Висновки

Запропонований нами метод розв'язку інтегрального рівняння для екранованих потенціалів двофазних іонно-молекулярних систем з плоскою межею поділу фаз дозволяє розглядати системи частинок із складною електростатичною структурою. Врахування квадрупольних взаємодій в екрануванні показує, що в кожній фазі системи є два характерних радіуси екранування: один відповідає за іонне екранування $\varkappa_{\pm,1}^{-1}$, а інший — за квадрупольне $\varkappa_{\pm,2}^{-1}$ (2.14). Це приводить до значно складнішої залежності екранованих потенціалів від координат взаємодіючих частинок, ніж у випадку іонно-дипольної двофазної системи.

Дослідження асимптотики внеску електростатичних взаємодій в двочастинкові кореляції показує, що на великих відстанях паралельно межі поділу фаз вони спадають за степеневим законом s_{12}^{-3}, коли іони відсутні в одній з фаз, і за експонентним законом, коли іони присутні в обох фазах. Тобто у першому випадку екранована взаємодія двох іонів на великих відстанях подібна до взаємодії двох диполів, утворених з цих іонів і їх власних відображень.

1. *Юхновский И. Р., Головко М. Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем.— Киев : Наук. думка, 1980.— 372 с.
2. *Юхновский И. Р., Совьяк Е. Н.* Свободная энергия и функции распределения пространственно-ограниченной ионно-молекулярной системы // Физика многочастичных систем.— Киев : Наук. думка, 1983.— Вып. 3.— С. 3—18.
3. *Курыляк И. И., Юхновский И. Р.* Метод коллективных переменных в равновесной статистической теории ограниченных систем заряженных частиц // ТМФ.— 1982.— **52**, № 1.— С. 114—126.
4. *Загородний А. Г., Усенко А. С., Якименко И. П.* Уравнения Балеску—Леннарда для полуограниченной плазмы.— Киев.— 1982.— 40 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-82-75Р).
5. *Nichols A. L., Pratt L. R.* // J. Chem. Phys.— 1982.— **76**, N 1.— P. 3782—3791.
6. *Ребенко А. Л.* Функции распределения ограниченных ион-дипольных систем.— Киев.— 1981.— 17 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-81-118Р).
7. *Юхновский И. Р., Головко М. Ф., Совьяк Е. Н.* Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. Общая методика решения.— Киев.— 1982.— 18 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-82-159Р).
8. *Совьяк Е. Н.* Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. Учет квадрупольных взаимодействий.— Киев.— 1983.— 20 с.— (Препр./ АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-83-5Р).
9. *Гахов Ф. Д., Черский Ю. И.* Уравнения типа свертки.— М. : Наука, 1978.— 295 с.
10. *Юхновский И. Р., Головко М. Ф.* Статистическая теория равновесных систем частиц сложной электростатической структуры. Потенциал экранирования // УФЖ.— 1969.— **14**, № 7.— С. 1119—1129.
11. *Совьяк Е. Н.* Экранированные потенциалы пространственно неоднородных ионно-молекулярных систем. Численные и аналитические исследования.— Киев.— 1984.— 29 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-84-146Р).
12. *Jancovici B.* Classical Coulomb systems near a plane wall. // J. Stat. Phys.— 1982.— **28**, N 1.— P. 43—65.
13. *Nichols A. L. III., Pratt L. P.* Slow decay of ion correlations parallel to an electrolyte solution surface. // J. Chem. Phys.— 1982.— **77**, N 15.— P. 1070—1072.

Інститут фізики конденсованих систем
АН України, Львів

Одержано 15.12.92

УДК 537.311.32:532:541.135.1

М. В. ТОКАРЧУК, І. П. ОМЕЛЯН, Р. І. ЖЕЛЕМ

ДО СТАТИСТИЧНОЇ ТЕОРІЇ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕНОСУ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ КРІЗЬ МЕМБРАННІ СТРУКТУРИ. КОЕФІЦІЄНТИ ДИФУЗІЇ

У статті проводиться аналіз системи рівнянь дифузії іонів і молекул при зворотному осмосі у системі вихідний розчин електроліту — мембрана — фільтрат та наближений розрахунок узагальнених коефіцієнтів дифузії іонів і молекул через рівноважні функції розподілу в різних фазах.

1. Вступ

У праці [1] на основі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [2, 3] було запропоновано статистичний опис процесів дифузії іонів і молекул розчину електроліту через мембрану при зворотному осмосі. У результаті була отримана зв'язана система неоднорідних рівнянь переносу, що описують дифузії іонів і молекул для системи вихідний розчин — мембрана — фільтрат при рівноправному врахуванні взаємодії частинок розчину і мембрани під дією зовнішнього тиску.

Метою даної праці є аналіз системи рівнянь дифузії іонів і молекул при зворотному осмосі у системі вихідний розчин електроліту — мембрана — фільтрат та наближений розрахунок (в гауссовому наближенні) узагальнених коефіцієнтів дифузії для іонів і молекул.

