УДК 530.I45

В.С.Височанський, М.Ф.Головко, П.М.Попіль

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ФОРМИ КОРОТКОДІЮЧИХ ПОТЕНЦІАЛІВ НА ПОВЕДІНКУ ФУНКЦІЙ РОЗПОДІЛУ ЗМІШАНИХ ІОННО-МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ З ДОПОМОГОЮ ЕОМ

Основна задача теорії розчинів електролітів - знаходження бінарних функцій розподілу, з допомогою яких можна описати структурні та термодинамічні властивості системи.

Розроблений І.Р.Юхновським метод колективних змінних дає змогу рівноправно описувати іони розчиненої речовини та полярні молекули розчинника, а також враховувати як коротко-, так і далекодіючі взаємодії. Одержані в методі колективних змінних бінарні функції розподілу містять екрановані далекодіючі потенціали.

У попередніх працях [2, 3] досліджено поведінку бінарних функцій розподілу F_{++}, F_{+-}, F_{+d}, F_{dd} при різних значеннях параметрів системи.

Наша мета - дослідження поведінки бінарної функції розподілу F_{-d} у наближенні третього віріального коефіцієнта при використанні двох різних форм короткодіючих потенціалів, а саме потенціалів Леннарда-Джонса і Букінгема-Корнера [I].

Бінарна функція розподілу взаємного розміщення "аніон-диполь" у наближенні третього віріального коефіцієнта має вигляд

$$
\begin{aligned}
F_{-d}(r,v) = \mathrm{EXP}\Big\{ & -\frac{\varphi_{-d}(r)}{\theta} - g_{+d}(r,v) + \\
& + \frac{2\pi n_+^*}{r}\int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varphi_{+-}(s)}{\theta}+g_{++}(s)}-1\right) s\,ds \int_{|r-s|}^{r+s}\left(e^{-\frac{\varphi_{+d}(t)}{\theta}+g_{+d}(t,v)}-1\right) t\,dt + \\
& + \frac{2\pi n_-^*}{r}\int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varphi_{--}(s)}{\theta}-g_{++}(s)}-1\right) s\,ds \int_{|r-s|}^{r+s}\left(e^{-\frac{\varphi_{-d}(t)}{\theta}-g_{+d}(t,v)}-1\right) t\,dt + \\
& + \frac{2\pi n_d^*}{r}\int_0^\infty s\,ds \int_{|r-s|}^{r+s} t\,dt \Big[e^{-\frac{\varphi_{-d}(s)}{\theta}} e^{-\frac{\varphi_{dd}(t)}{\theta}} \frac{sh\,G_{-d}^{d}(s,t,v)}{G_{-d}^{d}(s,t,v)} - \\
& - e^{-\frac{\varphi_{-d}(s)}{\theta}} \frac{sh\,g'_{+d}(s)}{g'_{+d}(s)} - e^{-\frac{\varphi_{dd}(t)}{\theta}} \frac{sh\,G_{d}^{d}(t,v)}{G_{d}^{d}(t,v)} + 1 \Big] +
\end{aligned}
\qquad /I/
$$

$$+\frac{4\pi n_+^* dq}{r}\int_0^\infty ds\int_{|r-s|}^{r+s}\left(\varkappa+\frac{1}{t}\right)e^{-\varkappa(s+t)}\cos(v)f_1(t)dt-$$

$$-\frac{2\pi n^* d}{3r}q\omega\int_0^\infty s\,ds\int_{|r-s|}^{r+s}t\left(\varkappa^2+\frac{2\varkappa}{t}+\frac{2}{t^2}\right)\left(\varkappa+\frac{1}{s}\right)e^{-\varkappa(s+t)}\frac{1}{st}\times$$

$$\times\cos(v)f_1(s)f(t)dt\,.$$

Тут введені такі позначення:

$$G_{-d}^{d}(s,t,v)=\left\{\frac{q^2}{s^2}\left(\varkappa+\frac{1}{s}\right)^2e^{-2\varkappa s}+\omega^2\left[\cos^2(v)\frac{1}{t^2}\left(\varkappa^2+\frac{2\varkappa}{t}+\frac{2}{t^2}\right)^2+\sin^2(v)\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times\left(\varkappa+\frac{1}{t}\right)^2\frac{1}{t^4}\right]e^{-2\varkappa t}-\frac{2q\omega}{st}\left(\varkappa^2+\frac{2\varkappa}{t}+\frac{2}{t^2}\right)^2\left(\varkappa+\frac{1}{s}\right)e^{-\varkappa(s+t)}\cos(v)\right\}^{\frac{1}{2}};$$

