

Кинетика агрегирования в неполярных жидких диэлектриках

А. И. Жакин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет»,
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, Россия, e-mail: zhakin@mail.ru

Методом диффузионной кинетики взаимодействующих частиц при отсутствии и наличии внешних сил вычисляются коэффициенты рекомбинации и константы диссоциации ионных и дипольных растворов. Рассматривается влияние внешних полей на рекомбинационные процессы. Уточняются сложившиеся представления о рекомбинационно–диссоциационных процессах и исправляются некоторые неточности в концепции ионных пар, теории Онзагера – усилении диссоциации электрическим полем, поляризации жидкости и др. Даются критерии агрегационной устойчивости и определяется шкала характерных времен агрегации.

Ключевые слова: диффузионная кинетика, ионы, диполи, подвижность, коэффициент рекомбинации, константа скорости диссоциации, седиментационная устойчивость.

УДК 532.5:537.58:537.84:538.3:541.24

ВВЕДЕНИЕ

Слабоконцентрированные растворы ионных либо дипольных примесей довольно часто встречаются в приложениях. Например, в электрогидродинамике – это раствор трансформаторного масла с бутиловым спиртом, или жидкие диэлектрики, содержащие примесные ионы или ионные пары [1–4]. В феррогидродинамике – это коллоидные растворы (магнитные жидкости, МЖ), содержащие магнитные наночастицы размером 3–15 нм (магнетит Fe_3O_4 , феррит $MnZn$, кобальт и др.), – см. обзор [5], приложения в [6].

В ионно–дипольных растворах рекомбинационные процессы приводят к агрегации примеси в виде ионных пар, тройников, дипольных димеров и в конце концов к седиментационной неустойчивости [1]. В зависимости от характера взаимодействия между компонентами в агрегатах они могут распадаться на свободные частицы (диссоциировать). В результате возникает некое равновесное состояние между свободными частицами и агрегатами с новыми физическими свойствами, например электропроводности, приводящей в жидких диэлектриках к электрогидродинамическим течениям [7–9].

Исследования показывают, что в растворах лимитирующей стадией образования агрегатов является процесс сближения частиц. Поэтому скорости рекомбинации и диссоциации описываются диффузионной кинетикой. Важно отметить, что процесс сближения существенно зависит от размеров частиц. В свою очередь, размер частиц определяется характером их взаимодействия с растворителем (сольватацией). Например, поляризационная сольватация ионов обуславливается поляризацией молекул растворите-

ля, непосредственно контактирующих с ионом. В результате ион окружается сильно поляризованными молекулами (поляризационной «шубой»). За счет ион–дипольного взаимодействия ион движется вместе со своей поляризационной «шубой», что приводит к увеличению его эффективного радиуса и уменьшению подвижности. Таким образом, задача о рекомбинационных и диссоциационных процессах неразрывно связана с проблемой определения сольватационных размеров моночастиц.

В данной работе даются примеры расчетов коэффициентов рекомбинации и констант диссоциации ионных и дипольных растворов, а также влияния внешних полей на рекомбинационные процессы. И, на наш взгляд, не только уточняются сложившиеся представления, но и исправляются некоторые неточности в концепции ионных пар, теории Онзагера – усилении диссоциации электрическим полем, поляризации жидкости, размерах ионов в растворах с учетом их сольватации и др.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИФFUЗИОННОЙ КИНЕТИКИ

Вычисления проведем на примере частиц, которые могут быть заряженными и иметь дипольные моменты \vec{p}_j (нижний индекс j нумерует частицы). Рассматривается слабоконцентрированный раствор жидкости, так что между частицами в силу слабой концентрации происходят только парные взаимодействия. Выделим физически малый объем V , линейные размеры которого порядка среднего расстояния между частицами (рис. 1). Введем декартовую систему координат, направив ось z вдоль вектора \vec{r} , соединяющего

диполи \vec{p}_2 и \vec{p}_1 , так что дипольные моменты частиц выражаются через углы сферической системы координат θ_j, φ_j ($j = 1, 2$) как

$$\vec{p}_j = p_j (\sin \theta_j \cos \varphi_j \vec{e}_x + \sin \theta_j \sin \varphi_j \vec{e}_y + \cos \theta_j \vec{e}_z) \quad (1)$$

$$(j = 1, 2),$$

где $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ – орты декартовой системы координат (x, y, z) (рис. 1). Здесь ради общности считаем, что величины магнитных моментов частиц разные.