2. Неоднорідні рівняння дифузії іонів і молекул для системи вихідний розчин — мембрана— фільтрат

Будемо розглядати трифазну систему вихідний розчин електроліту — мембрана — фільтрат, в якій вихідний розчин знаходиться під зовнішнім тиском P у перпендикулярному напрямку до мембрани. Вихідний розчин являє собою систему додатно і від'ємно заряджених частинок (іонів) і молекул розчинника сорту t з дипольним моментом m_t і займає об'єм V_1. Мембранна фаза розглядається як складний розчин, що складається із збідненого розчиненими речовинами вихідного розчину і мембранного «компонента», який будемо моделювати сукупністю молекул сорту s з дипольним моментом m_s і займає об'єм V_2, причому $|m_s| \ll |m_t|$. Фільтрат являє собою збіднений розчиненими речовинами вихідний розчин і займає об'єм V_3. Таким чином, повний об'єм, що займає система, дорівнює $V = V_1 + V_2 + V_3$. Будемо розглядати систему в такому стані, коли середня концентрація молекул розчинника c_t^1 в об'ємі V_1 вихідного розчину менша, ніж в об'ємі V_2 мембранного компонента, а в V_2 — менша, ніж у об'ємі V_3 — фільтрату: $c_t^1 < c_t^2 < c_t^3$. Якщо систему в такому стані залишити саму (без дії зовнішніх сил), то в ній будуть вирівнюватись концентрації шляхом дифузії (вимушеної) за рахунок різниці осмотичних тисків розчинника по обидві сторони мембрани — прямий осмос. Для зупинки процесу прямого осмосу в такій системі необхідно прикласти до об'єму V_1 вихідного розчину зовнішній тиск P у перпендикулярному напрямку до мембрани, що рівний різниці осмотичних тисків

$$P - \sum_{\alpha} (\Pi_3^{\alpha} - \Pi_1^{\alpha}) = 0 \tag{2.1}$$

— умові рівноважного стану системи; Π_l^{α} — макроскопічний осмотичний тиск компоненти α у фазі l.

Якщо порушити умову (2.1), прикладаючи зовнішній тиск ΔP,

$$\Delta P - \lim_{t\to\infty} \sum_{\alpha} (\Pi_3^{\alpha}(t) - \Pi_1^{\alpha}(t)) > 0,$$

$$\Delta P + \lim_{t\to\infty} \sum_{\alpha} \Pi_1^{\alpha}(t) > \lim_{t\to\infty} \sum_{\alpha} \Pi_3^{\alpha}(t), \tag{2.2}$$

так, щоб відбувався процес дифузії молекул розчинника у протилежному до процесу прямого осмосу напрямку (з об'єму V_1 через мембрану в об'єм V_3) — процес зворотного осмосу, то будемо мати процес переносу молекул розчинника через мембрану в область з меншою концентрацією розчинених речовин (іонів). Система неоднорідних рівнянь переносу, що описує такий дифузійний процес у системі вихідний розчин — мембрана — фільтрат при зворотному осмосі, отримана у праці [1] і має такий вигляд.

1. Область вихідного розчину, об'єм $V_1\,(x_1,\ y_1,\ z_1),\ z_1 = 0 \div \infty$

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\delta n_1^\alpha(\boldsymbol{r}_1;\ t) = -\sum_\beta \int_{V_1} d\boldsymbol{r}_1' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \nabla_{\boldsymbol{r}_1} \mathscr{D}_{11}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_1';\ t,\ t')\, \nabla_{\boldsymbol{r}_1'} \delta n_1^\beta(\boldsymbol{r}_1';\ t')\,dt' -$$

$$-\sum_\beta \int_{V_2} d\boldsymbol{r}_2' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \nabla_{\boldsymbol{r}_1} \mathscr{D}_{12}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2';\ t,\ t')\, \nabla_{\boldsymbol{r}_2'} \delta n_2^\beta(\boldsymbol{r}_2';\ t')\,dt', \qquad (2.3)$$

де $\mathscr{D}_{11}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_1';\ t,\ t')$ — узагальнені коефіцієнти дифузії іонів і молекул, що описують процеси переносу в об'ємі V_1; $\mathscr{D}_{12}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2';\ t,\ t')$ описують процеси дифузії іонів і молекул з об'єму V_1 в об'єм V_2 (міжфазна область).

2. Область мембрани, об'єм $V_2,\ z_2 = 0 \div -h$ (h — товщина мембрани):

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\delta n_2^\alpha(\boldsymbol{r}_2;\ t) = -\sum_\beta \int_{V_1} d\boldsymbol{r}_1' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \nabla_{\boldsymbol{r}_2} \mathscr{D}_{21}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_1';\ t,\ t')\, \nabla_{\boldsymbol{r}_1'} \delta n_1^\beta(\boldsymbol{r}_1';\ t')\,dt' -$$

$$-\sum_\beta \int_{V_2} d\boldsymbol{r}_2' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \nabla_{\boldsymbol{r}_2} \mathscr{D}_{22}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_2';\ t,\ t')\, \nabla_{\boldsymbol{r}_2'} \delta n_2^\beta(\boldsymbol{r}_2';\ t')\,dt' -$$

$$-\sum_\beta \int_{V_3} d\boldsymbol{r}_3' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \nabla_{\boldsymbol{r}_2} \mathscr{D}_{23}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3';\ t,\ t')\, \nabla_{\boldsymbol{r}_3'} \delta n_3^\beta(\boldsymbol{r}_3';\ t')\,dt'. \qquad (2.4)$$

Кореляційні функції $\mathscr{D}_{22}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_2';\ t,\ t')$ описують дифузію молекул і іонів розчину в мембрані, а $\mathscr{D}_{23}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3';\ t,\ t')$ — дифузію іонів і молекул з мембранної області в область фільтрату V_3.

