

УДК 537.29

ЭФФЕКТЫ, ВЫЗВАННЫЕ ДЕЙСТВИЕМ АСИММЕТРИЧНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

В. И. Бойко, М. А. Казарян, И. В. Шаманин, И. В. Ломов

В работе излагается физико-математическая модель и техническая реализация процесса дрейфа сольватированных ионов при наложении на водный раствор соли асимметричного электрического поля высокой частоты. Экспериментально и расчетным путем установлены эффекты возбуждения тока (при изолированных плоских электродах) и селективного дрейфа изотопически – различных сольватированных аквакомплексов в водном растворе солей при наложении внешнего асимметричного электрического поля высокой частоты. Показана возможность использования эффектов для изотопического и элементного обогащения (обеднения) раствора солей.

В экспериментах по воздействию электрического поля высокой частоты на водные растворы солей редкоземельных и щелочных металлов был обнаружен устойчивый эффект, который состоял в следующем.

При искажении синусоидальной формы зависимости потенциала на изолированном от раствора сеточном электроде было обнаружено, что при уменьшении (увеличении) амплитуды одного из полупериодов относительно другого наблюдалось изменение pH раствора в двух точках контроля: у заземленного электрода и у потенциальной сетки.

Для простоты изложения периодический синусоидальный электрический потенциал, у которого абсолютные значения амплитуд полупериодов равны (см. рис. 1), будем называть симметричным. Если абсолютные значения амплитуд полупериодов отличаются – асимметричным. Электрическое поле между потенциальным и заземленным электродами (изолированными от раствора) будем называть симметричным и асимметричным, соответственно.

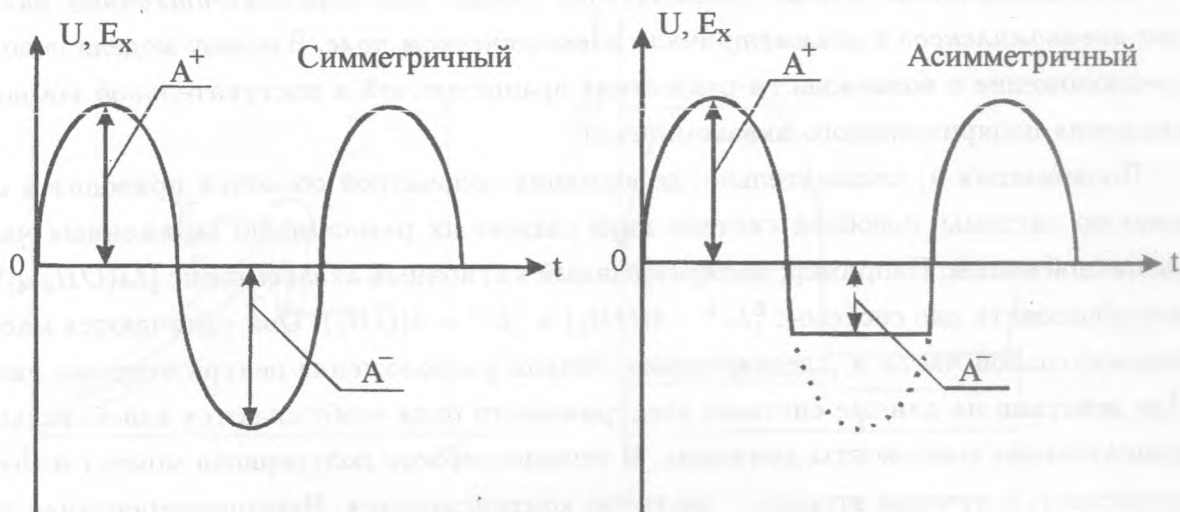


Рис. 1. Зависимость электрического потенциала и поля от времени: A^+ и A^- – амплитуды положительного и отрицательного полупериодов, соответственно.

Если на нормальный раствор хлорида натрия (физиологический раствор) действовало симметричное электрическое поле высокой частоты: $\nu = 10 - 30$ кГц, $E = 2 - 20$ В/см, то пробы из контрольных точек не окрашивали фенолфталеин. При искажении поля (амплитуда второго полупериода из-за неисправности схемы формирования высокочастотного напряжения составила 0.6 от первого полупериода) проба у потенциального электрода окрашивала фенолфталеин в малиново-красный цвет (щелочная среда). После отключения генератора такое свойство раствора сохранялось еще несколько часов.

Таким образом, действие асимметричного электрического поля высокой частоты на раствор соли вызывало дрейф катионных аквакомплексов.