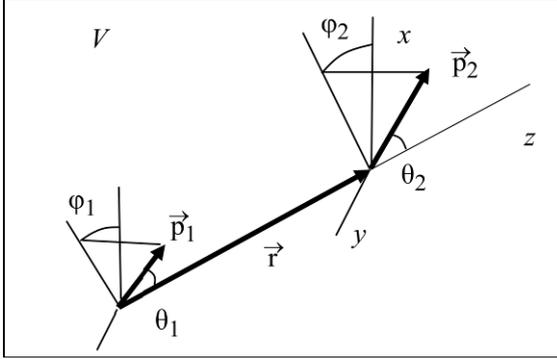


Рис. 1. Выбор контрольного объема V и системы координат.

Пусть \vec{r}_1, \vec{r}_2 – радиусы-векторы диполей 1, 2, так что $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ – расстояние между рассматриваемыми диполями. Введем вероятность $d^4 W_{12}$ одновременного нахождения одиночных диполей 1, 2 в элементарных объемах dV_1, dV_2 , находящихся на расстоянии $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ друг от друга и ориентированных в телесные углы $d\Omega_1, d\Omega_2$, как $d^4 W_{12} = f_{ir\Omega} dV_1 dV_2 d\Omega_1 d\Omega_2$, где $f_{ir\Omega} = f_{ir\Omega}(\vec{r}, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)$ – функция распределения, определяющая трансляционные и вращательные движения диполей. В силу независимости вращательного и трансляционного движений можно представить функцию $f_{ir\Omega}$ как произведение $f_{ir\Omega} = f_{tr} f_{\Omega}$, где f_{tr} описывает трансляционное, f_{Ω} – вращательное движение.

Действуя по методике [10], получаем следующие уравнения, определяющие функцию распределения

$$\text{div } \vec{v} = 0, \vec{v} = -(D_1 + D_2) \nabla f_{ir\Omega} + f_{ir\Omega} (b_2 \vec{F}_2 - b_1 \vec{F}_1), \quad (2)$$

$$\text{div}_{\Omega_j} (-D_{\Omega_j} \nabla_{\Omega_j} f_{\Omega} + b_{\Omega_j} f_{\Omega} \vec{L}_j \times \vec{l}_j) = 0 \quad (3)$$

$$(j = 1, 2),$$

где \vec{v} – относительная скорость сближения частиц; ∇ – градиент по координатам вектора \vec{r} ; ∇_{Ω_j} – градиент по угловым переменным θ_j, φ_j ; D_j, b_j ($D_{\Omega_j}, b_{\Omega_j}$) – коэффициенты диффузии и подвижности j -й частицы при трансляционном

(вращательном) движении; \vec{F}_j, \vec{L}_j – сила и момент сил, действующие на j -ю частицу, $\vec{l}_j = \vec{p}_j / p_j$ – единичный вектор, описывающий вращение диполя \vec{p}_j .

Граничные и интегральные условия, накладываемые на функции f_{tr}, f_{Ω} , имеют в случае рекомбинации частиц

$$r \gg R_{12} : \iint_{\Omega_0} f_{tr\Omega} d\Omega_1 d\Omega_2 / (4\pi)^2 = 1;$$

$$r = R_{12} : f_{tr} = 0. \quad (4)$$

В случае диссоциации димерных комплексов граничные и интегральные условия записываются как

$$\iiint_{\Omega \Omega^*} f_{tr\Omega} dV_2 \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{(4\pi)^2} = 1;$$

$$r \rightarrow \infty : f_{tr\Omega} \rightarrow 0, \quad (5)$$

где V^* – область, в которой находится частица 2 около частицы 1 в димере.

В случае электрических диполей

$$\vec{L}_j = \vec{p}_j \times \vec{E}_j, \vec{E}_j = \vec{E} + \vec{E}_{pj} \quad (j = 1, 2), \quad (6)$$

где \vec{E} – напряженность внешнего поля; \vec{E}_{pj} – напряженность поля, индуцированного противоположным диполем, с которым происходит рекомбинация.