$$G_d^d(t,v)=\omega e^{-\varkappa t}\left[\cos^2 v\,\frac{1}{t^2}\left(\varkappa^2+\frac{2\varkappa}{t}+\frac{2}{t^2}\right)^2+\sin^2 v\left(\varkappa+\frac{1}{t}\right)^2\frac{1}{t^4}\right]^{\frac{1}{2}};$$

$$g_{++}(r)=\frac{d}{r}e^{-\varkappa r};$$

$$g'_{+d}(r)=\frac{q}{r}e^{-\varkappa r}\left(\varkappa+\frac{1}{r}\right);$$

$$g_{+d}(r,v)=g'_{+d}(r)\cos v;$$

$$f_1(s)=\begin{cases}0, & s<\sigma_{-d}\\ 1, & s\geqslant\sigma_{-d}\end{cases};\qquad f(t)=\begin{cases}0, & t\leqslant\sigma_{dd}\\ 1, & t>\sigma_{dd}\end{cases}.$$

Дослідження функції розподілу /I/ проводили з використанням короткодіючих потенціалів Леннарда-Джонса

$$-\frac{\varphi_{xy}(r)}{\Theta}=-\frac{4\varepsilon_{xy}^*}{T^*}\left[\left(\frac{\sigma_{xy}^*}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{xy}^*}{r}\right)^{6}\right]\qquad /2/$$

і Букінгема-Корнера

$$-\frac{\varphi_{xy}(r)}{\Theta}=\begin{cases}-\dfrac{\varepsilon_{xy}^*}{T^*}\left[1+\beta-\dfrac{6+8\beta}{\alpha}\right]^{-1}\left[\dfrac{6+8\beta}{\alpha}e^{\alpha\left(1-\frac{r}{\sigma_{xy}^*}\right)}-\right.\\ \left.-\left(\dfrac{\sigma_{xy}^*}{r}\right)^{6}-\beta\left(\dfrac{\sigma_{xy}^*}{r}\right)^{8}\right], & r\geqslant\sigma_{xy}^*\\ -\dfrac{\varepsilon_{xy}^*}{T^*}\left[1+\beta-\dfrac{6+8\beta}{\alpha}\right]^{-1}\left[\dfrac{6+8\beta}{\alpha}e^{\alpha\left(1-\frac{r}{\sigma_{xy}^*}\right)}-\right.\\ \left.-\left(\dfrac{\sigma_{xy}^*}{r}\right)^{6}+\beta\left(\dfrac{\sigma_{xy}^*}{r}\right)^{8}\right]e^{-4\left(\frac{\sigma_{xy}^*}{r}-1\right)^3}, & r<\sigma_{xy}^*\end{cases}\qquad /3/$$

при двох різних концентраціях іонів $n_+^*=n_-^*$, широкому наборі концентрацій молекул розчинника n_d^* і двох орієнтаціях фіксованого диполя, а саме $v=0$ і $v=\frac{\pi}{2}$.

Для розрахунку /I/ параметри короткодіючих потенціалів /2/, /3/ вибирали так, щоб вони відповідали розчину кухонної солі у воді, тобто:

$\varepsilon_{-d}^* = 1{,}112$, $\sigma_{-d}^* = 1{,}378$, $T^* = 1{,}5.$

$\varepsilon_{dd}^* = 1{,}935$, $\sigma_{dd}^* = 1{,}165$,

$\varepsilon_{+d}^* = 0{,}596$, $\sigma_{+d}^* = 1{,}000$,

$\varepsilon_{+-}^* = 0{,}340$, $\sigma_{+-}^* = 1{,}213$,

$\varepsilon_{--}^* = 0{,}634$, $\sigma_{--}^* = 1{,}591$,

Для короткодіючого потенціалу /3/ приймали $\alpha = 12{,}0$, $\beta = 0$. Решта параметрів вибирали наступним чином:

I. $n_+^* = n_-^* = 0{,}035449$:

1. $n_d^* = 1{,}180$, 2. $n_d^* = 0{,}820$, 3. $n_d^* = 0{,}393$, 4. $n_d^* = 0{,}180$,
$\alpha = 6{,}723$, $\alpha = 9{,}550$, $\alpha = 19{,}101$, $\alpha = 38{,}202$,
$\varkappa = 2{,}499$, $\varkappa = 2{,}978$, $\varkappa = 4{,}212$, $\varkappa = 5{,}956$,
$q = 1{,}128$, $q = 1{,}602$, $q = 3{,}204$, $q = 6{,}408$,
$\omega = 0{,}189$. $\omega = 0{,}268$. $\omega = 0{,}536$. $\omega = 1{,}073$.