Возникла необходимость теоретического объяснения данного эффекта, который, как выяснилось позже, является не единственным. Кроме селективного дрейфа катионных и анионных аквакомплексов, при наложении на водные растворы солей асимметричного электрического поля высокой частоты возбуждается селективный дрейф изотопически отличных как катионных, так и анионных аквакомплексов.

Если отсутствует изотопическое отличие, то катионные и анионные аквакомплексы просто дрейфуют в противоположных направлениях. В случае изотопического отличия дрейф в одном направлении (либо катионных, либо анионных аквакомплексов) происходит с различной скоростью.

Математическая модель селективного дрейфа изотопически-отличных катионных аквакомплексов в асимметричном электрическом поле. В основу модели положено предположение о возможности разделения вращательной и поступательной компонент движения поляризованного аквакомплекса.

Поляризация и, следовательно, деформация сольватной оболочки приводит к образованию системы, подобной системе двух связанных разноименно заряженных частиц различной массы. Например, поляризованный катионный аквакомплекс $[Li(OH_2)_4]^+$ может образовать две системы: ${}^6_3Li^+ - 4(OH_2)$ и ${}^7_3Li^+ - 4(OH_2)$. Они отличаются массами положительной части и, следовательно, точкой расположения центра инерции диполя. При действии на данные системы электрического поля возбуждаются колебательная и вращательная компоненты движения. В течение первого полупериода момент импульса возрастает, в течение второго – частично компенсируется. Некомпенсированная часть момента трансформируется в поступательную компоненту движения центра инерции. Скорости поступательного движения (дрейфа) изотопически-отличных комплексов в силу различных инерционных свойств также будут отличаться.

Закон сохранения импульса позволяет естественным образом сформулировать понятия покоя и скорости механической системы как целого. Утверждение об аддитивности массы гласит, что связь между импульсом \vec{P} и скоростью \vec{V} системы как целого такая же, какая была бы между импульсом и скоростью одной материальной точки с массой, равной сумме масс всех частиц в системе [1]. Скорость системы как целого есть скорость перемещения центра инерции системы. Кроме того, при движении замкнутой системы сохраняется момент импульса системы:

$$\vec{M} = \sum_i [\vec{r}_i \vec{p}_i] = \text{const}, \quad (1)$$

причем, как и у импульса, он не зависит от наличия или отсутствия взаимодействия между частицами.

При математической формулировке модели процесса поляризованный катионный аквакомплекс “помещается” в плоскость XOY . Вектора сил, действующих на положительную и отрицательную части диполя, таким образом, расположены в той же плоскости и имеют единственную ненулевую компоненту. Они параллельны вектору напряженности поля, т.е. оси OX , и имеют противоположные направления. Схематично это представлено на рис. 2.

Вектор напряженности электрического поля также расположен в плоскости XOY и имеет ненулевую компоненту E_x . В плоскости YOZ расположен первый (заземленный),

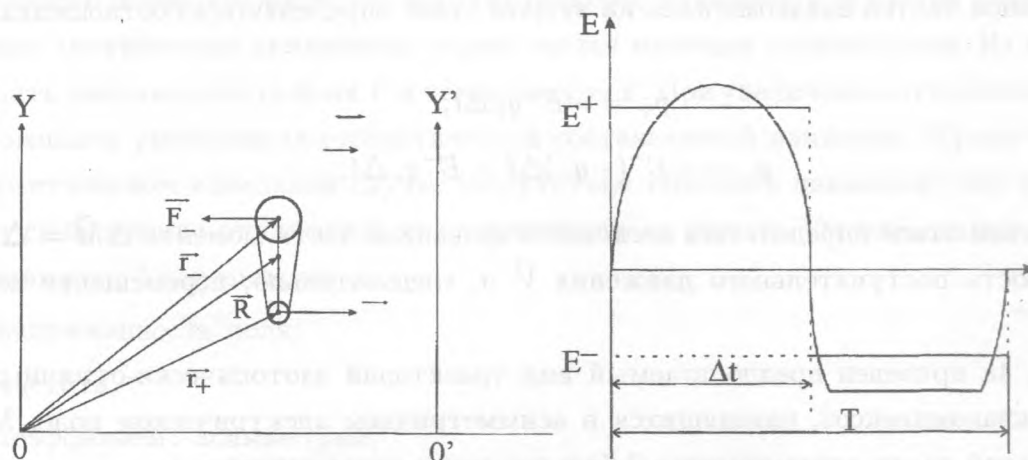


Рис. 2. Поляризованный аквакомплекс в электрическом поле: q и m – абсолютные значения заряда и массы отрицательной (-) и положительной (+) частей, соответственно.