Таким образом, уравнения (2), (3) вместе с граничными условиями (4), (5) однозначно определяют функцию $f_{ir\Omega}$.

Скорость ξ_r и коэффициент α_{12} парной рекомбинации определяются как [10]:

$$\xi_r = \alpha_{12} n_1 n_2, \alpha_{12} = \iint_{\Omega} \left(\int_S \vec{v} \cdot \vec{n} dS \right) \frac{d\Omega_1}{4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi}, \quad (7)$$

где относительная скорость \vec{v} вычисляется согласно (2).

Скорость диссоциации ξ_d и константа скорости диссоциации k_d димеров выражаются как

$$\xi_d = k_d N, k_d = \int_S \vec{v} \cdot \vec{n} dS, \quad (8)$$

где N – объемная плотность числа димеров; S – поверхность, охватывающая частицу сорта 1, \vec{n} – внешняя нормаль к S .

Таким образом, для вычисления α_{12}, k_d достаточно вычислить функцию $f_{ir\Omega}$, то есть решить задачи (2)–(5).

2. РЕКОМБИНАЦИЯ ПРИ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ

При потенциальности внутренних сил, определяющих вращательные моменты \vec{L}_j , уравне-

ние (3) записывается в виде [11]:

$$-D_{\Omega j} \Delta_{\Omega j} f_{\Omega} + b_{\Omega j} \operatorname{div}_{\Omega j} [f_{\Omega} (-\nabla_{\Omega j} U)] = 0, \quad (9)$$

где U – энергия взаимодействия между частицами.

Решение уравнения (9), с учетом формулы Эйнштейна [12] $D_{\Omega j}/b_{\Omega j} = k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана, интегрального условия в (4) и асимптотики $U \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, записывается в виде распределения Гиббса:

$$f_{\Omega} = \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right). \quad (10)$$

При потенциальности сил межчастичного взаимодействия $\vec{F}_2 = -\vec{F}_1 = -\nabla U$ трансляционное уравнение (2) записывается как

$$\operatorname{div}[k_B T \nabla f_{ir\Omega} + f_{ir\Omega} \nabla U] = 0. \quad (11)$$

Решение этого уравнения с учетом граничных условий (14) записывается в виде $f_{ir\Omega} = f_{\Omega} f_{ir}$, где f_{Ω} определяется согласно (10), а f_{ir} выражается как

$$f_{ir} = 1 - \int_r^{\infty} r^{-2} \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) dr \Big/ \int_{R_{12}}^{\infty} r^{-2} \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) dr. \quad (12)$$

Как и следовало ожидать, функция распределения $f_{ir\Omega}$ имеет вид произведения вращательной и трансляционной функций распределения. Обратим внимание на то, что при диполь–дипольном или диполь–зарядном взаимодействии как функция вращательного f_{Ω} , так и функция трансляционного распределения зависят от углов ориентации диполей θ_j , φ_j . Далее при потенциальности сил взаимодействия между частицами коэффициент парной рекомбинации выражается как

$$\alpha_{12} = (D_1 + D_2) \int \int_{\Omega} \left(\int_{R_{12}}^{\infty} r^{-2} \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) dr \right)^{-1} \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi}. \quad (13)$$

3. РЕКОМБИНАЦИЯ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ

В случае сильных внешних полей: $F_j \gg |U_0|/R_{12}$, где U_0 – характерное значение потенциала межчастичного взаимодействия, можно не учитывать диффузионное движение и вычислять коэффициент рекомбинации, исследуя траектории движения частиц следующим образом [13, 14].

Будем считать, что внешние силы, действующие на рекомбинирующие частицы, постоянны и однонаправленны: $\vec{f}_j = \vec{\tau} f_j$ ($j = 1, 2$), где $\vec{\tau}$ – единичный вектор, определяющий направление действия внешней силы в области рекомбинации. С учетом потенциальных сил межчастичного взаимодействия для относительной скорости \vec{v} получаем

$$\begin{aligned} d\vec{r}/dt = \vec{v} &= b_2 \vec{F}_2 - b_1 \vec{F}_1 = \\ &= -(b_1 + b_2) \nabla U + \vec{\tau} u, \end{aligned} \quad (14)$$

где $u = b_2 f_2 - b_1 f_1$ – относительная скорость движения частиц под действием внешних сил; U – энергия взаимодействия между частицами.

