

УРАВНЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ИОНА В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

И. В. Шаманин¹, М. А. Казарян²,
С. Н. Тимченко¹, А. Д. Побережников¹

В результате рассмотрения взаимодействия внешнего электрического поля со свободными и связанными зарядами, находящимися в объеме раствора соли в полярной диэлектрической жидкости, получено уравнение, описывающее колебания иона относительно молекул растворителя. Анализ уравнения показал, что в случае, когда амплитуды и длительности полупериодов синусоидального поля отличаются, движение иона представляет собой дрейф в направлении одного из электродов, формирующий поле в электроизолированном объеме раствора.

Ключевые слова: раствор, ион, сольватная оболочка, колебания, собственная частота.

Практическое использование обнаруженного явления селективного дрейфа сольватированных катионов разных металлов в растворах смеси солей [1] под действием внешнего периодического электрического поля потребует наличия соотношений, пригодных для использования в инженерных расчетах. В частности, для определения скорости направленного электроиндуцированного дрейфа сольватированного иона необходимо определить параметры его колебательного движения, вызванного действием внешнего поля. Сольватированный ион находится в полярной диэлектрической жидкости, и электрическое поле действует не только на него, но и на молекулы сольвента. В свою очередь, собственное электрическое поле действует на молекулы сольвента, находящиеся в окрестности иона. Задача определения уравнения, описывающего колебания иона относительно окружающих его молекул сольвента, не тривиальна.

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Россия, пр. Ленина, 30; e-mail: shiva@tpu.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

Для определения такого уравнения рассмотрим взаимосвязь электрических полей и токов, отвечающих некоторому распределению зарядов в растворе соли в полярной диэлектрической жидкости.

Действие внешнего электрического поля на свободные и связанные заряды в растворе. Распределение напряженности электрического поля $\vec{E}(\vec{r})$ и распределение объемной плотности заряда $\rho(\vec{r})$ связаны уравнением Пуассона [2]:

$$\operatorname{div}\vec{E}(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}).$$

Если в полярной диэлектрической жидкости растворена соль, молекулы которой диссоциированы, то электрическое поле в объеме жидкости образовано свободными носителями заряда – ионами, образовавшимися при диссоциации – с распределением объемной плотности заряда $\rho_f(\vec{r})$. Распределение напряженности этого поля также описывается уравнением Пуассона:

$$\operatorname{div}\vec{E}_f(\vec{r}) = 4\pi\rho_f(\vec{r}).$$

Молекулы диэлектрической жидкости (растворителя) поляризуются в электрическом поле свободных носителей заряда. При этом выполняется условие [3]:

$$\operatorname{div}(\vec{E}(\vec{r}) + 4\pi\vec{P}(\vec{r})) = 4\pi\rho(\vec{r}), \quad (1)$$

где $\vec{P}(\vec{r})$ – распределение плотности поляризации. Причем условие выполняется независимо от того, как связаны между собой $\vec{E}(\vec{r})$ и $\vec{P}(\vec{r})$.

Наложение внешнего электрического поля на раствор приводит к нарушению его локальной электронейтральности, то есть к появлению отличной от нуля объемной плотности заряда. Причем, эти заряды являются связанными и возникают исключительно за счет неоднородной поляризации молекул диэлектрической жидкости. Распределение объемной плотности связанных зарядов $\rho_b(\vec{r})$ определяется соотношением:

$$\rho_b(\vec{r}) = -\operatorname{div}\vec{P}(\vec{r}). \quad (2)$$

В общем случае объемный заряд состоит из двух компонент – плотности свободных зарядов и плотности связанных зарядов, которые возникают при наличии неоднородной поляризации образца $\vec{P}(\vec{r})$.

Ограничимся для простоты рассмотрением одномерного случая (когда раствор имеет форму плоскопараллельного слоя, поперечные размеры которого много больше его

толщины). Плотность поляризации связана с напряженностью внешнего электрического поля \vec{E}_0 , образованного плоскопараллельными изолированными от раствора электродами, соотношением:

$$4\pi\vec{P} = \vec{E}_0 - \vec{E},$$

где \vec{E} – напряженность поля внутри слоя раствора, расположенного между электродами.