Рис. 3. Напряженность асимметричного электрического поля: E^+ и E^- – действующие значения напряженности в положительном и отрицательном полупериодах, соответственно.

а в плоскости $Y'o'Z'$ – второй (потенциальный) электрод. Компонента E_x – знакопеременная, являющаяся функцией времени (см. рис. 3).

Основная идея численного описания процесса селективного дрейфа состоит в расщеплении по физическим процессам исходной нестационарной системы уравнений. Весь процесс вычислений состоит из многократного повторения шагов по времени. Расчет каждого временного шага $2\Delta t$ разбивается на три этапа.

На первом этапе (полушаг Δt) рассматривается приращение момента импульса за счет действия первого полупериода электрического поля: $\Delta\vec{M}_1$. Проекции импульсов положительной и отрицательной частей аквакомплекса на первом этапе определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} p_+ &= E^+ q_+ \Delta t, \\ p_- &= -E^+ q_- \Delta t. \end{aligned} \quad (2)$$

На втором этапе (следующий полушаг Δt) рассматривается приращение момента импульса за счет действия второго полупериода электрического поля $\Delta\vec{M}_2$ в предположении, что диполь по отношению к вектору \vec{E} имеет ту же ориентацию и то же положение в плоскости XoY , что и на первом этапе. Проекции импульсов положительной и

отрицательной частей аквакомплекса на втором этапе определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} p_+ &= -E^- q_+ \Delta t, \\ p_- &= -E^- (-q_-) \Delta t = E^- q_- \Delta t. \end{aligned} \quad (3)$$

На третьем этапе определяется нескомпенсированная часть момента $\Delta \vec{M} = \Delta \vec{M}_1 + \Delta \vec{M}_2$, скорость поступательного движения \vec{V} и, следовательно, перемещение центра инерции.

На рис. 4а приведен предполагаемый вид траекторий изотопически-отличных катионных аквакомплексов, находящихся в асимметричном электрическом поле. Масса положительной части аквакомплекса 2 больше, чем в аквакомплексе 1.

Катионный аквакомплекс 1 дрейфует в направлении OX быстрее и раньше достигает плоскости $Y'o'Z'$. Аквакомплекс 2 дрейфует медленнее. Полный путь более тяжелого аквакомплекса 2 оказывается больше. Кроме того, образующая его траектории существенно отклоняется от первой. За плоскостью $Y'o'Z'$ наблюдается обогащение аквакомплексами первого типа.

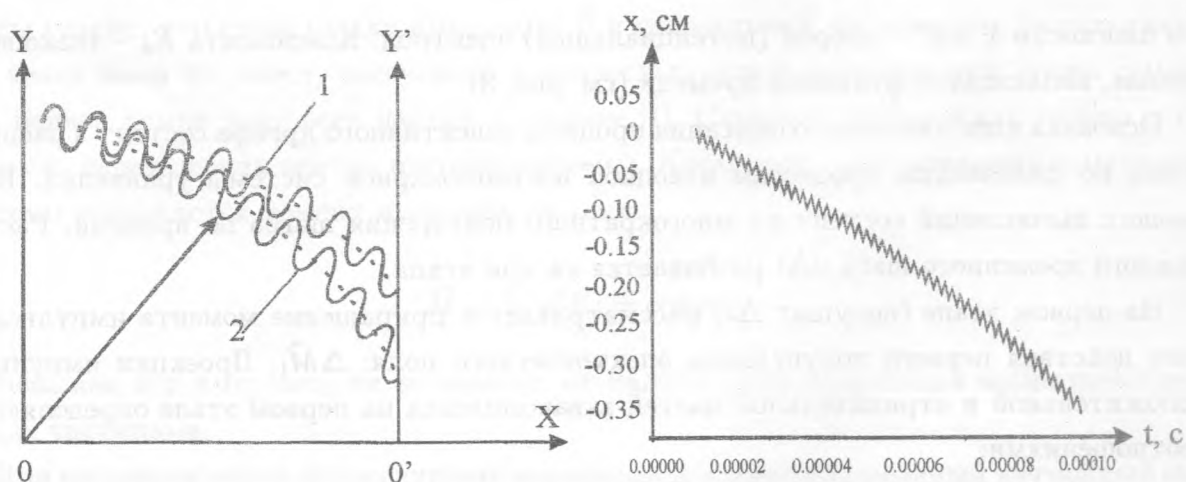


Рис. 4. а). Предполагаемый вид траекторий $\vec{R}(t)$ изотопически-отличных аквакомплексов: рисунок иллюстрирует процесс на качественном уровне, без учета вращательной диффузии. б) Расчетная зависимость координаты центра масс двухатомного диполя ${}^6\text{Li}^{-1}\text{H}$.