Соотношение (14) определяет траектории относительного движения частиц. Введем цилиндрическую систему координат (x, r, φ) , движущуюся вместе с частицей 1 и ось x которой направлена вдоль внешней силы. Исследования показывают, что при старте частицы из бесконечности существует такое значение r^* , что при $r < r^*$ траектории частицы 2 заканчиваются в начале системы координат, то есть рекомбинируют, а при $r > r^*$ – на бесконечности (нет рекомбинации). Тогда коэффициент рекомбинации запишется как

$$\alpha_{12} = i \sigma_*, \quad \sigma_* = \pi r_*^2. \quad (15)$$

Это соотношение по виду совпадает с выражением для α_{12} в газах, поэтому естественно назвать r^* прицельным параметром; σ_* – сечением столкновения. На основе (15) теория рекомбинации заряженных частиц была развита в работе [13], магнитных частиц в сильном неоднородном магнитном поле – в [14]. Методику расчета r^* рассмотрим в подразделе 4.5.

4. ПРИМЕРЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПАРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ ПРИ ОТСУТСТВИИ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ

В этом разделе рассматриваются различные предельные случаи, при которых коэффициент рекомбинации имеет аналитический вид.

4.1. Рекомбинация нейтральных частиц

Когда частицы не заряжены и не имеют электрического момента, они движутся только за счет диффузии ($U = 0$ и $f_{ir\Omega} = f(r)$), уравнение (3) удовлетворяется тождественно (для любой функции) для $f(r)$, которая на основании уравнения $\Delta f = 0$ с учетом граничных условий (4) имеет вид $f(r) = 1 - R_{12}/r$. В этом случае из (13) получаем формулу Смолуховского [1]:

$$\alpha_{12} = 4\pi(D_1 + D_2)R_{12} \equiv \alpha_0. \quad (16)$$

4.2. Рекомбинация заряженных частиц

При отсутствии внешнего электрического поля взаимодействие между ионами происходит за счет кулоновских сил:

$$\vec{F}_2 = -\vec{F}_1 = -\nabla U_{ee}, \quad U_{ee} = \mp \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (17)$$

где верхний знак минус берется при разноименных зарядах, плюс – при одноименных (e_1, e_2 – величины зарядов); здесь и ниже ε – диэлектрическая проницаемость растворителя.

Функции распределения выражаются по формуле (12), в которой $f_{tr} = f_{tr\Omega}$. Коэффициент парной рекомбинации разноименных зарядов согласно (13) выражается как (формула Дебая)

$$\alpha_{12} = \pm 4\pi(D_1 + D_2)r_{ee} / [1 - \exp(\mp r_{ee} / R_{12})] \equiv \alpha_{ee},$$

$$r_{ee} = \frac{|e_1 e_2|}{4\pi\varepsilon_0 k_B T}. \quad (18)$$

Здесь верхний знак соответствует разноименно заряженным ионам, нижний – одноименным, параметр r_{ee} определяет характерный радиус ионного взаимодействия.

При малых размерах ионов ($r_{ee} \gg R_{12}$) для разноименно заряженных зарядов из (18) с учетом $D_j/b_j = k_B T/e_i$ получаем соотношение Ланжевена:

$$\alpha_{ee} = (b_1 e_2 + b_2 e_1) / \varepsilon \varepsilon_0. \quad (19)$$

Коэффициент рекомбинации одноименно заряженных зарядов при $r_{ee} \gg R_{12}$ стремится к нулю. При крупных ионах $r_{ee} \ll R_{12}$ в обоих случаях одноименно и разноименно заряженных зарядов из (18) следует формула Смолуховского (16).

