5. *Cremer D., Pople J. A.* // J. Amer. Chem. Soc.— 1975.— **97**.— P. 1354; *Cremer D.* // J. Phys. Chem.— 1990.— **94**.— P. 5502.
6. *Jorgensen W. L., Ibrahim M.* // J. Amer. Chem. Soc.— 1973.— **107**.— P. 2464.
7. *Chandrasekhar J., Jorgensen W. L.* // J. Chem. Phys.— 1982.— **77**.— P. 5073.
8. *Lemberg H. L., Stillinger F. H.* // Ibid.— 1975.— **62**.— P. 1677.
9. Handbook of Chemistry and Physics, edited by Weast, R. C., CRC Press, 1988.
10. *Bopp Ph., Jancso G., Heinzinger K.* // Chem. Phys. Lett.— 1983.— **98**.— P. 129; see also: *Ruff I., Diestler D. J.* // J. Chem. Phys.— 1990.— **93**.— P. 2032.
11. *Rosas R. L., Cooper C., Laane J.* // J. Phys. Chem.— 1990.— **94**.— P. 1830.
12. *Cremer D.* // Isr. J. Chem.— 1983.— **23**.— P. 72.
13. *Kong C. L.* // J. Chem. Phys.— 1973.— **59**.— P. 2464.
14. *Eysler J. M. Prohofsky E. W.* // Spectrochim. acta.— 1974.— **30A**.— P. 2041.
15. *Allen M. P., Tildesley D. J.* Computer Simulation of Liquids // Clarendon Press, Oxford, 1987.
16. *Meier W., Zeihler M. D.* and *Bopp Ph.*, in preparation.
17. *Albayrak C., Zeidler M. D., Kuchler R., Kanert O.* // Ber. Bunsenges phys. Chem.— 1989.— **93**.— P. 1119.

Institut fur Physikalische Chemie
Rheinisch—Westfalische Technische Hochschule
Templergraben 59, D-5100 Aachen
Federal Republic of Germany

Received 15.12.92

УДК 532; 537.226; 541.135

І. А. ПРОЦИКЕВИЧ

АНАЛІТИЧНИЙ РОЗВ'ЯЗОК СЕРЕДНЬОСФЕРИЧНОЇ ЗАДАЧІ ДЛЯ БАГАТОСОРТНОЇ ІОННО-ДИПОЛЬНОЇ МОДЕЛІ

Розглядається багатосортна іонно-дипольна модель з довільними розмірами, валентностями і дипольними моментами частинок. Знайдено загальний розв'язок рівнянь Орнштейна — Церніке в середньосферичному наближенні з використанням факторизаційної техніки, впровадженої Вертхаймом і застосованої до несферичних взаємодій Блюмом.

Наявність густого полярного середовища, яке інтенсивно взаємодіє з іонами, відіграє визначну роль для багатьох властивостей розчинів електролітів. Тому розвиток у рамках статистичної теорії електролітів послідовного іонно-молекулярного підходу, який базується на рівноправному врахуванні всіх частинок розчину, відкриває принципово нові можливості для розкриття природи і кількісного опису явищ іонної сольватації, формування ефективних міжіонних взаємодій у розчинах, утворення іонного порядку та інших ефектів, а також для дослідження характеру їх зміни при зміні концентрації іонів та інших параметрів (температури, густини і полярності розчинника, характеру міжчастинкових взаємодій) [1—6].

Основна проблема в задачі опису і послідовного врахування рідкої молекулярної підсистеми виникає внаслідок наявності орієнтаційних ступенів вільності у молекул. Врахування орієнтаційних залежностей у потенціалі міжмолекулярних взаємодій здійснюється звичайно за допомогою розкладу за узагальненими сферичними функціями. У результаті орієнтаційно залежні функції зображуються в орієнтаційно-інваріантній формі [7—10].

Найпростішою моделлю в рамках іонно-молекулярного підходу є іонно-дипольна, що складається із твердих сфер, які мають або заряд, або дипольний момент. Останнім часом ця модель досліджувалась у рамках гіперланцюжкового наближення, модифікованого рівняння Пуассона — Больцмана, а також середньосферичного наближення. Особливе місце тут займають дослідження в рамках середньосферичного наближення [2, 3, 11—15], яке не лише допускає аналітичний розв'язок для ряду модельних систем, але й приводить до порівняно простих і достатньо коректних результатів при порівнянні з більш точними теоріями, а також результатами комп'ютерного моделювання.