II. $n_+^* = n_-^* = 0{,}00709$:

1. $n_d^* = 1{,}180$, 2. $n_d^* = 0{,}393$, 3. $n_d^* = 0{,}180$, 4. $n_d^* = 0{,}0177$,
$\alpha = 6{,}723$, $\alpha = 19{,}101$, $\alpha = 38202$, $\alpha = 156{,}86$,
$\varkappa = 1{,}118$, $\varkappa = 1{,}884$, $\varkappa = 2{,}664$, $\varkappa = 5{,}399$,
$q = 1{,}128$, $q == 3{,}204$, $q = 6{,}408$, $q = 26{,}48$,
$\omega = 0{,}189$. $\omega = 0{,}536$. $\omega = 1{,}073$. $\omega = 4{,}435$.

Для обчислень виразу /I/ складена програма мовою Фортран-IУ. Інтеграли розраховували, використовуючи метод Сімпсона. В інтегралах, які у верхній межі інтегрування містять безмежність, при чисельних розрахунках приймали значення, за яких підінтегральна функція дорівнювала нулю з потрібною точністю. Підінтегральні функції в /I/ містять вирази $e^{-\frac{\varphi_{KY}(r)}{\theta}}$, що при певних значеннях параметрів дорівнюють нулю. Тому проводили окремі дослідження цих виразів при відповідних значеннях параметрів і підінтегральні функції відповідним чином довизначали. Отже, складені програми є оптимальними в сенсі використання машинного часу. Під час розрахунків використовували машини ЕС-1022 і ЕС-1060.

Як видно із табл. I, 2, при великих концентраціях іонів поведінка бінарної функції розподілу $F_{-d}(r,v)$ не залежить від орієнтації фіксованого диполя. За меншої концентрації іонів як в області першого, так і в області другого максимуму криві функції

Таблиця I

Поведінка бінарної функції розподілу $F_d(r, v)$ при концентрації іонів $n_i^* = 0.007I$ в залежності від типів короткодіючих потенціалів, концентрації молекул розчинника n_d^*, кута v і віддалі r між взаємодіючими частинками

r	Короткодіючий потенціал															
	Леннарда-Джонса								Букінгема-Корнера							
	$n_d^*=1,180$		$n_d^*=0,393$		$n_d^*=0,180$		$n_d^*=0,018$		$n_d^*=1,180$		$n_d^*=0,393$		$n_d^*=0,180$		$n_d^*=0,018$	
	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$
I.I	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08	0.I9	0.02	0.06	0.02	0.05	0.02	0.04
I.2	0	0	0	0	0	0	0	0	I.I9	2.52	0,62	I.20	0.56	0.96	0,67	0.82
I.3	0.45	0.79	0.I7	0.29	0.I4	0.22	0.I6	0.I7	2.09	3,96	I.53	2.45	I.56	2.I0	I.72	I.90
I.4	2.08	3.34	I.I9	I.76	I.I2	I.47	I.25	I.29	I.90	3.26	I.80	2.46	I.97	2.23	2.0I	2.09
I.5	2.3I	3.45	I.83	2.43	I.86	2.I9	2.02	2.05	I.58	2.5I	I.7I	2.I0	I.92	I.96	I.85	I.87
I.6	I.8I	2.56	I.80	2.20	I.92	2.I0	2.04	2.04	I.33	I.99	I.56	I.77	I.77	I.68	I.63	I.62
I.7	I.39	I.88	I.58	I.84	I.73	I.82	I.8I	I.8I	I.28	I.84	I.48	I.60	I.64	I.50	I.44	I.44
I.8	I.I7	I.52	I.42	I.58	I.55	I.58	I.60	I.60	I.32	I.8I	I.44	I.49	I.54	I.38	I.32	I.32
I.9	I.09	I.38	I.3I	I.42	I.42	I.42	I.43	I.43	I.58	2.I0	I.47	I.50	I.47	I.34	I.24	I.24
2.0	I.I5	I.43	I.28	I.36	I.34	I.33	I.32	I.32	I.93	2.50	I.50	I.54	I.4I	I.3I	I.I7	I.I7
2.I	I.33	I.6I	I.29	I.36	I.30	I.28	I.23	I.23	2.75	3.52	I.62	I.69	I.4I	I.34	I.I4	I.I4
2.2	I.72	2,05	I,37	I.43	I.30	I.28	I.I8	I.I8	3.89	4.9I	I.75	I.85	I.4I	I.37	I.II	I.II

