $\ldots, x_m)$, такие, что существует предел

$$\langle A \rangle = \lim_{\Lambda \uparrow \mathbb{R}^d} \langle A \rangle_{\Lambda}, \tag{5}$$

а для двух средних типа (4), локализованных в разделенных областях X_A и X_B, справедливо неравенство

$$|\langle A \cdot B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle| \leqslant c_A c_B \left(c_1 \exp[-d_{AB}/l_{\mathscr{D}}] + c_2 \frac{\exp[-\bar{d}_{AB}/l_{\mathscr{D}}]}{1 + \rho_{AB}^3}\right). \tag{6}$$

Здесь $d_{AB} = \mathrm{disf}(X_A, X_B)$, $\bar{d}_{AB} = \mathrm{disf}(\partial H, X_A) + \mathrm{disf}(\partial H, X_B)$, а ∂H — поверхность слоя H толщиной h, в котором находится мембрана; ρ_{AB} — расстояние между X_A и X_B в плоскости, параллельной ∂H, $l_{\mathscr{D}}$ — дебаевская корреляционная длина.

Замечание. Неравенство (6) является непосредственным доказательством того, что вдали от мембраны кулоновское взаимодействие между частицами экранируется и определяется потенциалом Дебая [1—6]. Вблизи мембраны экранирование также имеет место, однако его характер степенной, т. е. отличен от дебаевского (экспоненциального).

3. Подробное доказательство теоремы можно провести аналогично доказательству теоремы 4.1, 4.2 в [1] или, точнее, теоремы 1.1 в [9]. К сожалению, в рамках настоящей работы это сделать невозможно. Однако попытаемся выделить основные моменты, позволяющие перенести результат работы [9] непосредственно на случай, рассматриваемый в данной работе.

Прежде всего выясним, возможно ли осуществить Синус-Гордон преобразование. Вначале отметим, что по функции Грина оператора Лапласа Δ в Λ (в отсутствие мембраны Ω_2) с условиями Дирихле на $\partial\Lambda$ можно построить гауссову меру $d\mu(\varphi)$ таким образом, чтобы

$$\int d\mu(\varphi)\,\varphi(x)\,\varphi(y) = (-\varepsilon_1\Delta)^{-1}(x, y). \tag{7}$$

Тогда решение граничной задачи (1) можно представить в виде

$$\begin{gathered} u(x, y) = S_0^{-1}\int d\mu(\varphi)\,\varphi(x)\,\varphi(y)\exp\left\{-\frac{1}{8\pi}\sum_{i=1}^{2}(\varepsilon_i - 1)(\nabla\varphi(x))^2\right\}. \\ S_0 = \int d\mu(\varphi)\exp\left\{-\frac{1}{8\pi}\sum_{i=1}^{2}(\varepsilon_i - 1)(\nabla\varphi(x))^2\right\}. \end{gathered} \tag{8}$$

Этот факт легко проверить, если, используя интегрирование по частям, построить интегральное уравнение, эквивалентное системе (1), решением которого является выражение (8). Выражение (8) является функцией Грина самосопряженного оператора $-\Delta_\Omega$, который строится как расширение по Фридрихсу оператора Лапласа в $L^2(\Lambda)$ с областью определения $C_0^\infty(\Lambda)$— функций, удовлетворяющих граничным условиям (1). Для того, чтобы выполнить Синус-Гордон преобразование, т. е. представить функции распределения (3) в виде интервалов по гауссовой мере, нужно построить регуляризованную положительно-определенную ковариацию, определенную формулой

$$u_\lambda = (-\Delta_\Omega)^{-1} - \left(-\Delta + \frac{1}{\lambda^2 l_{\mathscr{D}}^2}\right)^{-1}. \tag{9}$$

Как и в [1, 9], член, компенсирующий контрчлен $\left(-\Delta + \frac{1}{\lambda^2 l_{\mathscr{D}}^2}\right)^{-1}$, прибавим к потенциалу короткодействующих сил. Положительная определенность $u_\lambda(x, y)$ будет следовать из неравенства $-\Delta_\Omega \leqslant \varepsilon_1\Delta$. Если обозначить через $d\mu_0(\varphi)$ гауссову меру с ковариацией $u_\lambda(x, y)$, заданную на измеримом пространстве функций в Λ, непрерывных в Λ_0 ($\Lambda_0 = \Lambda\setminus\Omega_2'$, $\Omega_2' = \Omega_2 \cup H_0$, где H_0 — слой толщиной r_0, граничащий с $\partial\Omega_2$), то получим стандартное представление для $\rho_{i_1,\dots,i_m}(x_1, \dots, x_m)$ [1, 9, 11]:

$$\rho_{i_1,\dots,i_m}(x_1, \dots, x_m) = Z^{-1}\int d\mu_0(\varphi)\,\tilde{\rho}_{i_1,\dots,i_m}(x_1, \dots, x_m)\,e^{M(\varphi)}. \tag{10}$$

Определение $M(\varphi)$ дано в [9].