В действительности, с учетом хаотического теплового движения, образующие траекторий (дуги) будут изломанными, а направления смещений будут стохастически изменяться в плоскостях YoZ и YoX . Соотношение значений смещений за счет инд-

цированного полем вращательно-поступательного движения и значений смещений, вызванных хаотическим движением, определяется многими параметрами. Из них можно выделить напряженность поля E и температуру T . При увеличении отношения E/T следует ожидать уменьшения стохастической составляющей движения. Кроме того, даже в гипотетическом идеальном случае (отсутствие теплового движения) вид траекторий может существенно отличаться от приведенного на рис. 4а. Он определяется набором, как минимум, 7 параметров:

- напряженность поля;
- частота;
- коэффициент асимметрии;
- длина связи в диполе (поляризованном аквакомплексе);
- соотношение масс положительной и отрицательной частей диполя;
- масса аквакомплекса, как целого;
- коэффициент поляризации аквакомплекса.

Рис. 4б иллюстрирует выше сказанное. На нем приведена зависимость смещения центра масс диполя ${}^6\text{Li}^{-1}\text{H}$ от времени.

Это один из простейших случаев для свободной двухатомной молекулы в асимметричном электрическом поле с параметрами: $E^+ = 700 \text{ В/м}$; $E^- = 1000 \text{ В/м}$; $\nu = 500 \text{ кГц}$. Коэффициент поляризации диполя в расчетах был принят равным 0.067. Видно, что центр масс диполя в данном случае движется навстречу заземленному электроду. Каждый раз при смене знака напряженности поля происходит переориентация диполя – вращение, которое определяет характер зависимости смещения центра масс от времени.

Понятно, что следует обеспечивать такое сочетание параметров, при котором в течение одного полупериода поля аквакомплекс “не успевает” совершить полный поворот относительно центра инерции. Также очевидно, что при определенных сочетаниях параметров поля и раствора следует ожидать “исчезновения” эффекта дрейфа: аквакомплекс будет вращаться относительно центра инерции при практически нулевой поступательной составляющей движения.

Техника эксперимента. Изучение процесса селективного дрейфа осуществляется в гомеотропной геометрии: направление дрейфа перпендикулярно плоскости электродов. Экспериментальная установка для наблюдения процесса дрейфа включает в себя 6-секционную ячейку (рис. 5, поз. 4; рис. 6) из органического материала. Боковые крышки

(рис. 5, поз. 1) выполнены из оргстекла. Секции разделены изолированными потенциальными сетками высокой прозрачности (рис. 5, поз. 3). Уплотнения – резиновые прокладки (рис. 5, поз. 2). Ячейка собирается с помощью четырех шпилек. Центральная часть шпилек электроизолирована. В первой и последней секциях выполнены патрубки из химического стекла. Прокачка раствора при его замене, отборе пробы и т.д. обеспечивается с помощью перистальтического насоса НП-70П-0.5. В центральных секциях 2 – 5 возбуждается селективный дрейф в гомеотропной геометрии. Секции 1 и 6 выполняют функции подачи и отбора солевого раствора. В одной из них происходит обогащение (обеднение) раствора одним из аквакомплексов.

