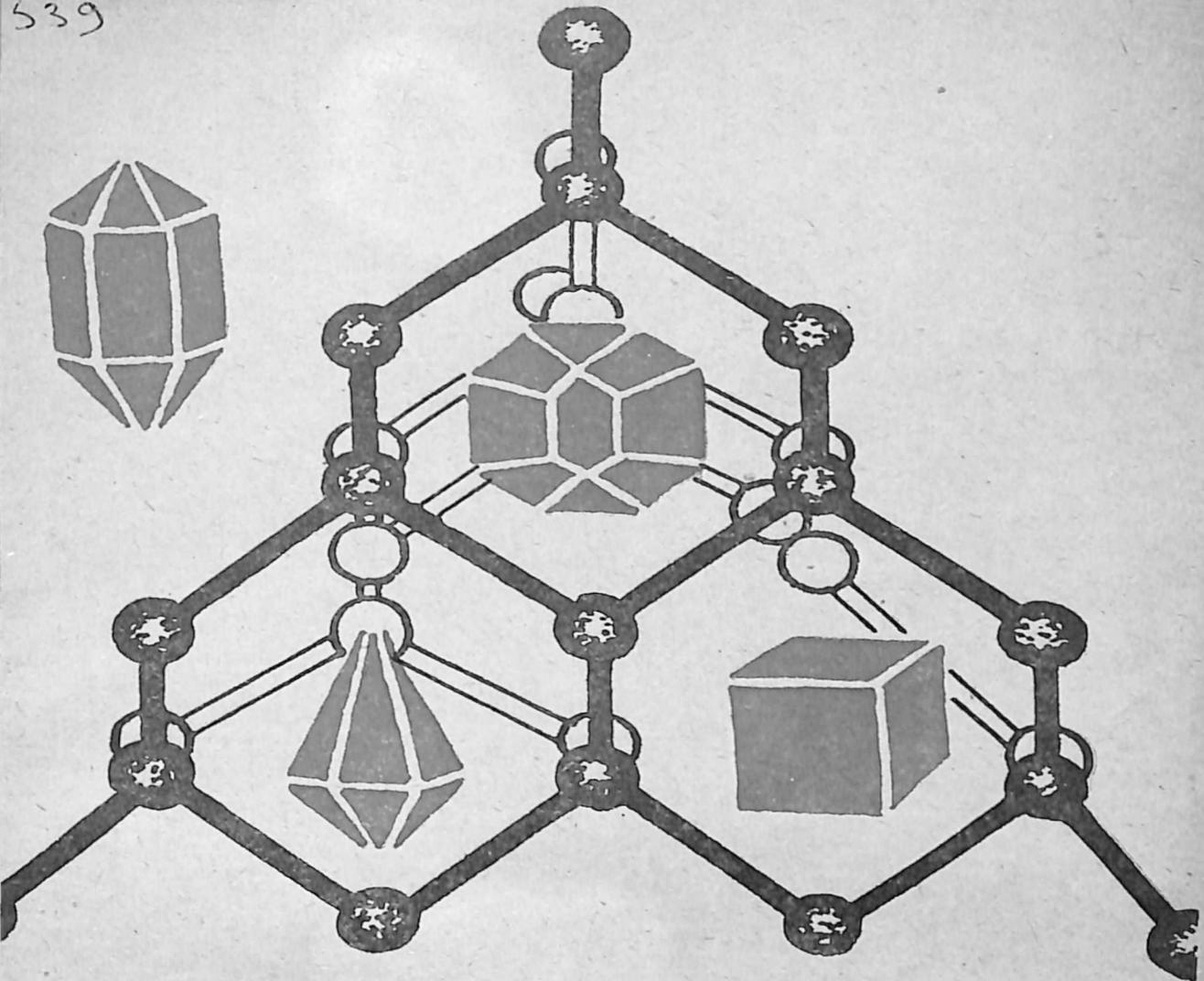


539



ФИЗИКА
ТВЕРДОГО ТЕЛА

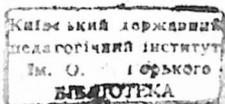
Киев — 1972

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

Киевский государственный педагогический институт
им. А.М.Горького

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Сборник статей



618571

75

Киев - 1972

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Сборник статей, 1972, 204 стр.

Сборник содержит исследования аспирантов и преподавателей педагогических институтов.