Напряженность поля внутри раствора определенным образом распределена, то есть зависит от координаты. При этом усредненное значение напряженности в объеме раствора $\langle E \rangle$ меньше напряженности поля между электродами E_0 . Отношение $E_0/\langle E \rangle$ можно оценить, используя уравнение (1) и связь между плотностью поляризации и напряженностью поля, вызывающего поляризацию диэлектрической жидкости:

$$\vec{P} = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \vec{E},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Если электрическое поле образовано зарядом с объемной плотностью ρ , а поляризация вызвана электрическим полем этого заряда, то уравнение (1) можно переписать в виде:

$$\left(1 + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \right) \operatorname{div} \vec{E} = 4\pi\rho.$$

Это уравнение показывает, что при той же самой плотности заряда ρ поляризация приводит к уменьшению напряженности электрического поля в $\left(1 + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \right)$ раз. При больших значениях диэлектрической проницаемости ($\varepsilon > 10$) напряженность поля в объеме диэлектрической жидкости $\langle E \rangle$ приблизительно в 4 раза меньше напряженности между электродами E_0 . При значениях диэлектрической проницаемости, близких к 2, напряженность поля в объеме диэлектрической жидкости $\langle E \rangle$ приблизительно в 2 раза меньше напряженности между электродами E_0 .

Если говорить о распределении напряженности поля, то из вышесказанного следует, что напряженность возрастает в объеме плоского слоя раствора от значения $\langle E \rangle$ до значения E_0 при приближении к электродам, которые изолированы от раствора. Макроскопическое значение плотности связанных зарядов $\rho_b(\vec{r})$ будет отлично от нуля только в этих приэлектродных областях раствора, поскольку при удалении от электродов напряженность поля будет слабо зависеть от координаты и иметь значение $\langle E \rangle \approx \text{const}$. При этом плотность поляризации \vec{P} тоже не будет заметно изменяться, а $\operatorname{div} \vec{P}(\vec{r})$ будет близка к нулю. Следовательно, макроскопическое значение плотности связанных

зарядов $\rho_b(\vec{r})$ в силу уравнения (2) по мере удаления от электродов тоже стремится к нулю.

Принимая во внимание представленные выше рассуждения, можно записать уравнение, связывающее напряженности электрических полей в объеме раствора с плотностью свободных зарядов в растворе соли в полярной диэлектрической жидкости:

$$\operatorname{div} \left(\vec{E}_f(\vec{r}) + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \left(\vec{E}_0(\vec{r}) + \vec{E}_f(\vec{r}) \right) \right) = 4\pi\rho_f(\vec{r}).$$

Для слоя раствора, находящегося между плоскими, изолированными от раствора электродами, уравнение запишется в виде:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(E_f(x) + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) (E_0(x) + E_f(x)) \right) = 4\pi\rho_f(x),$$

или, что то же самое:

$$\left(1 + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \right) \frac{\partial E_f(x)}{\partial x} + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{\partial E_0(x)}{\partial x} = 4\pi\rho_f(x).$$

Уравнение колебаний иона относительно молекул растворителя. Продифференцируем полученное уравнение по времени:

$$\left(1 + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E_f(x)}{\partial x} \right) + 3 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E_0(x)}{\partial x} \right) = 4\pi \frac{\partial \rho_f(x)}{\partial t}. \quad (3)$$

Правая часть полученного выражения в силу уравнения непрерывности может быть выражена через плотность тока $j_{\text{ион}}$ свободных носителей заряда (ионов):

$$4\pi \frac{\partial \rho_f(x)}{\partial t} = 4\pi \frac{\partial j_{\text{ион}}}{\partial x}.$$

Для одиночного иона, находящегося в растворе, пространственное распределение напряженности создаваемого им электрического поля можно задать в виде функции:

$$E_f(x) = kq_{\text{ион}} \frac{x - x_0(t)}{|x - x_0(t)|^3},$$

где k – константа, $q_{\text{ион}}$ – электрический заряд иона, $x_0(t)$ – координата иона, которая изменяется во времени по причине движения иона во внешнем электрическом поле.

Тогда

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E_f(x)}{\partial x} \right) = kq_{\text{ион}} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{|x - x_0(t)|^3} - 3 \frac{1}{(x - x_0)^3} \right)$$

и

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E_f(x)}{\partial x} \right) = -6 \frac{kq_{\text{ион}}}{(x - x_0(t))^4} \frac{\partial x_0(t)}{\partial t} = -6 \frac{kq_{\text{ион}}}{(x - x_0(t))^4} v_{\text{ион}}(t),$$

где $v_{\text{ion}}(t) = \frac{\partial x_0(t)}{\partial t}$ – скорость направленного движения ионов.