3. Область фільтрату, об'єм $V_3,\ z_3 = -h \div -\infty$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\,\delta n_3^\alpha(\boldsymbol{r}_3;\ t) = -\sum_\beta \int_{V_2} d\boldsymbol{r}_2' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \nabla_{\boldsymbol{r}_3} \mathscr{D}_{32}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_2';\ t,\ t')\, \nabla_{\boldsymbol{r}_2'} \delta n_2^\beta(\boldsymbol{r}_2';\ t')\,dt' -$$

$$-\sum_\beta \int_{V_3} d\boldsymbol{r}_3' \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \nabla_{\boldsymbol{r}_3} \mathscr{D}_{33}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_3';\ t,\ t')\, \nabla_{\boldsymbol{r}_3'} \delta n_3^\beta(\boldsymbol{r}_3';\ t')\,dt', \qquad (2.5)$$

де $\nabla_{\boldsymbol{r}_l} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_l}$; функція $\mathscr{D}_{33}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_3';\ t,\ t')$ описує дифузію молекул і іонів розчину електроліту в області фільтрату. У системі рівнянь переносу (2.3) — (2.5) є такі означення [1]:

$$\delta n_l^\alpha(\boldsymbol{r};\ t) = \langle \delta \hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}) \rangle^t, \qquad (2.6а)$$

$$\delta \hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}) = \hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}) - \langle \hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}) \rangle_0, \qquad (2.6б)$$

$$\hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}) = \sum_{j=1}^{N_\alpha} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j), \qquad (2.7)$$

— мікроскопічна густина числа частинок сорту α у фазі l;

$$\langle \ldots \rangle^t = \int (dx)^N \ldots \rho(x^N;\ t), \qquad (2.8а)$$

$$\langle \ldots \rangle_0 = \int (dx)^N \ldots \rho_0(x^N;\ \Delta P), \qquad (2.8б)$$

де $\rho(x^N;\ t)$ — повна нерівноважна функція розподілу іонів і молекул мембрани [1]; $\rho_0(x^N;\ \Delta P)$ — рівноважна функція розподілу при постійному зовнішньому тиску ΔP (2.2), яку на відміну від праці [1] позначимо так:

$$\rho_0(x^N;\ \Delta P) = \Xi^{-1}(\Delta P) \exp\Big\{ -\beta\,(H - \Delta P V_1 -$$

$$- \sum_\alpha \sum_{l=1}^{3} \int_{V_l} d\boldsymbol{r}_l \mu_\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)) \Big\}, \qquad (2.9)$$

де

$$\Xi(\Delta P) = \int (dx)^N \exp\left\{-\beta\left(H - \Delta P V_1 - \sum_{\alpha}\sum_{l=1}^{3}\int_{V_l} d\boldsymbol{r}_l \mu_\alpha(\boldsymbol{r}_l)\,\hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\right)\right\} \quad (2.10)$$

— велика статистична сума при зовнішньому тиску ΔP, в якій неоднорідність системи вихідний розчин електроліту — мембрана — фільтрат враховується доданком $-\sum_{\alpha}\sum_{l=1}^{3}\int_{V_l} d\boldsymbol{r}_l \mu_\alpha(\boldsymbol{r}_l)\,\hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)$; H — гамільтоніан системи [1]. Слід зауважити, що в системі рівнянь дифузії іонів і молекул (2.3) — (2.5) не враховані процеси переносу, пов'язані з обертовими степенями вільності молекул, однак вони будуть враховані через статистичні функції розподілу іонів і молекул при розрахунках узагальнених коефіцієнтів дифузії при тиску ΔP:

$$\mathscr{D}_{lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f'; t, t') = \sum_{\xi=1}^{3}\sum_{\gamma}\int_{V_\xi} d\boldsymbol{r}_\xi'' \langle (1-\hat{\mathscr{P}}_0)\,\hat{\boldsymbol{j}}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\,\hat{T}_0(t, t')\,(1-\hat{\mathscr{P}}_0)\,\hat{\boldsymbol{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 \times$$

$$\times\, (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'))_{\alpha\beta}^{\xi f}, \quad (2.11)$$

де

$$\hat{\boldsymbol{j}}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l) = \sum_{j=1}^{N_\alpha}\frac{\boldsymbol{p}_j}{m_\alpha}\,\delta(\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}) \quad (2.12)$$

— густина потоку частинок сорту α у фазі l; $\boldsymbol{p}_j$ — імпульс j-ї частинки; m_α — маса частинки сорту α;

$$\hat{T}_0(t, t') = \exp\{(1-\hat{\mathscr{P}}_0)(t'-t)\, i\hat{L}_N\} \quad (2.13)$$

— оператор еволюції в часі з врахуванням проектування; $\hat{\mathscr{P}}_0$ — проекційний оператор Морі, що діє на динамічні змінні:

$$\hat{\mathscr{P}}_0 A = \langle A\rangle_0 + \sum_{\alpha,\beta}\sum_{l,f}\int_{V_l} d\boldsymbol{r}_l \int_{V_f} d\boldsymbol{r}_f' \langle A\hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\rangle_0\,(\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'))_{\alpha\beta}^{lf}\,\hat{n}_f^\beta(\boldsymbol{r}_f'); \quad (2.14)$$

$(\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'))_{\alpha\beta}^{lf}$ — елементи матриці $\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$, оберненої $\tilde{F}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$, яка складається з елементів $F_{\alpha\beta}^{lf}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$:

$$F_{\alpha\beta}^{lf}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \langle \hat{n}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\,\hat{n}_f^\beta(\boldsymbol{r}_f')\rangle_0 \quad (2.15)$$

— рівноважні структурні функції іонів і молекул в різних фазах при зовнішньому тиску ΔP згідно з структурою великого канонічного розподілу (2.9); $i\hat{L}_N$ — оператор Ліувілля, який має таку структуру:

$$i\hat{L}_N = \sum_{\alpha,j=1}^{N_\alpha}\frac{\boldsymbol{p}_j}{m_\alpha}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_j} - \sum_{\alpha,\beta}\sum_{j,k=1}^{N_\alpha N_\beta}\left\{\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_j}\overline{\Phi}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k)\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_j} + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_k}\overline{\Phi}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k)\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_k}\right\} - \sum_{\alpha}\sum_{j=1}^{N_\alpha}\sum_{s}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_j}\overline{\Phi}_{\alpha s}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_s)\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_j}, \quad (2.16)$$