Серед іонно-дипольних моделей найпростішою є трисортна модель твердих сфер однакового розміру, частина з яких має дипольний момент, а інші є одновалентними іонами, одна половина яких заряджена позитивно, а друга — негативно. Аналітичний розв'язок середньосферичної задачі для цієї моделі було отримано незалежно у працях [2, 3]. Проведені численні дослідження показали [16], що вплив короткодіючих взаємодій приводить до осциляційної поведінки екранованих потенціалів, причому осциляції мають різний характер в області великих і малих іонних концентрацій.

Більш загальна іонно-дипольна модель з багатосортною іонною підсистемою і одним сортом диполів у середньосферичному наближенні розглядалась у працях [11—15].

Метою даної статті є розв'язок середньосферичної задачі для найбільш загальної іонно-дипольної моделі, в якій є довільна кількість сортів як іонів, так і диполів. Для цього розглянемо модель, що складається із N сортів заряджених твердих сфер (валентністю Z_a, густиною ρ_a, діаметром σ_a) і M сортів дипольних твердих сфер (дипольним моментом p_s, густиною ρ_s, діаметром σ_s). Для визначеності сорти іонів позначимо індексами a, b, c, d, сорти диполів — s, t, u, v. Індекси x, y, z, w можуть приймати значення всіх сортів — і іонів, і диполів.

З метою коректного врахування нецентрального характеру частинкової взаємодії $U_{xy}(X_{12})$ всі орієнтаційно-залежні функції зобразимо в орієнтаційно-інваріантній формі [8—10]:

$$f_{xy}(X_{12}) = \sum_{mnl} f_{xy}^{mnl}(r_{12})\, \Phi_{00}^{mnl}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_{r_{12}}), \tag{1}$$

де

$$\Phi_{00}^{mnl}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_r) = \{(2m+1)(2n+1)\}^{\frac{1}{2}} \sum_{\mu\nu\lambda} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu & \nu & \lambda \end{pmatrix} \times$$
$$\times D_{0\mu}^{m}(\Omega_1)\, D_{0\nu}^{n}(\Omega_2)\, D_{0\lambda}^{l}(\Omega_r); \tag{2}$$

$$f_{xy}^{mnl}(r_{12}) = (2l+1)\{(2m+1)(2n+1)\}^{\frac{1}{2}} \sum_{\mu\nu\lambda} \begin{pmatrix} m & n & l \\ \mu & \nu & \lambda \end{pmatrix} \times$$
$$\times \int d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_{r_{12}} D_{0\mu}^{*m}(\Omega_1)\, D_{0\nu}^{*n}(\Omega_2)\, D_{0\lambda}^{*l}(\Omega_{r_{12}})\, f_{xy}(X_{12}). \tag{3}$$

Тут використано стандартне позначення для $3j$-символів Вігнера; $D_{0\mu}^{m}(\Omega)$ — узагальнені сферичні функції; Ω_r — орієнтація вектора $\boldsymbol{r}$ у вибраній системі координат; r_{12} — міжчастинкова відстань; $X_{12} \equiv x_1, x_2$; $x_1 \equiv (r_1, \Omega_1)$ — координати частинки «1».

Середньосферичне наближення передбачає розв'язок системи інтегральних рівнянь Орнштейна — Церніке

$$h_{xy}(X_{12}) = c_{xy}(X_{12}) + \sum_{w=1}^{N+M} \rho_w \int dX_3 h_{xw}(X_{13})\, c_{wx}(X_{32}), \tag{4}$$

доповненої умовами замикання для повної $h_{xy}(X_{12}) = g_{xy}(X_{12}) - 1$ і прямої $c_{xy}(X_{12})$ кореляційних функцій:

$$h_{xy}(X_{12}) = -1, \quad r_{12} < \sigma_{xy} = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_y), \tag{5}$$

$$c_{xy}(X_{12}) = -\beta U_{xy}(X_{12}), \quad r_{12} > \sigma_{xy}, \tag{6}$$

де $g_{xy}(X_{12})$ — парна функція розподілу; $U_{xy}(X_{12})$ — парний потенціал електростатичної взаємодії між частинками; $\beta = 1/(k_Б T)$; $k_Б$ — стала Больцмана; T — абсолютна температура.

У термінах коефіцієнтів орієнтаційно-інваріантного розкладу (1) умови замикання (5), (6) запишуться таким чином:

$$h_{xy}^{000}(r) = -1; \quad h_{xy}^{mnl}(r) = 0, \quad \text{якщо } m \text{ або } n \neq 0; \quad r < \sigma_{xy}, \tag{7}$$

$$c_{xy}^{mnl}(r) = -\beta U_{xy}^{mnl} r^{-l-1}, \quad r > \sigma_{xy}, \tag{8}$$

де

$$U_{xy}^{mnl} = (-1)^m \delta_{m+n,l} \left\{ \frac{(2l+1)!}{(2m+1)!\,(2n+1)!} \right\}^{1/2} p_x^m p_y^n; \qquad (9)$$

p_x^m — лінійний мультипольний момент m-го порядку; δ_{ml} — символ Кронекера.