Принимая во внимание, что плотность тока ионов $j_{\text{ion}} = nq_{\text{ion}}v_{\text{ion}}$, где n – плотность ионов, запишем уравнение (3) для координаты одиночного иона $x_i(t)$, находящегося в растворе соли в полярной диэлектрической жидкости с большой диэлектрической проницаемостью:

$$-24 \frac{kq_{\text{ion}}}{(x - x_i(t))^4} \frac{\partial x_i(t)}{\partial t} + 3 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E_0(x)}{\partial x} \right) = 4\pi \frac{\partial n}{\partial x} q_{\text{ion}} \frac{\partial x_i(t)}{\partial t},$$

или

$$\left(4\pi \frac{\partial n}{\partial x} + 24 \frac{k}{(x - x_i(t))^4} \right) q_{\text{ion}} \frac{\partial x_i(t)}{\partial t} = 3 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial E_0(x)}{\partial x} \right).$$

Проанализируем последнее уравнение. Численное значение константы k (коэффициента пропорциональности в законе Кулона) в системе физических величин СИ составляет $k \approx 9 \cdot 10^9$. Выберем фиксированную точку в объеме раствора $x = a$, в которой известен градиент напряженности поля и его временная зависимость $\left(\frac{\partial E_0(a)}{\partial x} \right) = f(t)$. В экспериментах по возбуждению селективного дрейфа сольватированных ионов [4] $f(t) \approx A(1 + 2 \sin \omega t - \sin 2\omega t)$, значение константы $A \approx 4 \cdot 10^6$ В·м⁻². Амплитуда колебаний иона в растворе под действием внешнего электрического поля $(a - x_i(t))_{\text{max}}$ заведомо не превышает 10^{-3} м, поэтому первым слагаемым в скобках левой части уравнения можно пренебречь. Уравнение для колебаний иона $\Delta(t)$ запишется в виде:

$$24kq_{\text{ion}} \frac{1}{\Delta(t)^4} \frac{\partial}{\partial t} \Delta(t) = 6A\omega(\cos \omega t - \cos 2\omega t),$$

или

$$\frac{1}{\Delta(t)^4} \frac{\partial}{\partial t} \Delta(t) = \frac{A\omega}{4kq_{\text{ion}}} (\cos \omega t - \cos 2\omega t). \quad (4)$$

Решение уравнения (4) имеет вид [5]:

$$\Delta(t) = \left(\frac{3A}{8kq_{\text{ion}}} (\sin 2\omega t - 2 \sin \omega t) + C \right)^{-1/3}, \quad (5)$$

где константа C определяется из условия $\Delta(t = 0) = a$.

Частота колебаний $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ совпадает с частотой внешнего электрического поля и представляет собой частоту колебаний иона относительно сольватной оболочки. Если эта частота совпадет с собственной частотой сольватированного иона, то есть системы ион–сольватная оболочка, то следует ожидать перехода колебательного движения в поступательный дрейф сольватированного иона [1]. Интенсивность поступательного

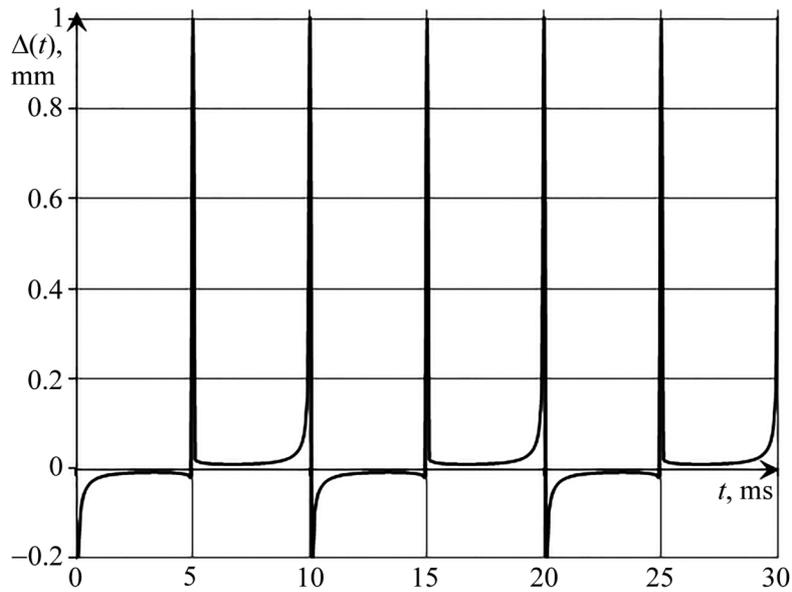


Рис. 1: Колебания иона кальция внутри сферы, образованной молекулами воды в сольватной оболочке, под действием внешнего электрического поля.

движения будет пропорциональна разности амплитуд отклонений иона от начального положения в течение положительного и отрицательного полупериодов колебаний внешнего электрического поля.