Статьи сборника охватывают вопросы изучения структуры, электрических, оптических, механических свойств полупроводников и их соединений, ферритов и других кристаллов.

Цикл работ посвящен исследованию теплофизических, электрических свойств полимеров и их композиций, важных вопросов физики твердых дисперсных систем.

Сборник рекомендуется для аспирантов и студентов физико-математических факультетов вузов, научных и инженерно-технических работников и всех тех, кто занимается изучением физических свойств твердых тел и дисперсных систем.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Дущенко В.П. /ответственный редактор/, Тычина И.И.,
Киричок П.П., Мирошниченко Ф.А., Барановский В.М.,
/ответственный секретарь/.

4. α - коэффициент внешнего массообмена
5. M_0 - масса сухого образца
6. ϵ - диэлектрическая проницаемость влажного тела.

Литература

1. Гинзбург А.С. Сб. "Тепло- и массоперенос", Минск, 1972, б., 206.
2. Панченко М.С., Дуценко В.П., Панасюк А.Л., Мосиевич А.С. ИФЖ, 1972, 22, 5, 801.
3. Казанский В.М. Сб. "Тепло- и массоперенос", Минск, 1972, б., 144.
4. Романовский И.А. Автореферат канд. диссертации. Киев, 1969.
5. Зубенко Ю.В., Маринова У.С. Вестник ЛГУ, 1970, 3, 16.
6. Ершов А.П., Чураев Н.В. Материалы конференции по совершенствованию методов определения влагосодержания в различных средах. Киев, 1970.
7. Брехунец А.Г., Манк В.В., Овчаренко Ф.Д. и др. ДАН СССР, 1970, 192, 3.

УДК 537.363

Т.С.Симонова, И.Т.Горбачук, С.С.Духин

НЕЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ТВЕРДЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Наиболее распространенным методом изучения электрических свойств взвешенных в электролите дисперсных частиц [1] является измерение их подвижности в постоянном однородном электрическом поле /электрофорез/.

Механизм электрофореза оказывается сложным, так как двойной электрический слой /ДС/ частицы в целом электронейтрален и дефор-

мируется /поляризуется/ внешним электрическим полем. В первых работах по теории электрофореза [2,3,4] поляризация двойного слоя не учитывалась. Овербек [5] впервые учел этот эффект в теории сферических коллоидных частиц.

Исключительно громоздкий аппарат теории поляризации ДС [5] удалось существенно упростить [6] в важном предельном случае тонкого ДС:

$$\chi a \gg 1, \quad /1/$$

где a - радиус частицы, χ^{-1} - толщина дебаевского радиуса экранирования.

Общей чертой всех существующих теорий поляризации ДС и ее влияния на электрофорез является учет только эффектов, линейных по полю. В результате общий для всех теорий вид формулы электрофореза таков:

$$\vec{U} = \frac{\epsilon \varphi}{6\pi\eta} F(\chi a, \varphi) \vec{E}, \quad /2/$$

где \vec{U} - скорость электрофореза, φ - электрокинетический потенциал, ϵ и η - диэлектрическая проницаемость и вязкость жидкости, \vec{E} - поле.

Эта формула справедлива лишь в достаточно слабых полях, при которых деформация ДС линейна по полю. Пределы применимости формулы по полю могут быть установлены лишь на основе более общей нелинейной теории поляризации ДС.

Ввиду значительных математических трудностей при построении нелинейной теории поляризации и электрофореза, приходится ограничить общность рассмотрения рядом упрощающих условий.

Предлагаемый в данной работе метод позволяет описать режим, характерный для относительно малым отклонением от линейности, т.е.

ставится задача нахождения следующего члена разложения в ряд функции $U(E)$.

Рассмотрение ведется для случая тонкого ДС /1/, для которого было показано, что

$$F(xa, \varphi) = \frac{3}{2} - F_1(xa, \varphi), \quad /3/$$

где F_1 - сложная функция, отражающая влияние линейной по полю поляризации на скорость U . При условии

$$Rel = \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right)/xa \ll 1 \quad /4/$$

оказывается [6], что $F_1(xa) \sim Rel$ и, следовательно, при условии /4/ влияние линейной поляризации на электрофорез незначительно. Однако нелинейная поляризация, как будет показано, может оказывать существенное влияние на электрофорез при выполнении условия /4/.