Ввівши функції

$$\tilde{F}_{\lambda,xy}^{mn}(k) = (-1)^{\lambda} 4\pi \sum_l \begin{pmatrix} m & n & l \\ \lambda & -\lambda & 0 \end{pmatrix} i^l \int_0^{\infty} dr r^2 j_l(kr) f_{xy}^{mnl}(r), \qquad (10)$$

де $j_l(kr)$ — сферичні функції Бесселя, систему інтегральних рівнянь Орнштейна — Церніке запишемо у вигляді [15]:

$$\tilde{H}_{\lambda,xy}^{mn}(k) - \tilde{C}_{\lambda,xy}^{mn}(k) = \sum_{w=1}^{M+N} \sum_{l=0}^{1} (-1)^{\lambda} \rho_w \tilde{H}_{\lambda,xw}^{ml}(k) \tilde{C}_{\lambda,wy}^{ln}(k). \qquad (11)$$

Система рівнянь (11) у випадку розглядуваної іонно-дипольної моделі розпадається на дві незалежні підсистеми — при $\lambda = 1$ та $\lambda = 0$.

Система рівнянь (11) при $\lambda = 1$ повністю співпадає з відповідною системою рівнянь для багатосортної дипольної суміші. Розв'язок її наведено у праці [17].

Розглянемо другу незалежну підсистему рівнянь, яку отримаємо, поклавши в (11) $\lambda = 0$:

$$\tilde{H}_{0,xy}^{mn}(k) - \tilde{C}_{0,xy}^{mn}(k) = \sum_{w=1}^{M+N} \sum_{l=0}^{1} \rho_w \tilde{H}_{0,xw}^{ml}(k) \tilde{C}_{0,wy}^{ln}(k). \qquad (12)$$

Надалі в позначеннях будемо опускати індекс «0», який визначає, що $\lambda = 0$.

Для розв'язку рівнянь Орнштейна — Церніке (12) скористаємось бакстерівською методикою факторизації Вінера — Хопфа [18, 19]. Перепишемо рівняння (12) у матричній формі:

$$[I + [\rho^{1/2}] * [\tilde{H}(k)] * [\rho^{1/2}]] * [I -] \rho^{1/2}] * [\tilde{C}(k)] * [\rho^{1/2}]] = I, \qquad (13)$$

де ми використали квадратні дужки для позначення матриць розміром $(N + 2M) \times (N + 2M)$; I — одинична матриця; $[\rho^{1/2}]_{xy} = \delta_{xy}\rho_x^{\frac{1}{2}}$; x, y від I до M приймають значення всіх сортів іонів, від $M + 1$ до $M + N$ — значення всіх сортів диполів і від $M + N + 1$ до $M + 2$ — значення всіх сортів диполів.

Для зручності розв'язку введемо нові функції:

$$J_{xy}^{mn}(r) = 2\pi \sum_l \begin{pmatrix} m & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_r^{\infty} dt t P_l\left(\frac{r}{t}\right) h_{xy}^{mnl}(t), \qquad (14)$$

$$S_{xy}^{mn}(r) = 2\pi \sum_r \begin{pmatrix} m & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_r^{\infty} dt t P_l\left(\frac{r}{t}\right) c_{xy}^{mnl}(t), \qquad (15)$$

за допомогою яких умови замикання середньосферичного наближення запишуться у вигляді

$$J_{xy}^{mn}(r) = \beta_{xy,0}^{mn} + \beta_{xy,2}^{mn} r^2 + \beta_{xy,1}^{mn} r^2, \quad r < \sigma_{xy}, \qquad (16)$$

$$S_{xy}^{mn}(r) = \begin{bmatrix} \left(\alpha_0^2 \frac{Z_x Z_y}{2\mu} e^{-\mu r}\right)_{N+M,N+M} & \left(-\frac{1}{2e} \alpha_0^2 Z_x p_y\right)_{N+M,M} \\ \left(\frac{1}{2e} \alpha_0^2 p_x Z_y\right)_{M,N+M} & (0)_{M,M} \end{bmatrix}, \quad r > \sigma_{xy}, \qquad (17)$$