де

$$\overline{\Phi}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k) = \Phi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k) + \varphi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k); \quad (2.17)$$

$\Phi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k)$ — далекодіюча частина потенціальної енергії міжчастинкової взаємодії, яка у випадку іонно-дипольної моделі розчину електроліту може бути записана у вигляді

$$\Phi_{\alpha\beta}(r_j, r_k) = \hat{Q}_\alpha(\nabla_j)\,\hat{Q}_\beta(\nabla_k) = \frac{1}{|\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k|},$$

$$Q_\alpha(\nabla_j) = \begin{cases} Z_\alpha e, & \alpha = a, b, \\ \boldsymbol{m}_\alpha \times \nabla_j, & \alpha = s, t, \end{cases} \quad (2.18)$$

$Z_\alpha e$ — величина заряду іона сорту α; $\varphi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k)$ — короткодіюча частина потенціальної енергії міжчастинкової взаємодії, яка може бути змодельована потенціалом Ленарда — Джонса:

$$\varphi_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_j, \boldsymbol{r}_k) = \varphi_{\alpha\beta}^{(0)} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{|\boldsymbol{r}_{jk}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{|\boldsymbol{r}_{jk}|} \right)^{6} \right\}; \qquad (2.19)$$

$\varphi_{\alpha\beta}^{(0)}$ — глибина потенціальної ями; $\sigma_{\alpha\beta}$ — відстань максимального зближення частинок сорту α і β; $\overline{\Phi}_{\alpha s}(r_j, r_s)$ — потенціальна енергія взаємодії частинок розчину електроліту і мембрани, яка розглядається як рівноважна підсистема.

Як бачимо із структури виразу (2.11), узагальнені коефіцієнти дифузії $\mathscr{D}_{lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; t, t')$ виражаються через часові кореляційні функції потоків іонів і молекул, причому

$$\hat{\mathscr{P}}_0 \hat{\boldsymbol{j}}_l^\alpha(\boldsymbol{r}) = 0, \qquad (2.20)$$

враховуючи структуру оператора $\hat{\mathscr{P}}_0$. Для аналізу системи рівнянь дифузії іонів і молекул (2.3) — (2.5) в системі вихідний розчин електроліту — мембрана — фільтрат необхідно розрахувати узагальнені коефіцієнти дифузії (2.11). У наступній частині праці розрахуємо $\mathscr{D}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; t, t')$ у наближенні гауссової залежності від часу.

3. Розрахунок узагальнених коефіцієнтів дифузії у гауссовому наближенні

Для наближеного розрахунку узагальнених коефіцієнтів дифузії $\mathscr{D}_{lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f'; t, t')$ використаємо певне представлення її часової залежності, яке застосовувалось до часових кореляційних функцій і коефіцієнтів дифузії в працях [4—6]:

$$\mathscr{D}_{lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f'; t, t') = \sum_{\xi=1}^{3} \sum_{\gamma} \int_{V_\xi} d\boldsymbol{r}_\xi'' \langle (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l) \hat{T}_0(t, t') (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'') \rangle_0 \times$$
$$\times (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'))_{\alpha\beta}^{\xi f} =$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \lambda_{0,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') \frac{\lambda_{2n,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') \tau^{2n}}{(2n)!} =$$
$$= \lambda_{0,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') \exp\left\{ - \frac{\lambda_{2,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') \tau^2}{2!} \right\} \sum_{n=0}^{\infty} a_{n,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') \frac{\lambda_{2,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') \tau^{2n}}{(2n)!},$$
$$\tau = (t - t'),$$

де

$$\lambda_{0,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') = \sum_{\xi=1} \sum_{\gamma}^{3} \int_{V_\xi} d\boldsymbol{r}_\xi'' \langle (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l) (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'') \rangle_0 (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'))_{\gamma\beta}^{\xi f}; \qquad (3.2)$$

$$\lambda_{2,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') = \sum_{\xi=1}^{3} \sum_{\gamma} \int_{V_\xi} d\boldsymbol{r}_\xi'' \langle (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l) [(1 - \hat{\mathscr{P}}_0) i\hat{L}_N]^2 (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'') \rangle_0 \times$$
$$\times (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'))_{\gamma\beta}^{\xi f} \qquad (3.3)$$

— нульовий і другий моменти кореляційної функції (3.1),

$$a_{n,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(2n)!\,(-1)^m \lambda_{2m,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f')}{(n-m)!\,(2m)!\,2^{n-m} (\lambda_{2,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f'))^m}, \qquad (3.4)$$

$$\lambda_{2m,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') = \sum_{\xi=1}^{3} \sum_{\gamma} \int_{V_\xi} d\boldsymbol{r}_\xi'' (1 - \hat{\mathscr{P}}_0)\, \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l) [(1 - \hat{\mathscr{P}}_0)\, i\hat{L}_N]^{2m} (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \times$$

$$\times\, \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle\, (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'))_{\gamma\beta}^{\xi f} \tag{3.5}$$

— $2m$-й момент кореляційної функції (3.1).