4.3. Рекомбинация диполей и ионов

Потенциальная энергия взаимодействия иона и электрического диполя с дипольным моментом \vec{p} выражается как

$$U_{de} = e \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3} = \frac{e p \cos\theta_1}{4\pi\varepsilon_0 r^2}, \quad (20)$$

где e – величина заряда иона (для определенности считаем заряд положительным); p – диполя; θ_1 – угол между векторами \vec{p} и \vec{r} .

Так как потенциал иона сферически-симметричный, то в (13) осреднение производится только по углам ориентации диполя θ_1, φ_1 , что после некоторых преобразований дает

$$\alpha_{12} = \alpha_0 B_{de}(\gamma_d) \equiv \alpha_{de}, \quad (21)$$

$$B_{de}(\gamma_d) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\int_1^\infty s^{-2} \exp(-\gamma_d x / s^2) ds}, \quad \gamma_d = \frac{r_p^2}{R_{12}^2},$$

$$r_p = \sqrt{\frac{e p}{4\pi\varepsilon_0 k_B T}}, \quad (22)$$

где α_0 – коэффициент рекомбинации Смолуховского (16), параметр r_p определяет характерный размер диполь-ионного взаимодействия. Вводя замену $\gamma_d/s^2 = t^2$ и представляя интеграл (22) в

виде суммы двух, запишем (21) в виде

$$\alpha_{de} = \alpha_0 (I_+ + I_-), \quad I_+ = \sqrt{\gamma_d} B_+(\gamma_d),$$

$$I_- = \sqrt{\gamma_d} B_-(\gamma_d), \quad (23)$$

$$B_{\pm}(\gamma_d) = \int_0^1 \left(\int_1^{\sqrt{\gamma_d}} \exp(\mp x t^2) dt \right)^{-1} dx.$$

Интеграл I_+ соответствует ориентации диполя отрицательным концом по направлению положительного иона, когда диполь и ион притягиваются, а I_- соответствует случаю отталкивания. Поэтому естественно ввести понятия коэффициентов рекомбинации по отношению к различным ориентациям диполя, а именно $\alpha_{de}^+ = \alpha_0 I_+$ – коэффициент рекомбинации к притягивающему концу, $\alpha_{de}^- = \alpha_0 I_-$ – отталкивающему концу (рис. 2). Зависимости интегралов $B_+(\gamma_d)$, $B_-(\gamma_d)$, $B_{de}(\gamma_d) = B_+(\gamma_d) + B_-(\gamma_d)$ от γ_d представлены на рис. 2.

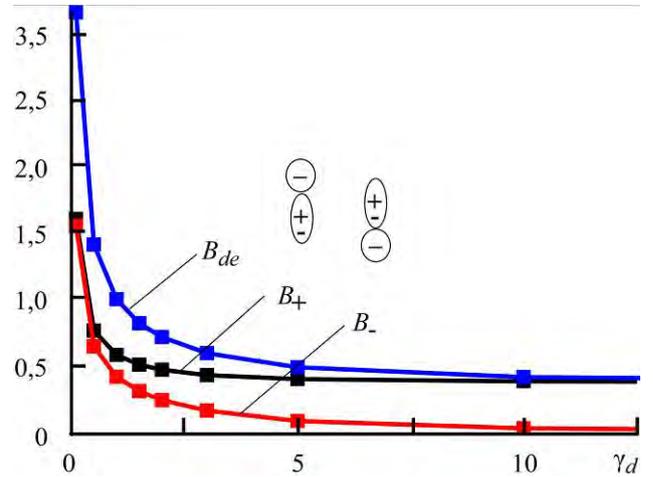


Рис. 2. Зависимости B_{de} , B_+ , B_- от γ_d при ион-дипольной рекомбинации.

Вычисления показывают, что в случае малых дипольных моментов либо крупных частиц ($\gamma_d = r_p^2 / R_{12}^2 \ll 1$) будет $\sqrt{\gamma_d} B_{de}(\gamma_d) = 1$, и рекомбинация происходит по механизму Смолуховского $\alpha_{de} = \alpha_0$. В случае больших дипольных моментов либо мелких частиц ($\gamma_d = r_p^2 / R_{12}^2 \gg 1$) рекомбинация происходит только со стороны притягивающего конца диполя ($B_+ = 2/(3\sqrt{\pi})$, $B_- = 0$). В этом случае

$$\alpha_{de} = \alpha_0 I_+ = (8/3)\sqrt{\pi}(D_1 + D_2)r_p. \quad (24)$$

Говорить о том, что при $\gamma_d = r_p^2 / R_{12}^2 \gg 1$ ион при рекомбинации присоединяется к притягивающему концу диполя, некорректно. Действительно, при контакте диполя и иона существенную роль играют короткодействующие дисперсионные силы, которые не учтены в рассмотренных выше вычислениях.