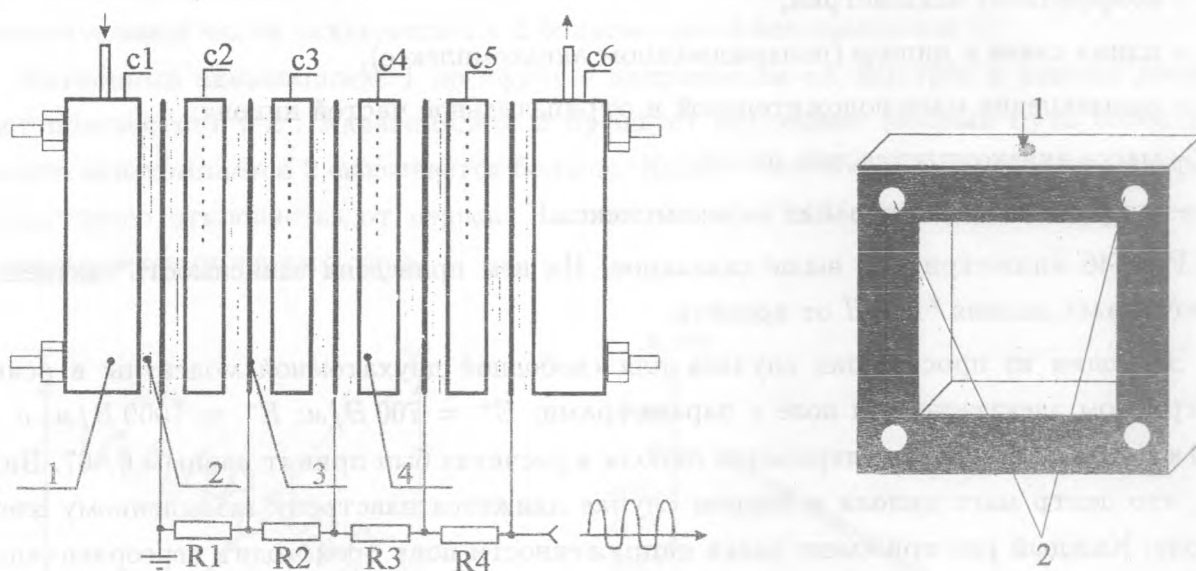


Рис. 5. Ячейка: c1 – c6 – секции; R1 – R4 – делитель напряжения.

Рис. 6. Секция: 1 – отверстие для погружения в раствор зондирующих электродов; 2 – отверстия под шпильки.

Электрическая часть установки включает генератор, усилитель, схему образования асимметричного сигнала и резистивный делитель напряжения. В генераторе вырабатывается сигнал синусоидальной формы, который усиливается. Далее, после усилителя, в цепь включен преобразователь, где сигнал из синусоидального преобразуется в асимметричный, который подается на делитель напряжения, затем непосредственно к электродам.

Параметры электрической части следующие:

- амплитуда напряжения 10 – 300 В;
- частота 5 – 50 кГц;
- коэффициент асимметрии 1 – 0.

Экспериментальные результаты. На рис. 7, 8 приведены зависимости от времени тока, индуцируемого в растворе асимметричным электрическим полем в различных секциях ячейки. Циркуляция отсутствует (насос отключен).

Измерения тока проводились каждые 20 минут путем быстрого погружения и извлечения из объема секций инертных электродов. В измерениях использовался мультиметр Protek 506.

В экспериментах использовался нормальный водный раствор $LiCl$ ($pH = 7$).

Через 6 – 7 часов действия асимметричного электрического поля значение индуцируемого тока во всех секциях стабилизируется у значения 1.8 ± 0.2 мкА. При отключении генератора ток прекращается, но потенциал сетки между 5 и 6 секциями относительно заземленной сетки составляет 0.58 ± 0.02 В. Через 18 часов потенциал исчезает. В момент отключения генератора проба из 6-й секции окрашивает фенолфталеин в малиново-красный цвет. Через 18 часов фенолфталеин не окрашивается – раствор становится нормальным. При уменьшении температуры окружающей среды на $10^\circ C$ аккумулярованная избыточная концентрация катионных аквакомплексов у потенциальной сетки сохраняется в течение 24 – 26 часов. Это объясняется уменьшением интенсивности хаотического теплового движения и, следовательно, увеличением времени релаксации.

С целью демонстрации возможности селекции изотопически-отличных катионных аквакомплексов использовалась смесь растворов солей $CaCl_2$ и $MgCl_2$. Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} имеют равные координационные числа – 4, но существенно отличаются массой (40 и 24 а.е.м., соответственно). В результате за потенциальной сеткой наблюдалось обогащение (обеднение) раствора гидратированным аквакомплексом ионов одного из металлов: $[Ca(OH_2)_4]^{2+}$ или $[Mg(OH_2)_4]^{2+}$. Эффект элементного обогащения (обеднения) установлен путем комплексонометрического титрования.

Заключение. При наложении на раствор соли асимметричного электрического поля индуцируется селективный дрейф разноименно заряженных аквакомплексов: катионных и анионных. В этом случае наблюдается разделение направлений дрейфа: в сторону заземленного и в сторону потенциального электродов. Таким образом, электрофизические свойства раствора у электродов различаются: нормальный раствор у одного из электродов приобретает щелочные, а у другого – кислотные свойства. Раствор аккумулирует электрическую энергию.