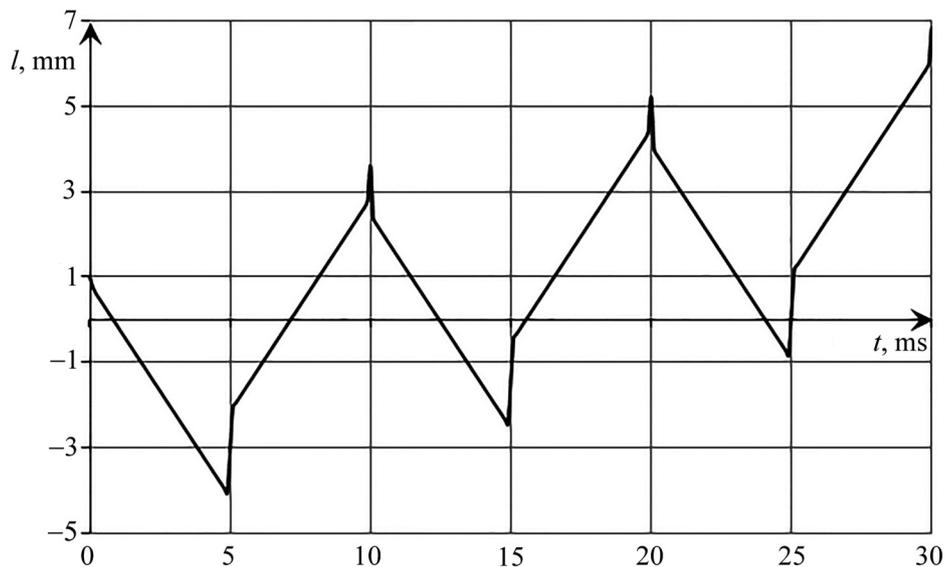


Рис. 2: Расчетная траектория иона кальция в водном растворе под действием внешнего электрического поля.

Результаты использования полученного уравнения колебаний центрального иона, находящегося внутри сольватной оболочки представлены на рис. 1 и 2.

Выводы. Полученное уравнение колебаний иона в растворе для случая “асимметричного” электрического поля (5), когда амплитуды и длительности полупериодов отличаются, показывает, что смещение иона относительно начального положения в течение одного периода имеет знакопеременный характер. При этом абсолютные значения смещений за “положительный” Δ_+ ($0 \leq t \leq T/2$) и “отрицательный” Δ_- ($T/2 < t < T$) полупериоды также отличаются. Разность между ними $l_d = |\Delta_+| - |\Delta_-|$ представляет собой отрезок траектории дрейфа иона в направлении одного из электродов, которые формируют поле в плоском слое раствора. Реализуется ситуация, подобная схеме “два шага вперед, один шаг назад”, в результате чего ион направленно дрейфует в одном направлении. Параметры траектории, образованной последовательными смещениями иона в противоположные стороны, с помощью полученного уравнения описываются лишь на качественном уровне. Причина состоит в том, что при постановке задачи не учтено трение сольватированного иона с окружающими молекулами растворителя. Это приводит к тому, что амплитуды смещений сольватированного иона оказываются значительно ниже, чем амплитуды смещений иона внутри сольватной оболочки. Применение полученного уравнения хорошо обусловлено для расчета параметров колебаний иона внутри сольватной оболочки. Значение константы A , входящей в решение, определяется в большей степени не амплитудой напряженности внешнего электрического поля, а его распределением в объеме растворителя в межэлектродном зазоре, то есть свойствами растворителя как полярного диэлектрика. Чем больше градиент напряженности в межэлектродном зазоре, тем больше значение A . При прочих равных можно ожидать увеличения амплитуды колебательного движения ионов внутри их сольватных оболочек для спиртов и кетонов по сравнению со случаем воды.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. А. Казарян, И. В. Ломов, И. В. Шаманин, *Электрофизика структурированных растворов солей в жидких полярных диэлектриках* (М., Физматлит, 2011).
- [2] Р. Ф. Фейнман, *Фейнмановские лекции по физике*. Пер. с англ. (Р. Ф. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс), 3-е изд., перераб. (М., Мир, 1976–1978).
- [3] Э. Парселл, *Берклевский курс физики*. Пер. с англ.: В 5-ти т., 3-е изд., испр. Т. 2: *Электричество и магнетизм* (М., Наука, 1983).

- [4] М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов и др., Теоретические основы химической технологии **44**(1), 1 (2010).
- [5] Э. Камке, *Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям*. Пер. с нем. (Э. Камке), 5-е изд., стереотип. (М., Наука, 1976).

Поступила в редакцию 20 октября 2016 г.