де

$$\beta_{xy,0}^{mn} = \begin{bmatrix} (J_{xy}^{00})_{N+M,N+M} & (0)_{N+M,M} \\ (0)_{M,N+M} & (\mathcal{T}_{xy}^{11})_{M,M} \end{bmatrix}; \qquad (18)$$

$$\beta^{mn}_{xy,1} = \begin{bmatrix} (0)_{N+M,N+M} & (J^{01}_{xy})_{N+M,M} \\ (J^{10}_{xy})_{M,N+M} & (0)_{M,M} \end{bmatrix}; \tag{19}$$

$$\beta^{mn}_{xy,2} = \begin{bmatrix} (\pi)_{N+M,N+M} & (0)_{N+M,M} \\ (0)_{M,N+M} & (J^{11}_{xy})_{M,M} \end{bmatrix}; \tag{20}$$

$$J^{00}_{xy} = 2\pi \int_0^\infty drrh^{000}_{xy}(r); \tag{21}$$

$$\mathcal{T}^{11}_{xy} = -\frac{2\pi}{3^{1/2}} \left\{ \int_0^\infty drrh^{110}_{xy}(r) + 10^{-1/2} \int_0^\infty drh^{112}_{xy}(r) \right\}; \tag{22}$$

$$J^{10}_{xy} = -J^{01}_{yx} = -\frac{2\pi}{3^{1/2}} \int_0^\infty drh^{101}_{xy}(r); \tag{23}$$

$$J^{11}_{xy} = \frac{6\pi}{30^{1/2}} \int_0^\infty drh^{112}_{xy}(r)\, r^{-1}; \tag{24}$$

$$\alpha_0^2 = 4\pi\beta e^2. \tag{25}$$

Перший індекс у матричних елементах позначає число лінійок підматриці, а другий — число стовпчиків. Для коректного проведення обчислень ми припустили, що кулонівський потенціал замінюється потенціалом $\exp(-\mu r)/r$, а в кінцевих результатах буде здійснено граничний перехід $\mu \to 0$.

Після факторизації рівняння (13) отримаємо два матричних рівняння:

$$1 - [\rho^{1/2}] * [\tilde{C}(k)] * [\rho^{1/2}] = [\tilde{Q}(k)] * [\tilde{Q}(-k)]^T; \tag{26}$$

$$[I + [\rho^{1/2}] * [\tilde{H}(k)] * [\rho^{1/2}] *] [\tilde{Q}(k)] = \{[\tilde{Q}(-k)]^T\}^{-1}, \tag{27}$$

де індексом «T» позначено транспоновану матрицю, а факторизуюча функція Вертхайма — Бакстера має вигляд

$$[\tilde{Q}(k)]^{mn}_{xy} = \delta^{mn}_{xy} - (\rho_x\rho_y)^{1/2} \left\{ \int_{\lambda_{yx}}^{\sigma_{xy}} drq^{mn}_{xy}(r)\, e^{ikr} - A^{mn}_{xy} \int_{\lambda_{yx}}^{\infty} dre^{-\mu r} e^{ikr} \right\}, \tag{28}$$

де

$$\lambda_{yx} = (\sigma_y - \sigma_x)/2; \quad \delta^{mn}_{xy} = \delta_{xy}\delta_{mn}; \tag{29}$$

$$Q^{mn}_{xy}(r) = q^{mn}_{xy}(r) - A^{mn}_{xy} e^{-\mu r}; \qquad Q^{mn}_{xy}(r) = 0 \text{ при } r < \lambda_{yx}; \tag{30}$$

$$q^{mn}_{xy}(r) = 0 \text{ при } r < \lambda_{yx}, \quad r > \sigma_{xy}. \tag{31}$$

Виконавши обернене фур'є-перетворення рівнянь (19), (20), отримаємо

$$S^{mn}_{xy}(r) = -Q^{mn}_{xy}(r)\,\theta(r - \lambda_{yx}) - Q^{nm}_{yx}(-r)\,\theta(-r - \lambda_{xy}) + \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w \times$$
$$\times \left\{ A^{ml}_{xw} A^{nl}_{yw} \frac{\exp(-\mu r)}{2\mu} + \int_{\{\lambda_{wx};\lambda_{wy}+r\}}^{\{\sigma_{xw};\sigma_{yw}+r\}} dtq^{ml}_{xw}(t)\, q^{nl}_{yw}(t - r) - \right.$$
$$\left. - A^{nl}_{yw} \int_{\{\lambda_{wx};\lambda_{wy}+r\}}^{\sigma_{xw}} dtq^{ml}_{xw}(t) - A^{ml}_{xw} \int_{\{\lambda_{wy};\lambda_{wx}-r\}}^{\sigma_{yw}} dtq^{nl}_{yw}(t) \right\}, \tag{32}$$

$$J^{mn}_{xy}(r) = Q^{mn}_{xy}(r) + \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w \left\{ \int_{\lambda_{yw}}^{r} dtJ^{ml}_{xw}(r - t)\, Q^{ln}_{wy}(t) + \right.$$
$$\left. + \int_r^\infty dtJ^{lm}_{wx}(t - r)\, Q^{ln}_{wy}(t) \right\}, \tag{33}$$

де в нижній межі інтегрування береться максимальне з чисел у фігурних дужках, а у верхній — мінімальне; $\theta(r)$ — функція Хевісайда.