Таким образом, преодоление математических трудностей достигается за счет использования трех малых параметров, причем при проведении выкладок удерживаются лишь те члены, которые необходимы для получения формулы, описывающей эффекты не выше первого порядка по безразмерным критериям $(xa)^{-1}$ и Rel и не выше третьего по $\tilde{E} = eEa/kT$, где e - заряд электрона, K - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Рассматривается поляризация диффузного слоя сферической частицы в симметричном одновалентном электролите, причем игнорируется возможность существования или поляризации так называемой плотной части ДС, и электрокинетический потенциал отождествляется со скачком потенциала по сечению диффузного слоя

$$\varphi = \Phi(x=0)/E=0, \quad /5/$$

где x - расстояние до поверхности частицы, $\Phi(x)/_{E=0}$ - распределение потенциала по сечению равновесного ДС.

Нелинейная поляризация ДС. Распределение потенциала Ψ и концентрации ионов C^{\pm} в растворе электролита вокруг частицы в постоянном поле удовлетворяют следующим уравнениям^{*}:

$$\operatorname{div} \vec{j}^{\pm} = 0 \quad /6/ \quad \Delta \Psi = -\frac{x^2}{2}(C^{+}-C^{-}) \quad /7/$$

j^{\pm} - потоки анионов и катионов, которые мы представим суперпозицией электромиграционного и диффузионного потоков

$$\vec{j}^{\pm} = \mp C^{\pm} \vec{\nabla} \Psi - \vec{\nabla} C^{\pm} \quad /8/$$

В линейной теории поляризации [6] тонкого ДС потенциал Ψ и концентрация C^{\pm} были найдены в виде

$$\Psi = \varphi^0 + \varphi + \Phi \quad /9/, \quad C^{\pm} = 1 + C + j^{\pm} \quad /10/$$

где $\varphi^0 = -E(r + 1/2r^2) \cos \theta$ - потенциал обтекания, $\Phi(r)$ - негармоническая часть потенциала, отличная от нуля только в ДС, $\varphi(r)$ - гармонический поляризационный потенциал за пределами ДС /в диффузионном слое/, $j^{\pm}(r)$ - негармоническая концентрация катионов / + / и анионов / - / в ДС и $C^{+} = C^{-} = C$ - концентрация в диффузионном слое, r, θ - сферические координаты.

Уравнения /6/ - /7/ в линейной теории поляризации тонкого ДС переходили в следующие:

$$\Delta \Psi = 0 \quad /11/, \quad \Delta C = 0 \quad /12/, \quad \Delta \Phi = -x^2(j^{+} - j^{-})/2 \quad /13/$$

* Здесь и дальше /исключая описание эксперимента/ все буквенные обозначения относятся к безразмерным величинам, связь которых с размерными дается в Приложении I.

причем использовалось приближение квазиравновесности ДС с условием

$$j_n = 0 \quad /14/$$

в ДС /значок n обозначает нормальную компоненту вектора/, которое вскрывает зависимость j^\pm от Φ следующего вида:

$$j^\pm = (1+c)(e^{\pm\Phi} - 1). \quad /15/$$

В нелинейной теории мы также ограничимся случаем квазиравновесности, сохраняя зависимость /15/, но не линеаризуя ее по полю, как это делалось в линейной теории.

С учетом /15/ уравнение /13/ приобретает вид:

$$\Delta\Phi = x^2(1+c)\operatorname{sh}\Phi \quad /16/$$

Поскольку $x\alpha \gg 1$, ДС можно считать квазиплоским, пренебрегая тангенциальным изменением Φ по сравнению с радиальным и заменить $\Delta\Phi$ на $\frac{d^2\Phi}{dr^2}$. Первый интеграл измененного таким образом уравнения /16/.

$$\frac{d\Phi}{dr} = -2x\sqrt{1+c}\operatorname{sh}\frac{\Phi}{2} \quad /17/$$

За пределами квазиравновесного ДС уравнение непрерывности /6/ трансформируется к виду

$$\Delta\psi = -\vec{\nabla}c \cdot \vec{\nabla}(\psi^0 + \psi)/(1+c), \quad /18/$$