Рис. 7. Ток, индуцируемый при наложении асимметричного электрического поля ($E^+ = 2 \text{ В/см}$; $\nu = 40 \text{ кГц}$; коэффициент асимметрии 0.75; аппроксимация полиномом 5-й степени).

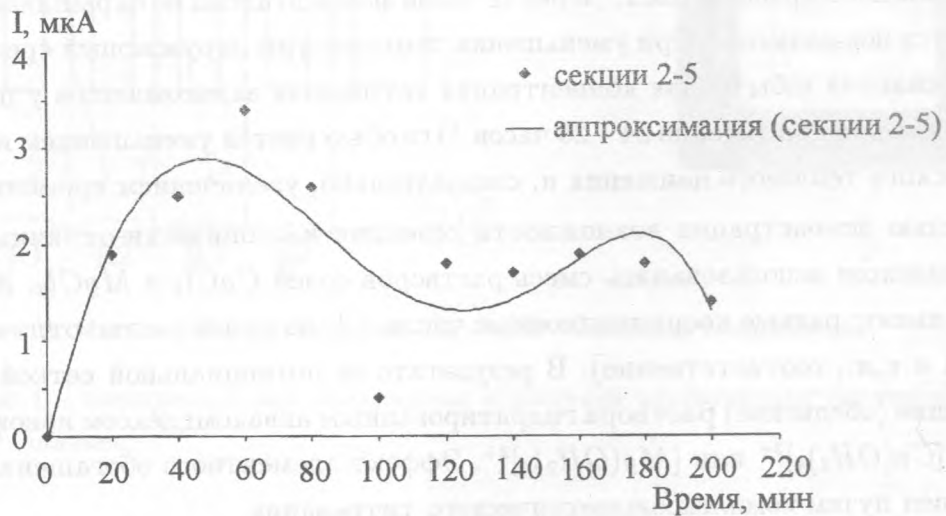


Рис. 8. Ток, индуцируемый при наложении асимметричного электрического поля ($E^+ = 2 \text{ В/см}$; $\nu = 40 \text{ кГц}$; коэффициент асимметрии 0.75; аппроксимация полиномом 5-й степени).

Асимметричная зависимость раскладывается на постоянную составляющую и ряд синусоид (ряд Фурье). Постоянная составляющая обеспечивает разделение разноименно заряженных аквакомплексов у заземленного и потенциального электродов независимо от

того – изолированы они от раствора или нет. Высокочастотная составляющая асимметричного электрического поля при изолированных электродах индуцирует ток, обусловленный дрейфом аквакомплексов. Скорость дрейфа определяется не только инерционными свойствами, но и гидродинамическим радиусом (структурой) сольватированного аквакомплекса. Они отличаются для аквакомплексов различного типа.

При дрейфе в одном направлении для катионных (анионных) аквакомплексов наблюдается селекция за счет различия нормальных (по отношению к плоскости электродов) составляющих вектора скорости центров инерции и траекторий их движения (см. рис. 4а).

Различие инерционных свойств катионных (анионных) аквакомплексов обусловлено:

1) различными массами катионов при равенстве координационных чисел, например, $[Li^6(OH_2)_4]^+$ и $[Li^7(OH_2)_4]^+$ или $[Ca^{40}(OH_2)_4]^{2+}$ и $[Mg^{24}(OH_2)_4]^{2+}$. В случае лития эффект может быть использован для обогащения по необходимому изотопу, в случае кальций-магний – для селективной очистки раствора от соли кальция или магния;

2) различными массами анионов при равенстве координационных чисел, например, $[S^{32}O_4(OH_2)_6]^{2-}$ и $[S^{34}O_4(OH_2)_6]^{2-}$ или $[NO_3(OH_2)_4]^-$ и $[IO_4(OH_2)_4]^-$. В случае серы эффект может быть использован для обогащения по необходимому изотопу, в случае азот-йод – для селективной очистки раствора от нитрата или периодата;

3) различными координационными числами, что может быть использовано для элементного обогащения раствора или для очистки по элементной примеси.

Обнаруженные эффекты имеют теоретическое объяснение и для каждого из них существует оптимальное сочетание амплитудно-частотных характеристик асимметричного электрического поля и состава раствора, позволяющее добиться максимального проявления полезного эффекта. Определение таких сочетаний в приборном и численном экспериментах представляет прикладной интерес и является предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, 1, Механика, М., Наука, 1988.

Поступила в редакцию 11 марта 2005 г.

После переработки 11 мая 2005 г.