Надалі обмежимось тільки гауссовою залежністю у формулі (3.1), тоді отримаємо

$$\mathscr{D}_{lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f';\ t, t') = \lambda_{0,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') \exp\left\{-\frac{\lambda_{2,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f')}{2!}(t - t')^2\right\}. \tag{3.6}$$

Отже, у прийнятому гауссовому наближенні часової залежності узагальнених коефіцієнтів дифузії виникає задача розрахунку нульового і другого моментів (3.2), (3.3). Проведемо послідовний розрахунок їх. Враховуючи (2.20), нульовий момент $\lambda_{0,lf}^{\alpha\beta}$ запишемо так:

$$\lambda_{0,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') = \sum_{\xi=1}^{3} \sum_{\gamma} \int_{V_\xi} d\boldsymbol{r}_\xi'' \langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}'', \boldsymbol{r}'))_{\gamma\beta}^{\xi f}. \tag{3.7}$$

Оскільки

$$\langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 = \frac{3}{m_\alpha} k_Б T \delta_{\alpha\gamma} \delta(\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_\xi'')\, f_\alpha^l(\boldsymbol{r}_l), \tag{3.8}$$

то

$$\lambda_{0,lf}^{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_l, \boldsymbol{r}_f') = \frac{3}{m_\alpha} k_Б T f_\alpha^l(\boldsymbol{r}_l) (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'))_{\alpha\beta}^{lf}; \tag{3.9}$$

T — температура; $k_Б$ — постійна Больцмана; $f_\alpha^l(\boldsymbol{r}_l)$ — рівноважна унарна функція розподілу частинок сорту α у фазі l.

Проведемо розрахунок другого моменту:

$$\langle (1 - \hat{\mathscr{P}}_0)\, \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l) [(1 - \hat{\mathscr{P}}_0)\, i\hat{L}_N]^2 (1 - \hat{\mathscr{P}}_0)\, \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 =$$

$$= \langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \ddot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 - \langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \hat{\mathscr{P}}_0 \ddot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 - \langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, i\hat{L}_N \hat{\mathscr{P}}_0 \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 +$$

$$+ \langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \hat{\mathscr{P}}_0 i\hat{L}_N \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0, \tag{3.10}$$

де

$$\dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'') = i\hat{L}_N \hat{j}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi''); \quad \ddot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'') = i L_N \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi''). \tag{3.11}$$

Другий і четвертий доданки у правій частині виразу (3.10) дорівнюють нулю, оскільки після розкриття дії проекційного оператора $\hat{\mathscr{P}}_0$ (2.14) у них виникають середні $\langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \hat{n}_{\xi'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{\xi'})\rangle_0 = 0$, які дорівнюють нулю. Використовуючи властивості оператора Ліувілля $\langle A i\hat{L}_N, B\rangle_0 = -\langle i\hat{L}_N A, B\rangle_0$, вираз (3.10) запишемо у такій формі:

$$\langle (1 - \hat{\mathscr{P}}_0)\, \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l) [(1 - \hat{\mathscr{P}}_0)\, i\hat{L}_N]^2 (1 - \hat{\mathscr{P}}_0) \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 =$$

$$= -\langle \dot{\hat{j}}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 - \langle \hat{j}_l^\alpha(\boldsymbol{r}_l)\, i\hat{L}_N \hat{\mathscr{P}}_0 \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0. \tag{3.12}$$

Розкриємо дію оператора $\hat{\mathscr{P}}_0$ у правій частині (3.12):

$$\hat{\mathscr{P}}_0 \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'') = \langle \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 - \sum_{\alpha',\beta'} \sum_{l',f'} \int_{V_{l'}} d\boldsymbol{r}_{l'}' \int_{V_{f'}} d\boldsymbol{r}_{f'}' \langle \dot{\hat{j}}_\xi^\alpha(\boldsymbol{r}_\xi'')\, \delta n_{l'}^{\alpha'}(\boldsymbol{r}_{l'})\rangle_0 \times$$

$$\times (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'))_{\alpha'\beta'}^{l'f'} \delta\hat{n}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'}) = \langle \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(\boldsymbol{r}_\xi'')\rangle_0 -$$

$$- \sum_{\alpha',\beta'} \sum_{l',f'} \int_{V_{l'}} d\boldsymbol{r}_{l'}' \int_{V_{f'}} d\boldsymbol{r}_{f'}' \langle \hat{j}_\xi^\alpha \boldsymbol{r}_\xi'')\, \delta\dot{\hat{n}}_{l'}^{\alpha'}(\boldsymbol{r}_{l'})\rangle_0 (\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'))_{\alpha'\beta'}^{l'f'} \delta\hat{n}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'}). \tag{3.13}$$

Тоді для (3.12) отримаємо

$$\langle(1-\hat{\mathcal{P}}_0)\,\hat{j}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l)\,[(1-\hat{\mathcal{P}}_0)\,i\hat{L}_N]^2\,(1-\hat{\mathcal{P}}_0)\,\hat{j}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\rangle_0 = -\langle\dot{\hat{j}}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l)\,\dot{\hat{j}}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\rangle_0 -$$
$$-\langle\dot{\hat{j}}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l)\rangle_0\langle\dot{\hat{j}}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\rangle_0 + \sum_{\alpha',\beta'}\sum_{l',f'}\int_{V_{l'}} d\boldsymbol{r}_{l'}\int_{V_{f'}} d\boldsymbol{r}_{f'}\,\langle\dot{\hat{j}}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\,\delta\dot{\hat{n}}_{l'}^{\alpha'}(\boldsymbol{r}_{l'})\rangle_0 \times$$
$$\times(\tilde{F}^{-1}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'))_{\alpha'\beta'}^{l'f'}\,\langle\dot{\hat{j}}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l)\,\delta\dot{\hat{n}}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'})\rangle_0, \tag{3.14}$$

де

$$\delta\dot{\hat{n}}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'}) = i\hat{L}_N\delta n_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'}) = i\hat{L}_N\hat{n}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'}). \tag{3.15}$$