Продовження табл. I

r	Короткодіючий потенціал															
	Леннарда-Джонса								Букінгема-Корнера							
	$n^*_d=1,180$		$n^*_d=0,393$		$n^*_d=0,180$		$n^*_d=0,018$		$n^*_d=1,180$		$n^*_d=0,393$		$n^*_d=0,180$		$n^*_d=0,018$	
	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$
2.3	2.39	2.82	I.49	I.55	I.3I	I.30	I.I4	I.I4	6,I7	7.68	I.99	2.I2	I.47	I.44	I.I0	I.I0
2.4	3.69	4.3I	I.68	I.75	I.36	I.35	I.I2	I.I2	7.83	9,57	2.II	2.25	I.48	I.48	I.08	I.08
2.5	6.00	6.95	I.94	2.02	I.43	I.43	I.I0	I.I0	8.39	I0.05	2.I3	2.26	I.48	I.47	I.07	I.07
2.6	I0.23	II.76	2.29	2.38	I.53	I.53	I.I0	I.I0	7.I8	8.42	2.00	2.I0	I.42	I.42	I.06	I.06
2.7	I5.I0	I7.I7	2.58	2.68	I.60	I.60	I.I0	I.I0	5.7I	6.57	I.84	I.92	I.36	I.36	I.05	I.05
2.8	I6.85	I8.95	2.65	2.75	I.6I	I.6I	I.I0	I.I0	4.34	4.90	I.67	I.73	I.30	I.30	I.05	I.05
2.9	I5.I9	I6.85	2.55	2.63	I.57	I.57	I.I0	I.I0	3.40	3.78	I.54	I.58	I.24	I.24	I.04	I.04
3.0	II.82	I2.95	2.34	2.40	I.50	I.50	I.I0	I.I0	2.7I	2.97	I.42	I.46	I.I9	I.I9	I.03	I.03

Таблиця 2

Поведінка бінарної функції розподілу $F_d(r,v)$ при концентрації іонів $n_t^* = 0.0354$ в залежності від типів короткодіючих потенціалів, концентрації молекул розчинника n_d^*, кута v і віддалі r між взаємодіючими частинками

r	Короткодіючий потенціал															
	Леннарда-Джонса								Букінгема-Корнера							
	$n_d^*=1,180$		$n_d^*=0,820$		$n_d^*=0,393$		$n_d^*=0,180$		$n_d^*=1,180$		$n_d^*=0,820$		$n_d^*=0,393$		$n_d^*=0,180$	
	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$
I.I	0	0	0	0	0	0	0	0	0.I4	0.I8	0.08	0.II	0.05	0.06	0.04	0.04
I.2	0	0	0	0	0	0	0	0	I.98	2.34	I.47	I.70	I.07	I.I7	0.94	0.97
I.3	0.70	0.78	0.46	0.50	0.28	0.29	0.22	0.22	3.23	3.64	2.70	2.98	2.23	2.35	2.05	2.08
I.4	3.0I	3.23	2.32	2.45	I.72	I.77	I.49	I.49	2.76	2.98	2.5I	2.66	2.27	2.33	2.I7	2.I8
I.5	3.I4	3.29	2.75	2.84	2.36	2.39	2.I8	2.I8	2.I6	2.29	2.05	2.I3	I.94	I.97	I.89	I.89
I.6	2.34	2.4I	2.23	2.28	2.I2	2.I3	2.06	2.06	I.73	I.80	I.69	I.73	I.64	I.65	I.6I	I.6I
I.7	I.7I	I.75	I.73	I.75	I.75	I.76	I.76	I.76	I.6I	I.65	I.55	I.56	I.47	I.47	I.42	I.42
I.8	I.39	I.4I	I.44	I.45	I.49	I.49	I.52	I.52	I.60	I.62	I.49	I.50	I.37	I.37	I.3I	I.3I
I.9	I.26	I.27	I.29	I.30	I.33	I.33	I.35	I.35	I.86	I.88	I.62	I.62	I.37	I.37	I.26	I.26
2.0	I.29	I.30	I.28	I.28	I.27	I.27	I.26	I.26	2.23	2.24	I.8I	I.82	I.4I	I.4I	I.24	I.24