Следующим важным шагом в доказательстве теоремы является переход к новой мере $d\tilde{\mu}(\tilde{\varphi})$, ковариация которой имеет вид

$$C = (u_\lambda^{-1} + \chi_0)^{-1}, \tag{11}$$

где χ_0 — характеристическая функция области Λ_0. Функция $C(x, y)$ непосредственно связана с экранированным потенциалом рассматриваемой системы [12]. Корректно этот переход осуществляется с помощью разложения Пайерлса [1, 9, 11] и сдвига типа трансляции

$$\varphi(x) = \psi(x) + g(x) \tag{12}$$

в интеграле (10). Функция $g(x)$ определяется так же, как и в [9]. Принципиальным моментом в этой конструкции является возможность разбиения ковариации $C(x, y)$ на сумму

$$C(x, y) = C_\Lambda(x, y) + C^*(x, y), \tag{13}$$

где C_Λ отвечает ковариации в отсутствие мембраны [9], а $C^*(x, y)$ учитывает влияние поверхности $\partial\Omega_2$. Возможность разбиения (13) следует из [12].

И наконец последним моментом в доказательстве теоремы является построение кластерного разложения для выражения (10) и доказательство сходимости этого разложения при $\Lambda \nearrow \mathbb{R}^3$. Как и в работе [9], сходимость будет обеспечена достаточно быстрым убыванием ковариации $C(x, y)$. Непосредственно из [12] можно получить

$$|C(x, y)| \leqslant c_1 \frac{\exp(-d_{xy}/l_{\mathscr{D}})}{|x-y|} + c_2 \frac{\exp(-\bar{d}_{xy}/l_{\mathscr{D}})}{1+\rho_{xy}^3} \tag{14}$$

для $|x-y|$ достаточно большого. Неравенство (6) является следствием оценки (14).

1. *Brydges D., Federbuch P.* Debye screening // Communs Math. Phys.— 1980.— **73**, N 3.— P. 197—246.
2. *Imbrie T. Z.* Debye screening for jellium and other Coulomb Systems // Ibid.— 1983.— **87**, N 12.— P. 517—565.
3. *Ребенко А. Л.* Кластерное разложение для ионно-дипольных систем // Теорет. и мат. физика.— 1982.— **53**, № 3.— С. 429—443.
4. *The* test charge problem in the theory of bounded plasma / R. Tageback, A. S. Usenko, I. P. Yakimenko, A. G. Zagorodny // J. Plasma Phys.— 1977.— **18**, N 1.— P. 113—125.
5. *Ребенко А. Л.* Функция распределения ограниченных ионно-дипольных систем.— Киев, 1981.— 18 с.— (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физики; 81-118 Р).
6. *Юхновский И. Р., Головко М. Ф., Совьяк Е. Н.* Экранированные потенциалы пространственно-неоднородных ион-молекулярных систем.— Киев, 1982.— 18 с.— (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физики; 82-159 Р).
7. *Jancovici B.* Classical Coulomb systems near a plane wall // J. Stat. Phys.— 1982.— **29**, N 3.— P. 43—65.
8. *Federbuch P., Kennedy T.* Surfase effects in Debye screening // Communs Math. Phys.— 1985.— **102**, N 3.— P. 361—425.
9. *Ребенко А. Л., Пилявский А. И.* Дебаевское экранирование в пространственно-неоднородных системах заряженных частиц // Теорет. и мат. физика.— 1986.— **69**, № 2.— С. 191—201.
10. *Dyson F. J., Lenard A.* Stability of matter 1 // Math. Phys.— 1967.— **8**, N 3.— P. 423—434.
11. *Ребенко А. Л.* Евклидова теория поля и ионно-дипольные системы классической статистической механики // Физика многочастичных систем;— 1983.— Вып. 9.— С. 78—108.
12. *Горунович В. В., Малышев П. В.* Определение экранированных потенциалов и функций распределения системы заряженных частиц в присутствии пористой мембраны // Докл. АН УССР. Сер. А.— 1986.— № 8.— С. 124—130.

Ин-т математики АН УССР, Киев — Получено 21.11.86