Для розрахунку середніх у (3.14) необхідно розкрити дужки оператора Ліувілля (2.16) на $\hat{j}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l)$, $\hat{n}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'})$:

$$i\hat{L}_N\hat{n}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'}) = i\hat{L}_N\sum_{j=1}^{N_{\beta'}}\delta(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_{f'}) = -\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{f'}}\frac{1}{m_{\beta'}}\sum_{j=1}^{N_{\beta'}}\boldsymbol{p}_j\delta(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_{f'}) =$$
$$= -\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{f'}}\hat{j}_{f'}^{\beta'}(\boldsymbol{r}_{f'}), \tag{3.16}$$

$$i\hat{L}_N\hat{j}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l) = i\hat{L}_N\sum_{j=1}^{N_\alpha}\frac{\boldsymbol{p}_j}{m_\alpha}\delta(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_l) = \sum_{j=1}^{N_\alpha}\frac{\boldsymbol{p}_j\boldsymbol{p}_j}{m_\alpha^2}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j}\delta(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_l) -$$
$$-\frac{1}{2}\sum_{\beta}\sum_{j=1}^{N_\beta}\sum_{i=1}^{N_\alpha}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j}\overline{\Phi}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j)\frac{1}{m_\alpha}\delta(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_l) -$$
$$-\sum_{s}\sum_{j=1}^{N_\alpha}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j}\overline{\Phi}_{\alpha s}(\boldsymbol{r}_j,\boldsymbol{r}_s)\frac{1}{m_\alpha}\delta(\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_l). \tag{3.17}$$

Враховуючи (3.16), розрахуємо середні $\langle\hat{j}_{\xi}^{\alpha}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\,\delta\dot{\hat{n}}_{l'}^{\alpha'}(\boldsymbol{r}_l')\rangle_0$:

$$\langle\dot{\hat{j}}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\,\delta\dot{\hat{n}}_{l'}^{\alpha'}(\boldsymbol{r}_{l'})\rangle_0 = -\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{l'}}\langle\hat{j}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\,\hat{j}_{l'}^{\alpha'}(\boldsymbol{r}_{l'})\rangle_0 =$$
$$= -\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{l'}}\frac{3}{m_\gamma}k_{\text{Б}}T\delta_{\gamma\alpha'}\delta(\boldsymbol{r}_{\xi}''-\boldsymbol{r}_{l'})\,f_{\alpha'}^{l'}(\boldsymbol{r}_{l'}). \tag{3.18}$$

Розрахуємо кореляційну функцію $\langle\dot{\hat{j}}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l)\,\dot{\hat{j}}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\rangle_0$. Враховуючи (3.17), отримаємо

$$\langle\dot{\hat{j}}_l^{\alpha}(\boldsymbol{r}_l)\,\dot{\hat{j}}_{\xi}^{\gamma}(\boldsymbol{r}_{\xi}'')\rangle_0 = \frac{9}{m_\alpha m_\gamma}(k_{\text{Б}}T)^2\,\boldsymbol{e}:\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_l^{\alpha}}\boldsymbol{e}:\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma}}f_{\alpha\gamma}^{l\xi}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma}) -$$
$$-\frac{3}{m_\alpha m_\gamma}k_{\text{Б}}T\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_l^{\alpha}}\frac{1}{2}\sum_{\lambda,\beta'}\int_{V_\lambda}d\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\beta'}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma}}\overline{\Phi}_{\gamma\beta'}(\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma},\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\beta'})\,f_{\alpha\beta'\gamma}^{l\lambda\xi}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma},\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\beta'}) -$$
$$-\frac{3\cdot 2}{m_\alpha m_\gamma}k_{\text{Б}}T\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_l^{\alpha}}\sum_{s}\sum_{\lambda}\int_{V_\lambda}d\boldsymbol{r}_s\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma}}\overline{\Phi}_{\gamma s}(\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma},\boldsymbol{r}_s)\,f_{\alpha\gamma s}^{l\xi}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma},\boldsymbol{r}_s) -$$
$$-\frac{3}{m_\alpha m_\gamma}k_{\text{Б}}T\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma}}\sum_{\gamma'}\sum_{\lambda}\int_{V_\lambda}d\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\gamma'}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_l^{\alpha}}\overline{\Phi}_{\alpha\gamma'}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\gamma'}^{\lambda})\,f_{\alpha\gamma\gamma'}^{l\lambda\xi}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\gamma'},\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma}) +$$
$$+\frac{1}{4}\frac{1}{m_\alpha m_\gamma}\sum_{\substack{\beta'\gamma'\\ \lambda\lambda'}}\int_{V_\lambda}d\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\beta'}\int_{V_{\lambda'}}d\boldsymbol{r}_{\lambda'}^{\gamma'}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_l^{\alpha}}\overline{\Phi}_{\alpha\beta'}^{l\lambda}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\beta'})\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma}}\Phi_{\gamma\gamma'}^{\xi\lambda'}(\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma},\boldsymbol{r}_{\lambda'}^{\gamma'}) \times$$
$$\times f_{\alpha\beta'\gamma\gamma'}^{l\lambda\xi\lambda'}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\lambda'}^{\beta'},\boldsymbol{r}_{\xi}^{\gamma},\boldsymbol{r}_{\lambda'}^{\gamma'}) + \frac{1}{2}\frac{1}{m_\alpha m_\gamma}\sum_{\beta'\lambda}\sum_{s}\int_{V_\lambda}d\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\beta'}\int_{V_s}d\boldsymbol{r}_s\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_l^{\alpha}}\overline{\Phi}_{\alpha\beta'}^{l\lambda}(\boldsymbol{r}_l^{\alpha},\boldsymbol{r}_{\lambda}^{\beta'}) \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial r_\xi^\gamma} \overline{\Phi}_{\gamma s}(r_\xi^\gamma, r_s) f_{\alpha\beta'\gamma s}^{l\lambda\xi}(r_l^\alpha, r_\lambda^{\beta'}, r_\xi^\gamma, r_s) + \frac{1}{m_\alpha m_\gamma} \sum_{s,s'} \int_{V_2} dr_s \int_{V_2} dr_{s'} \times$$

$$\times \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} \overline{\Phi}_{s\alpha}^l(r_l^\alpha, r_s) \frac{\partial}{\partial r_\xi^\gamma} \overline{\Phi}_{\gamma s'}(r_\xi^\gamma, r_{s'}) f_{\alpha s\gamma s'}^{l\xi}(r_l^\alpha, r_s, r_\xi^\gamma, r_{s'}). \quad (3.19)$$