З аналізу рівняння (32) в області $r > \sigma_{xy}$, враховуючи граничні умови (17), отримаємо

$$4\pi\beta e^2 Z_x Z_y = \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w A_{xw}^{ml} A_{yw}^{nl}, \quad (34)$$

$$\frac{4\pi}{3^{1/2}} \beta e Z_x p_s = A_{xs}^{01} - \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w A_{xw}^{01} K_{sw}^{1l,1}, \quad (35)$$

де

$$K_{xy}^{mn,p} = \int_{\lambda_{yx}}^{\sigma_{xy}} dr r^p q_{xy}^{mn}(r). \quad (36)$$

З рівняння (34) випливає

$$A_{xy}^{mn} = Z_x a_y^n. \quad (37)$$

З рівняння (33), беручи до уваги умови замикання (16), маємо, що $q_{xy}^{mn}(r)$ повинна бути поліномом другого степеня. Запишемо його у вигляді, що забезпечує неперервність факторизуючої функції Вертхайма — Бакстера у точці $r = \sigma_{xy}$:

$$q_{xy}^{mn}(r) = b_{xy}^{mn}(r - \sigma_{xy}) + \frac{1}{2} d_{xy}^{mn}(r - \sigma_{xy})(r - \lambda_{yx}). \quad (38)$$

Коефіцієнти a_y^n у виразі (37) визначаються з умови, що прямі кореляційні функції $C_{xx}^{mm}(r)$ у точці $r = 0$ є скінченні. Для цього продиференціюємо рівняння (32), попередньо поклавши в ньому $x = y$. Тоді в точці $r = 0$ маємо

$$\sigma_x d_{xx}^{mn} + \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w (\sigma_x b_{xw}^{ml} + Z_x a_w^l)^2 = 0. \quad (39)$$

Для обчислення коефіцієнтів короткодіючої частини факторизуючої функції Вертхайма — Бакстера розглянемо рівняння (33) в області $r < \sigma_{xy}$. Враховуючи граничні умови (16), похідні від рівняння (33) запишемо у вигляді

$$\begin{aligned}\beta_{xy,1}^{mn} + 2r\beta_{xy,2}^{mn} = d_{xy}^{mn}\left(r - \frac{1}{2}\sigma_y\right) + b_{xy}^{mn} + \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w \times \\ \times \{(\beta_{xw,1}^{ml} + 2r\beta_{xw,2}^{ml}) K_{wy}^{ln,0} - 2\beta_{xw,2}^{ml} K_{wy}^{ln,1} - J_{xw}^{ml}(r - \lambda_{yw}) A_{wy}^{ln}\},\end{aligned} \quad (40)$$

$$2\beta_{xy,2}^{mn} = d_{xy}^{mn} + \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w \{2\beta_{xw,2}^{ml} K_{wy}^{ln,0} - (\beta_{xw,1}^{ml} + 2(r - \lambda_{yw})\beta_{xw,2}^{ml}) A_{wy}^{ln}\}. \quad (41)$$

Оскільки

$$\sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w \beta_{xw,2}^{ml} A_{wy}^{ln} = 0, \quad (42)$$

третя похідна перетворює обидві сторони рівняння (33) в нуль. У рівності (42) використано (37), а також враховано, що система є в цілому електронейтральною, тобто

$$\sum_{w=1}^{N+M} \rho_w Z_w = 0. \quad (43)$$

Запишемо рівняння (40), (41) у точці $r = \frac{1}{2}\sigma_y$ у матричній формі:

$$[\beta_1] * [I - [\rho] * [K^0]] + [\beta_2] * [\sigma] = [b] - \frac{1}{2} [\beta_2] * [\xi_3] * [b] - [\beta_0] * [\rho] [A], \quad (44)$$

$$2[\beta_2] * [I - [\rho] * [K^0]] = [d] - [\beta_1] * [\rho] * [A] - [\beta_2] * [\xi_1] * [A], \quad (45)$$