Продовження табл. 2

r	Короткодіючий потенціал															
	Леннарда-Джонса								Букінгема-Корнера							
	$n^*_d = 1,180$		$n^*_d = 0,820$		$n^*_d = 0,393$		$n^*_d = 0,180$		$n^*_d = 1,180$		$n^*_d = 0,820$		$n^*_d = 0,393$		$n^*_d = 0,180$	
	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$	$v=0$	$v=\frac{\pi}{2}$
2.I	I.46	I.47	I.37	I.37	I.26	I.26	I.2I	I.2I	3.I3	3.I5	2.27	2.27	I.54	I.54	I.27	I.27
2.2	I.86	I.87	I.60	I.59	I.32	I.32	I.20	I.20	4.37	4.40	2.85	2.85	I.70	I.70	I.3I	I.3I
2.3	2.56	2.56	I.97	I.99	I.44	I.44	I.23	I.23	6.88	6.92	3.88	3.88	I.96	I.96	I.39	I.39
2.4	3.92	3.92	2.63	2.62	I.63	I.63	I.28	I.28	8.66	8.72	4.54	4.54	2.I0	2.I0	I.43	I.43
2.5	6.34	6.35	3.65	3.65	I.89	I.89	I.36	I.36	9.26	9.32	4.75	4.75	2.I4	2.I4	I.44	I.44
2.6	I0.78	I0.80	5.27	5.26	2.24	2.24	I.46	I.46	7.92	7.96	4.26	4.26	2.03	2.03	I.40	I.40
2.7	I5.88	I5.9I	6.88	6.88	2.54	2.54	I.54	I.54	6.30	6.33	3.63	3.63	I.89	I.89	I.36	I.36
2.8	I7.77	I7.8I	7.44	7.44	2.64	2.64	I.57	I.57	4.77	4.80	2.99	2.99	I.72	I.72	I.30	I.30
2.9	I6.06	I6.I0	6.94	6.95	2.56	2.56	I.55	I.55	3.72	3.73	2.52	2.52	I.58	I.58	I.26	I.26
3.0	I2.55	I2.58	5.86	5.86	2.37	2.37	I.50	I.50	2,95	2.96	2.I4	2.I4	I.46	I.46	I.2I	I.2I

при $v = \frac{\pi}{2}$ розміщені вище порівняно з відповідними кривими для $v = 0$. Зі зменшенням концентрації розчинника n^*_d максимуми функції розподілу падають.

При великих концентраціях розчинника висота другого максимуму значно більша у випадку короткодіючого потенціалу /2/, а в області малих концентрацій диполів висоти максимумів змінюються незначно залежно від вибору короткодіючих потенціалів. Під час використання потенціалу /2/ значення максимумів досягається при $r = 1{,}5$ і $r = 2{,}8$, а для /3/ – при $r = 1{,}3$ і $r = 2{,}5$.

Список літератури: 1. Мейсон Э., Сперлинг Г. Вириальное уравнение состояния. – М.: Мир, 1972. – 280 с. 2. Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Высочанский В.С. Приближение третьего вириального коэффициента для бинарных функций распределения смешанных ионно-дипольных систем. – К., 1980. 20 с. – /Препринт /АН УССР, Ин-т теорет. физики; 80-70 Р/. 3. Юхновский И.Р., Головко М.Ф., Высочанский В.С. Исследование бинарных функций распределения смешанных ионно-дипольных систем, записанных в виде экспоненты от потенциала средней силы. – Укр. физ. журн., 1977, т.22, № 8, с. 1330-1335.

Стаття надійшла до редколегії 20.04.85

УДК 517.944:947

Марія Д.Мартиненко

ЗАДАЧА БЕЗ ПОЧАТКОВИХ УМОВ ДЛЯ ОДНІЄЇ СИСТЕМИ РІВНЯНЬ УЗАГАЛЬНЕНОЇ ТЕРМОМЕХАНІКИ

Розглянемо задачу про визначення обмеженого розв"язку системи рівнянь

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + 2\beta^2 \frac{\partial u}{\partial t} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - a^2 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}, \qquad /1/$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + 2\alpha^2 \frac{\partial v}{\partial t} = \beta^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + f(x,t) \qquad /2/$$

в області $\Pi = \{(x,t) : 0 \leq x \leq \ell,\ -\infty < t \leq T\}$, яке задовольняє такі граничні умови:

$$u\big|_{x=0} = u\big|_{x=\ell} = v\big|_{x=0} = v\big|_{x=\ell} = 0, \qquad /3/$$

де a, b, c, α – сталі; $f(x,t)$ – гладка обмежена в Π функція.