Із структури (3.19) видно, що функція $\dot{\hat{j}}_l^\alpha(r_l)\, \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(r_\xi'')\rangle_0$ для любих фаз l, ξ залежить як від парних рівноважних, так і від вищих функцій розподілу іонів, молекул розчинника й мембрани. Крім того, якщо ввести поняття мікроскопічної сили у відповідних фазах:

$$F_{\alpha\beta'}^{l\lambda}(r_l^\alpha, r_\lambda^{\beta'}) = \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} \overline{\Phi}_{\alpha\beta'}^{l\lambda}(r_l^\alpha, r_\lambda^{\beta'}),$$
$$F_{\alpha s}^l(r_l^\alpha, r_s) = \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} \overline{\Phi}_{\alpha s}^l(r_l^\alpha, r_s), \quad (3.20)$$

то кореляційна функція (3.19) може бути переписана у такому вигляді:

$$\langle \dot{\hat{j}}_l^\lambda(r_l)\, \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(r_\xi'')\rangle_0 = \frac{9}{m_\alpha m_\gamma} (k_Б T)^2 e : \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} e : \frac{\partial}{\partial r_\xi^\gamma} f_{\alpha\gamma}^{l\xi}(r_l^\alpha, r_\xi^\gamma) -$$
$$- \frac{3 \cdot 2}{m_\alpha m_\gamma} k_Б T \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} : \left[\frac{1}{2} \sum_{\lambda,\beta'} \int_{V_\lambda} dr_\lambda^{\beta'} F_{\gamma\beta'}^{\xi\lambda}(r_\xi^\gamma, r_\lambda^{\beta'}) f_{\alpha\beta'\gamma}^{l\lambda\xi}(r_l^\alpha, r_\xi^\gamma, r_\lambda^{\beta'}) + \right.$$
$$\left. + \sum_s \int_{V_2} dr_s F_{\gamma s}^\xi(r_\xi^\gamma, r_s) f_{\alpha\gamma s}^{l\xi}(r_l^\alpha, r_\xi^\gamma, r_s)\right] -$$
$$- \frac{1}{m_\alpha m_\gamma} \frac{1}{4} \sum_{\substack{\beta',\gamma' \\ \lambda,\lambda'}} \int_{V_\lambda} dr_\lambda^{\beta'} \int_{V_{\lambda'}} dr_{\lambda'}^{\gamma'} F_{\alpha\beta'}^{l\lambda}(r_l^\alpha r_\lambda^{\beta'}) F_{\gamma\gamma'}^{\xi\lambda'}(r_\xi^\gamma, r_{\lambda'}^{\gamma'}) f_{\alpha\beta'\gamma\gamma'}^{l\lambda\xi\lambda'}(r_l^\alpha r_\lambda^{\beta'}, r_\xi^\gamma, r_{\lambda'}^{\gamma'}) +$$
$$+ \frac{1}{2} \frac{1}{m_\alpha m_\gamma} 2 \sum_{\beta',\lambda} \sum_s \int_{V_\lambda} dr_\lambda^{\beta'} \int_{V_2} dr_s F_{\alpha\beta}^{l\lambda}(r_l^\alpha, r_\lambda^{\beta'}) F_{\gamma s}^\xi(r_\xi^\gamma, r_s) f_{\alpha\beta'\gamma s}^{l\lambda\xi}(r_l^\alpha, r_\lambda^{\beta'}, r_\xi^\gamma, r_s) +$$
$$+ \frac{1}{m_\alpha m_\gamma} \sum_s \sum_{s'} \int_{V_2} dr_s \int_{V_2} dr_{s'} F_{\alpha s}^l(r_l^\alpha, r_s) F_{\gamma s'}^\xi(r_\xi^\gamma, r_{s'}) f_{\alpha s\gamma s'}^{l\xi}(r_l^\alpha, r_s, r_\xi^\gamma, r_{s'}), \quad (3.21)$$

де чотири останні доданки є кореляційними функціями «сила — сила» відповідних фаз l, ξ. Нарешті, приступимо до розрахунку найбільш цікавого доданку $\langle \dot{\hat{j}}_l^\alpha(r_l)\rangle_0 \langle \dot{\hat{j}}_\xi^\gamma(r_\xi'')\rangle_0$ в кореляційній функції (3.14). Розглянемо кожен зокрема множник, враховуючи результат дії оператора Ліувілля на потоки $\hat{j}_l^\alpha(r_l)$, $\hat{j}_\xi^\gamma(r_\xi'')$ (3.17):