де

$$[\rho]_{xy} = \rho_x \delta_{xy}; \quad [\sigma^P]_{xy} = (\sigma_x)^P \delta_{xy}; \quad [\xi_P]_{xy} = \rho_x (\sigma_x)^P \delta_{xy}.$$

Враховуючи значення $K_{xy}^{mn,0}$, отримане після підстановки (38) у (36)

$$[K^0] = -\frac{1}{2}[\sigma^2] * [b] - \frac{1}{12}[\sigma^3] * [d], \tag{46}$$

з рівняння (45) знайдемо

$$I - [\rho] * [K^0] = [W_1]^{-1} + \frac{1}{2}[W_1]^{-1} * [\xi_2] * [b] + \frac{1}{12}[W_1]^{-1} * [\xi_3] \times$$
$$\times [\beta_1] * [\rho] * [A] + \frac{1}{12}[W_1]^{-1} * [\xi_3] * [\beta_2] * [\xi_1] * [A], \tag{47}$$

де

$$[W_1] = I - \frac{1}{6}[\xi_3] * [\beta_2]. \tag{48}$$

Підставивши вираз (47) у рівність (44), отримаємо вираз для одного з коефіцієнтів короткодіючої частини факторизуючої функції Вертхайма — Бакстера:

$$I + \frac{1}{2}[\xi_2] * [b] = [I - W_3]^{-1} + \frac{1}{2}[I - W_3]^{-1} * [\xi_2] * [W_2]^{-1} * [\beta_2] *$$
$$* [\sigma] + \frac{1}{2}[I - W_3]^{-1} * [\xi_2] * [W_2]^{-1} * [L] * [a] + \frac{1}{12}[W_3^{-1} - 1]^{-1} *$$
$$* [\xi_3] * [\beta_2] * [\xi_1] * [A] + \frac{1}{12}[W_3^{-1} - 1]^{-1} * [\xi_3] * [\beta_1] * [\rho] * [A], \tag{49}$$

де

$$[W_2] = I - \frac{1}{6}[\beta_2] * [\xi_3]; \tag{50}$$

$$[W_3] = \frac{1}{2}[\xi_2] * [W_2]^{-1} * [\beta_1] * [W_1]^{-1}; \tag{51}$$

$$[a]_{xy} = a_y^n \delta_{xy} \delta_{mn}; \tag{52}$$

$$[L]_{xy} = \begin{bmatrix} (L_x^0)_{N+M,N+2M} \\ (0)_{M,N+2M} \end{bmatrix}; \tag{53}$$

$$L_x^0 = \sum_{w=1}^{N+M} \rho_w z_w J_{xw}^{00}. \tag{54}$$

Другий коефіцієнт функції $q_y^{xmn}(r)$ знайдемо, підставивши (46) у рівність (45) і врахувавши (49). Після відповідних перетворень отримаємо

$$[d] = 2[W_2]^{-1} * [\beta_2] * [I - W_3]^{-1} + [W_2]^{-1} * [\beta_2] * [I - W_3]^{-1} * [\xi_2] *$$
$$* [W_2]^{-1} * [\beta_2] * [\sigma] + [W_2]^{-1} * [\beta_2] * [I - W_3]^{-1} * [\xi_2] * [W_2]^{-1} *$$
$$* [L] * [a] + \frac{1}{6}[W_2]^{-1} * [\beta_2] * [W_3^{-1} - I]^{-1} * [\xi_3] * [\beta_2] * [\xi_1] * [A] +$$
$$+ \frac{1}{6}[W_2]^{-1} * [\beta_2] * [W_3^{-1} - 1]^{-1} * [\xi_3] * [\beta_1] * [\rho] * [A] + [W_2]^{-1} * [\beta_2] * [\xi_1] *$$
$$* [A] + [W_2]^{-1} * [\beta_1] * [\rho] * [A]. \tag{55}$$

Таким чином, ми одержали вирази (37), (39), (49) і (55) для усіх коефіцієнтів факторизуючої функції Вертхайма — Бакстера $Q_{xy}^{mn}(r)$. Вони виражаються через параметри іонно-іонної взаємодії L_y^0, іонно-дипольної взаємодії J_{sy}^{10} та диполь-дипольної взаємодії j_{st}^{11}.