если только $\Delta c = 0$, что мы предположим выполняющимся. В дальнейшем отклонение от электронейтральности за пределами ДС можно оценить в соответствии с /7/ как

$$c^+ - c^- = -2\Delta\psi/x^2 \quad /19/$$

Граничными условиями в задаче служат электростатические условия непрерывности потенциала и нормальной компоненты индукции на поверхности частицы

$$\Psi|_{r=1} = \Psi'|_{r=1} \quad /20/, \quad \varepsilon \frac{\partial \Psi}{\partial r}|_{r=1} = \frac{\partial \Psi'}{\partial r}|_{r=1} \quad /21/$$

Штрихом обозначены внутренние характеристики частицы. В приближении /1/ уравнения непрерывности в ДС после интегрирования по его сечению с учетом условия квазиравновесности /14/ и непроницаемости поверхности частиц для ионов превращаются в свой поверхностный аналог:

$$\left[\pm(1+c) \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{\partial c}{\partial r} \right]_{r=1} = -\frac{1}{\sin \theta} \left[\pm(1+c) \nabla_{\theta} (\varphi^0 + \varphi) - \nabla_{\theta} c \right]_{r=1} \int (e^{\pm \varphi} - 1) dr \quad /22/$$

Разложим c и Ψ' в ряд по шаровым функциям

$$c = \sum c_n P_n(\cos \theta) r^{-(n+1)} \quad /23/, \quad \Psi' = \sum \Psi'_n P_n(\cos \theta) r^n \quad /24/$$

Φ - в ряд по полиномам Лежандра $P_n(\cos \theta)$

$$\Phi = \sum_n \Phi_n(r) P_n(\cos \theta) + \Phi|_{\varepsilon=0} \quad /25/$$

и представим φ в виде суммы решений уравнения Лапласа и частного решения неоднородного уравнения /18/

$$\varphi = \varphi^* + \sum_n \varphi_n P_n r^{-(n+1)} = \sum_n \varphi_n^*(r) P_n + \sum_n \varphi_n P_n r^{-(n+1)} \quad /26/$$

Найдя в линейном по полю приближения коэффициенты φ_1 и c_1 , подставим затем их в правую часть уравнения /18/, найдем φ, c, Φ в квадратичном по полю приближении и т.д.

Считая $\varphi_1, \Phi \ll \frac{3}{2} E; c_1 \ll 1; \frac{\partial \Phi}{\partial r} \gg \frac{\partial \varphi}{\partial r}$ получим в линейном по полю приближении из граничных условий /20/, /21/,

/22/

$$\Phi_1 = 3E/2\epsilon x \operatorname{ch} \frac{\varphi}{2} \quad /27/$$

$$\varphi_1 = 3E(\operatorname{ch} \frac{\varphi}{2} - 1)/x \quad /28/$$

$$C_1 = -3E \operatorname{sh} \frac{\varphi}{2}/x, \quad /29/$$

причем /27/ - /29/ получены в приближении $\sum \Phi_n P_n/2 \ll 1$, /30/
которое позволило $\operatorname{sh} \frac{\varphi}{2}$ разложить в ряд по $\sum \Phi_n P_n$.

В линейном по полю приближении условие /30/ выполняется, если

$$E < E_1 \approx \epsilon x \operatorname{ch} \frac{\varphi}{2} \quad /31/$$

Когда ряд /25/ сходится быстро, E_1 сохраняет свое значение и в области нелинейности.

Из /28/ и /29/ следует, что допущение $\varphi_1 \ll \frac{3}{2} E$ и $C < 1$ выполняется при условии /4/ и в полях

$$E < E_2 \approx (3 \operatorname{Re} l)^{-1} \quad /32/$$

Учет в правой части уравнения /18/ первого члена ряда /29/ и в сочетании с потенциалом обтекания приводит к следующему уравнению для φ^*

$$\Delta \varphi^* = C_1 E \left[\left(\frac{1}{r^6} - \frac{2}{r^3} \right) P_2 + \frac{1}{r^6} P_0 \right] \quad /33/$$

Частное решение этого уравнения имеет вид

$$\varphi^* = \frac{C_1 E}{3} \left[\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{2r^4} \right) P_2 + \frac{1}{4r^4} P_0 \right] = \varphi_2^* P_2 + \varphi_0^* P_0 \quad /34/$$

Выделяя в /20/ - /22/ члены симметричные P_2 и P_0 с использованием малых параметров в предположении сходимости рядов C , φ и Φ ,