$$\langle \dot{\hat{j}}_l^\alpha(r_l)\rangle_0 = \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \frac{p_j p_j}{m_\alpha^2} \frac{\partial}{\partial r_j} \delta(r_j - r_l) \right\rangle_0 - \left\langle \frac{1}{2} \sum_\beta \sum_{j=1}^{N_\beta} \sum_{i=1}^{N_\alpha} e : \frac{\partial}{\partial r_j} \overline{\Phi}_{\alpha\beta} \times\right.$$
$$\left.\times (r_i, r_j) \frac{1}{m_\alpha} \delta(r_j - r_l) \right\rangle_0 - \left\langle \sum_s \sum_{j=1}^{N_\alpha} e : \frac{\partial}{\partial r_j} \overline{\Phi}_{\alpha s}(r_j, r_s) \frac{1}{m_\alpha} \delta(r_j - r_l)\right\rangle_0 =$$
$$= - \frac{3}{m_\alpha} k_Б T e : \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} f_\alpha^l(r_l^\alpha) - \frac{1}{2} \frac{1}{m_\alpha} \sum_{\beta,\lambda} \int_{V_\lambda} dr_\lambda^\beta e : \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} \overline{\Phi}_{\alpha\beta}^{l\lambda}(r_l^\alpha, r_\lambda^\beta) \times$$
$$\times f_{\alpha\beta}^{l\lambda}(r_l^\alpha, r_\lambda^\beta) - \frac{1}{m_\alpha} \sum_s \int_{V_2} dr_s e : \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} \overline{\Phi}_{\alpha s}^l(r_l^\alpha, r_s) f_{\alpha s}^l(r_l^\alpha, r_s), \quad (3.22)$$

або

$$\langle \dot{\hat{j}}_l^\alpha(r_l)\rangle_0 = \frac{3}{m_\alpha} k_Б T \left[e : \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} f_\alpha^l(r_l^\alpha) + e f_\alpha^l(r_l^\alpha)\right] + P_\alpha^l(r_l^\alpha), \quad (3.23)$$

де

$$P_\alpha^l(r_l^\alpha) = \frac{3}{m_\alpha} k_Б T f_\alpha^l(r_l^\alpha) e - \frac{1}{2m_\alpha} \sum_{\beta,\lambda} \int_{V_\lambda} dr_\lambda^\beta e : \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} \times$$

$$\times \overline{\Phi}_{\alpha\beta}^{l\lambda}(r_l^\alpha, r_\lambda^\beta) f_{\alpha\beta}^{l\lambda}(r_l^\alpha, r_\lambda^\beta) - \frac{1}{m_\alpha} \sum_s \int_{V_2} dr_s e \frac{\partial}{\partial r_l^\alpha} \overline{\Phi}_{\alpha s}^l(r_l^\alpha, r_s) f_{\alpha s}^l(r_l^\alpha, r_s) \quad (3.24)$$

— узагальнений локальний осмотичний тиск частинок сорту α у фазі l, який згідно з (3.14), (3.10) і (3.6) входить у відповідні коефіцієнти дифузії.

Таким чином, ми розрахували нульовий і другий моменти через унарні і вищі рівноважні функції розподілу іонів і молекул розчину електроліту і молекул мембрани при зовнішньому тиску ΔP. У результаті для дослідження узагальнених коефіцієнтів дифузії іонів і молекул (3.6) виникає задача розрахунку унарних, парних і вищих рівноважних функцій розподілу іонів і молекул для трифазної системи вихідний розчин електроліту — мембрана — фільтрат. Цим питанням будуть присвячені наступні праці щодо розрахунку великої статистичної суми (2.10) методом колективних змінних [7].

1. *Куриляк І. Й., Токарчук М. В.* Статистична теорія процесів переносу розчинів електролітів крізь мембранні структури // Укр. фіз. журн.— 1991.— 36, № 8.— С. 1179—1185.
2. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика.— М. : Наука, 1971.— 417 с.
3. *Зубарев Д. Н.* Современные методы статистической теории неравновесных процессов // Итоги науки и техники. Сер. Соврем. пробл. математики.— ВИНИТИ.— 1980.— 15.— С. 131—226.
4. *Юхновский И. Р., Скрипка И. И.* К статистической теории диффузии в смешанной ионно-дипольной системе // Укр. фіз. журн.— 1977.— 22, № 8.— С. 1318—1327.
5. *Токарчук М. В.* К теории вращательной диффузии в смешанных ионно-молекулярных системах.— Киев, 1983.— 15 с.— (Препр./ АН УССР. Ин-т теорет. физ.; ИТФ-83-42Р).
6. *Токарчук М. В.* К теории временных корелляционных функций импульсов ионно-дипольных систем // Укр. фіз. журн.— 1986.— 31, № 7.— С. 1123—1131.
7. *Юхновский И. Р., Головко М. Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем.— К. : Наук. думка, 1980.— 372 с.

Інститут фізики конденсованих систем
АН України, Львів

Одержано 5.12.92

УДК 548:537.611.44, 536.75

І. М. МРИГЛОД, М. В. ТОКАРЧУК

УЗАГАЛЬНЕНА ГІДРОДИНАМІКА РІДКИХ МАГНЕТИКІВ

З використанням методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва отримані рівняння узагальненої гідродинаміки для моделі магнітної рідини, в якій рідина «підсистема» розглядається класично, а спінова — як квантова.

1. Вступ

Одним із цікавих напрямків сучасної теорії магнетизму є дослідження явища магнетизму систем, що перебувають у рідкому стані. Принципова можливість існування рідких магнетиків (експериментальні дослідження магнітних властивостей розплавів перехідних металів [1, 2]) останнім часом вважається доведеною [3].

Теоретичні дослідження термодинамічних, структурних та динамічних властивостей рідких магнетиків проводились в багатьох працях [4—14]. Серед інших досліджень слід виділити праці І. О. Вакарчука, Ю. К. Рудавського, Г. В. Понеділка [7—10], в яких була запропонована мікроскопічна теорія рідких феромагнетиків. Тут розглядалася модель рідкого магнетика, що враховує як рідинні властивості системи, так і обмінну гейзен-