Додаткова умова симетричності, яка випливає з факторизації

$$Q_{xy}^{mn}(\lambda_{yx}) = Q_{yx}^{nm}(\lambda_{xy}), \tag{56}$$

дає можливість записати два рівняння для обчислення параметрів L_y та J^{10}_{sy}. Одне з них знайдемо, поклавши $m = n = 0$ та підставивши значення факторизуючої функції Вертхайма — Бакстера:

$$\sigma_x b^{00}_{xy} - Z_x a^0_y = \sigma_y b^{00}_{yx} - Z_y a^0_x. \tag{57}$$

Домножимо (57) на $\rho_y L^0_y$ та просумуємо за індексом «y» від 1 до $N + M$, врахувавши (49):

$$2\Gamma Z_x = a^0_x \sum_{y=1}^{N+M} \rho_y Z_y L^0_y + \sigma_x \sum_{y=1}^{N+M} \rho_y L^0_y b^{00}_{xy} - \sum_{y=1}^{N+M} \frac{L^0_y}{\sigma_y} \Big[2\,[W_3] * [I - W_3]^{-1} +$$
$$+ [I - W_3]^{-1} * [\xi_2] * [W_2]^{-1} * [\beta_2] * [\sigma] + [I - W_3]^{-1} * [\xi_2] * [W_2]^{-1} *$$
$$* [L] * [a] + \frac{1}{6} [W_3^{-1} - I]^{-1} * [\xi_3] * [\beta_2] * [\xi_1] * [A] \Big]_{yx} -$$
$$- \frac{1}{6} a^0_x \sum_{y=1}^{N+M} \frac{L_y}{\sigma_y} \sum_{w=N+M}^{N+2M} [W_3^{-1} - I]^{-1}_{yw} \rho_w \sigma^3_w \Gamma^1_w. \tag{58}$$

У рівнянні (58) введено два нових параметри іонно-іонної та іонно-дипольної взаємодії:

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum_{y=1}^{N+M} \rho_y a^0_y L^0_y, \tag{59}$$

$$\Gamma^1_s = \sum_{y=1}^{N+M} \rho_y Z_y J^{10}_{sy}. \tag{60}$$

Поклавши в рівнянні (56) $m = 0$, $n = 1$, отримаємо друге рівняння:

$$\sigma_x b^{01}_{xs} - Z_x a^1_s = \sigma_s b^{10}_{sx}. \tag{61}$$

Для замикання математичної проблеми розв'язку середньосферичної задачі необхідно знайдену систему рівнянь доповнити ще трьома рівняннями, що зв'язують Γ, Γ^1_s, J^{11}_{st} з параметрами іонно-іонної, іонно-дипольної і диполь-дипольної взаємодії:

$$\alpha^2_0 = 4\pi\beta e^2; \quad \alpha^2_{s,1} = \alpha_0 \alpha_{ss,2}; \quad \alpha^2_{st,2} = 4/3\pi\beta p_s p_t. \tag{62}$$

Двоє з цих рівнянь випливають з рівнянь (34), (35):

$$\alpha^2_0 = \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w (a^l_w)^2; \tag{63}$$

$$\alpha^2_{s,1} = a^1_s - \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} \rho_w a^1_w \frac{1}{4} \left(\left(\frac{1}{3} \sigma^3_s - \sigma^2_s \sigma_w \right) b^{1l}_{sw} - \frac{1}{6} \sigma^3_s \sigma_w d^{1l}_{sw} \right). \tag{64}$$

Третє рівняння для J^{11}_{st} отримаємо з аналізу граничної умови на функцію $c^{112}_{st}(r)$ при $r > \sigma_{st}$. Аналогічно, як і в випадку багатосортної дипольної моделі [17], маємо

$$(\rho_s \rho_t)^{1/2} \alpha^2_{st,2} = -\delta_{st} + \sum_{w=1}^{N+M} \sum_{l=0}^{1} (\{\delta_{sw} - (\rho_s \rho_w)^{1/2} K^{1l,0}_{sw}\} \{\delta_{tw} - (\rho_t \rho_w)^{1/2} K^{1l,0}_{tw}\}) -$$
$$- (\rho_s \rho_t)^{1/2} \tilde{C}^{1l}_{st,1} \quad (k = 0), \tag{65}$$

де елементи матриці $[K^0]$ визначаються згідно з (47), а функція $\tilde{C}^{1l}_{st,1}$ ($k = 0$) дана у праці [17].

Таким чином, ми отримали замкнену систему нелінійних рівнянь (39), (49), (55), (58), (61), (63) — (65) для знаходження коефіцієнтів факторизуючої функції Вертхайма — Бакстера b^{mn}_{xy}, d^{mn}_{xy}, a^m_x та параметрів взаємодії іонно-дипольної моделі L^0_x, J^{10}_{sx}, Γ, Γ^1_s, J^{11}_{st}. Для розв'язку цієї системи рівнянь використовуються чисельні методи (наприклад, метод Ньютона — Рафсона). У цих методах є важливим вибір початкових значень. Для вибору нульового наближення зручно скористатись значеннями параметрів взаємодії для іонно-дипольної моделі з багатосортною іонною підсистемою та одним сортом диполів [20].