получим с учетом /34/

$$\varphi_2 = -\frac{c_1 E}{3}; \quad \varphi_0 = -\frac{c_1 E}{3}; \quad \varphi_0^* = \frac{c_1 E}{12 r^4} \quad /35/$$

$$C_2 = -\frac{E}{\alpha} \left[C_1 \operatorname{sh} \frac{\varphi}{2} + \Phi_1 \operatorname{ch} \frac{\varphi}{2} \right]_{r=1} \quad /36/$$

$$\Phi_2 = -\frac{c_1 E}{3 \beta \operatorname{ch} \frac{\varphi}{2}} - \frac{\Phi_1^2 \operatorname{th} \frac{\varphi}{2}}{6} - \frac{c_1 \Phi_1}{3} - C_2 \operatorname{th} \frac{\varphi}{2} \quad /37/$$

Расчет электрофоретической подвижности. В линейном приближении по E угловая зависимость пространственного распределения радиальной U_r и тангенциальной U_θ составляющих гидродинамического поля скоростей выражается через $\operatorname{Cos} \theta$ и $\operatorname{Sin} \theta$, так что

$$U_\theta / r_{=1} = \alpha_1 \operatorname{Sin} \theta \quad /38/$$

При принятом нами условии /4/ линейная теория приводит к формуле для скорости электрофореза

$$U = \frac{2}{3} \alpha_1 \quad /39/$$

Несмотря на значительное усложнение угловой зависимости в нелинейной теории можно показать, что эта формула с небольшим изменением сохраняет свое значение и в нелинейной теории.

Как и в линейной теории, распределение скорости электроосмоса по сечению двойного слоя можно считать, рассматривая последний, как квазиплоский.

С учетом нелинейности в рамках используемых нами приближений описанная в /6/ процедура приводит к выражению

$$U_\theta / r_{=1} = \left[\frac{3}{2} \varphi E + \frac{3}{2} \Phi_0 E - \frac{3}{5} \Phi_1 (\varphi_2 + \varphi_2^*) - \frac{3}{10} \Phi_2 E \right]_{r=1} \quad /40/$$

Подстановка в эту формулу значений $\Phi_2, \Phi_1, C_1, \Phi_0, \Psi_2^*, \varphi$, согласно формулам /37/, /27/, /29/, /35/ / 36/, приводит к следующему результату

$$U - U_0 = U - \varphi E = \alpha E^3, \quad /41/$$

где U_0 - скорость электрофореза, рассчитанная по Смолуховскому в безразмерном виде, а

$$\alpha = \frac{1}{\chi^2} \operatorname{th} \frac{\varphi}{2} \left(\frac{1}{4\varepsilon} + \frac{3}{5} \operatorname{sh}^2 \frac{\varphi}{2} \right) \quad \text{для } \varepsilon > 1 \quad /42/$$

Переходя к размерным величинам, получим

$$\alpha = \frac{\delta U}{E^3} = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta} \cdot \frac{\operatorname{th} \frac{e\varphi}{kT} \cdot a^2}{(\chi a)^2 \cdot 27 \cdot 10^6} \cdot \frac{e}{kT} \left[\frac{\varepsilon'}{4\varepsilon} + \frac{3}{5} \operatorname{sh}^2 \left(\frac{e\varphi}{2kT} \right) \right], \quad /43/$$

где δU - отклонение измеренной скорости от рассчитанной по Смолуховскому, выраженное в см/сек., E выражено в в/см, остальные величины выражены в системе CGS.

Экспериментальное исследование нелинейного электрофореза.

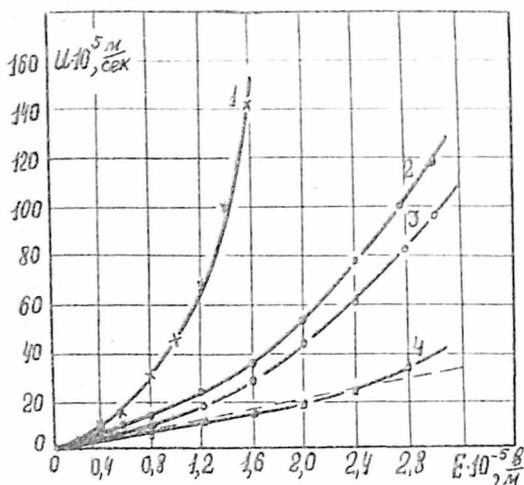
Методом микроскопического электрофореза в прямоугольной плоской камере размером 20 x 10 x 0,3 мм проведено исследование зависимости электрофоретической скорости U движения непроводящих сферических частиц поливинилхлорида радиусом 1-15 мкм в смеси диоксиана с изобутиловым спиртом от величины внешнего электрического поля E . Изменяя объемные соотношения диоксиана и изобутилового спирта, можно было управлять величинами диэлектрической проницаемости ε и удельной электропроводности \mathcal{K} дисперсионной среды.