Факторизуюча функція Вертхайма — Бакстера і параметри взаємодії повністю визначають структурні і термодинамічні властивості моделі. Зокрема, для розрахунку парної функції розподілу можна скористатись методом, наведеним у [21].

1. *Юхновский И. Р., Головко М. Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем.— Киев : Наук. думка, 1980.— 372 с.
2. *Головко М. Ф.* Статистическая теория смешанных ионно-молекулярных систем: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / АН УССР.— Ин-т теорет. физики.— Киев, 1980.— 360 с.
3. *Vericat F., Blum L.* Mean spherical model for hard ions and dipoles: Thermodynamics and correlation functions / J. Statist. Phys.— 1980.— **22**, N 5.— P. 593—604.
4. *Golovko M. F., Yukhnovsky I. R.* Approaches to the many-body theory of dense ion-dipole plasma. Application to ionic solvation // The Chem. Phys. of Solvation. Vol. 1.— Amsterdam : Elsevier, 1985.— P. 207—252.
5. *Blum L., Vericat F.* Molecular description of ionic solvation and ion-ion interaction in dipolar solvents // The Chem. Physics of Solvation. Vol. 1.— Amsterdam : Elsevier, 1985.— P. 143—205.
6. *Heinzinger K.* Computer simulation of aqueous electrolyte solutions // Phys. B.— 1985.— **131**, N 1—3.— P. 196—216.
7. *Gray C. G., Gubbins K. E.* Theory of molecular fluids. V. 1: Fundamentals.— Oxford: Clarendon Press, 1984.— 626 p.
8. *Blum L., Toruella A. J.* Invariant expansion for two-body correlations: thermodynamics functions, scattering, and Ornstein — Zernike equation // J. Chem. Phys.— 1972.— **56**, N 6.— P. 303—310.
9. *Blum L.* Invariant expansion 2. The Ornstein — Zernike equation for nonspherical molecules and an extended solution to the mean spherical model // Ibid.— **57**, N 5.— P. 1862—1869.
10. *Blum L.* Invariant expansion 3. The general solution of the mean spherical model for neutral speres with electrostatic interaction // Ibid.— 1973.— **58**, N 8.— P. 3295—3303.
11. *Blum L.* Solution of the mean spherical approximation for hard ions and dipoles of arbitrary size // J. Statist. Phys.— 1978.— **18**, N 5.— P. 451—474.
12. *Blum L., Wei D. Q.* Analytic solution of the mean spherical approximation for an arbitrary mixture of ions in a dipoolar solvent // J. Chem. Phys.— 1987.— **87**, N 1.— P. 555—565.
13. *Wei D., Blum L.* The mean spherical approximation for an arbitrary mixture of ions in a dipolar solvent: Approximate solution, pair correlation functions, and thermodynamics // Ibid.— N 5.— P. 2999—3007.
14. *Golovko M. F., Protsykevich I. A.* Pair correlation functions for the asymmetric ion-dipole model in the mean spherical approximation // Chem. Phys. Lett.— 1987.— **142**, N 6.— P. 463—469.
15. *Golovko M. F., Protsykevich I. A.* Analytic solution of the mean spherical approximation for ion-dipole model in a neutralizing background // J. Statist. Phys.— 1989.— **54**, N 3/4. — P. 707—733.
16. *Головко М. Ф., Пизио О. А., Трохимчук А. Д.* Экранированные потенциалы и бинарные функции распределения упрощенной ионно-дипольной модели.— Киев, 1985.— 24 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-85-62Р).
17. *Cummings P. T., Blum L.* Dielectric constant of dipolar hard sphere mixtures // J. Chem. Phys.— 1986.— **85**, N 11.— P. 6658—6667.
18. *Baxter R. J.* Ornstein—Zernike relation for a disordered fluid // Austral. J. Phys.—1968.— **21**, N 5.— P. 563—569.
19. *Baxter R. J.* Ornstein — Zernike relation and Percus — Yevick approximation for fluid mixtures // J. Chem. Phys.— 1970.— N 9.— P. 8190—8211.
20. *Процыкевич И. А.* Учет несимметричных эффектов в статистической теории равновесных свойств плотных ионных и ионно-молекулярных систем: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / АН УССР. Ин-т теорет. физики.— Киев, 1989.— 17 с.
21. *Процыкевич И. А.* К расчету парных функций распределения в среднесферическом приближении // Расплавы.— 1989.— **3**, вып. 3.— С. 109—111.

Інститут фізики конденсованих систем, Львів

Одержано 15.12.92