Некоторые результаты исследования представлены на рис. 1, где условными знаками отмечены экспериментальные данные, а сплошными линиями изображены кривые, построенные по формуле /41/, но в размерной форме.

Линейная в области слабых полей зависимость U от E превращается в кубическую с ростом поля, так что экспериментальные

Рис. 1. Зависимость U от E .

1. $\mathcal{R} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$,
 $\mathcal{E} = 3,7$, $\lambda = 15 \text{ мкм}$.
2. $\mathcal{R} = 9,2 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$,
 $\mathcal{E} = 4,5$, $\lambda = 5 \text{ мкм}$.
3. $\mathcal{R} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$,
 $\mathcal{E} = 5,3$, $\lambda = 5 \text{ мкм}$.
4. $\mathcal{R} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$,
 $\mathcal{E} = 7,1$, $\lambda = 5 \text{ мкм}$.



кривые хорошо согласуются с теоретической зависимостью 41.

Для кривой 3 на рис. 1 штрихованной прямой показано линейное возрастание скорости электрофореза по Смолуховскому. Угол наклона этой прямой, определяемый по участку экспериментальной кривой в области малых полей позволяет рассчитать \mathcal{L} . Разность ординат экспериментальной кривой и штрихованной прямой равна δU . Отношение $\frac{\delta U}{E^3}$ для кривой 3 изменялось в пределах от $2 \cdot 10^{-12}$ до $2,7 \cdot 10^{-12}$ см/сек. / в/см⁻³, так что можно положить

$$\mathcal{L}_{\text{ср}} = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ см/сек. / в/см}^{-3}.$$

Принимая $\mathcal{E} = 20 \text{ мв}$, $e^{\mathcal{E}}/kT = 0,8$, $\alpha = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$, $\lambda_0 = 15$, $\mathcal{E} = 5,3$, $\mathcal{E}' = 2,4$, $\eta = 1,3 \cdot 10^{-2}$ пуаз, согласно формуле /43/, получим $\mathcal{L} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ см/сек. / в/см}^{-3}$. Примерно такая же степень согласия теоретических и экспериментальных значений получается для кривой 2.

Сопоставление с формулой /43/ для кривой 1 не проводилось, так как в этом случае не выполняется условие 4.

Приложение I

Связь безразмерных величин с размерными /размерные отбрасывает индекс P /:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_P}{a}; \quad \Psi = \frac{e}{kT} \Psi_P; \quad E = \frac{e}{kT} E_P a$$

$C = \frac{C_P}{C_0}$, где C_0 - равновесная концентрация в объеме электролита; $j^{\pm} = j_P^{\pm} a (D^{\pm})^{-1}$, где D^{\pm} - коэффициенты диффузии катионов / + / и анионов / - /; $x = x_P a$; $\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon'}$, где ϵ и ϵ' - соответственно диэлектрическая проницаемость среды и частицы

$$\rho = \rho_P a^2 \frac{e}{kT} \cdot \frac{4\tilde{n}}{\epsilon}; \quad U = \sigma_P \cdot \frac{4\tilde{n}}{\epsilon} \eta a \left(\frac{e}{kT}\right)^2$$

где η - вязкость среды, $\rho = \rho_P \frac{4\tilde{n} a^2}{\epsilon} \left(\frac{e}{kT}\right)^2$.

Литература

1. Shaw D. I., Electrophoresis, London-N-Y, 1969.
2. Smoluchowski M., in Sraetz B(ed), "Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus", vol.2, page 366, Leipzig, Germany, 1914.
3. Hückel E., Phys. Z., 1924, 25, 204.
4. Henry O.C., Proc. Roy. Soc (London), 1933, A133, 106.
5. Overbeek J. Th. G., Kolloid Beih., 1943, 54, 287.
6. Духин С.С., Семенович Н.М. Коллоидный журнал, 1970, 52, 366