4.4. Рекомбинация диполей

Энергия диполя \vec{p}_2 в электрическом поле диполя \vec{p}_1 определяется как $U_{dd} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1$, $\vec{E}_1 = -\nabla\Phi_1$, где $\Phi_1 = \vec{p}_1 \cdot \vec{r} / (4\pi\epsilon_0 r^3)$ – потенциал диполя \vec{p}_1 , \vec{r} – вектор, соединяющий диполи (рис. 1). Используя (1), после несложных преобразований получаем

$$U_{dd} = -\frac{P_1 P_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} Y(\theta_j, \varphi_j), \quad (25)$$

$$Y = Y(\theta_j, \varphi_j) = \\ = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2),$$

где p_1, p_2 – величины электрических дипольных моментов.

Силы междипольного взаимодействия $\vec{F}_2 = -\vec{F}_1 = (\vec{p}_2 \cdot \nabla) \vec{E}_1$ потенциальны в силу $(\vec{p}_2 \cdot \nabla) \vec{E}_1 = \nabla(\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1) = -\nabla U_{dd}$. Поэтому можно использовать общую формулу (13), которую после очевидных замен ($x_j = \cos \theta_j$ ($j = 1, 2$)) с учетом симметрии функции $Y(\theta_j, \varphi_j)$ по угловым переменным удобно представить в виде

$$\alpha_{12} = \alpha_0 \gamma_{dd}^{1/3} B_{dd} \equiv \alpha_{dd}, \quad (26)$$

$$B_{dd} = B_+^{(1)} + B_-^{(1)} + B_+^{(2)} + B_-^{(2)},$$

$$B_{\pm}^{(1,2)} = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^{\pi/2} J_{\pm}^{(1,2)} d\varphi dx_2 dx_1,$$

$$J_{\pm}^{(j)} = \frac{1}{\int_0^{\gamma_{dd}^{1/3}} \exp(\mp Y_j s^3) ds} \quad (j = 1, 2),$$

$$Y_1 = 2x_1 x_2 - \sqrt{(1-x_1^2)(1-x_2^2)} \cos \varphi,$$

$$Y_2 = 2x_1 x_2 + \sqrt{(1-x_1^2)(1-x_2^2)} \cos \varphi,$$

где α_0 определяется по (16), параметр γ_{dd} выражается как

$$\gamma_{dd} = \frac{r_{pp}^3}{R_{12}^3}, \quad r_{pp} = \left(\frac{P_1 P_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/3}. \quad (27)$$

Отметим, что соотношение (26) справедливо в случае рекомбинации магнитных диполей, при этом параметре γ_{dd} выражается как

$$\gamma_{dd} = \frac{r_{mm}^3}{R_{12}^3}, \quad r_{mm} = \left(\frac{\mu_0 m_1 m_2}{4\pi k_B T} \right)^{1/3}, \quad (28)$$

где r_{mm} – характерный размер диполь-дипольного взаимодействия магнитных частиц, где m_1, m_2 – величины магнитных моментов.

Вычисления показывают, что при $\gamma_{dd} \ll 1$ имеет место $\gamma_{dd}^{1/3} B_{dd} = 1$, и в этом случае $\alpha_{dd} = \alpha_0$. В общем случае зависимости $B_{dd}, B_{\pm}^{(1,2)}$ от γ_{dd} представлены на рис. 3, из которого видно, что при $\gamma_{dd} \gg 1$ значения этих коэффициентов асимптотически приближаются к константам:

$B_+^{(1)} \rightarrow 0,11$; $B_-^{(1)} \rightarrow 0,09$; $B_+^{(2)} \rightarrow 0,26$; $B_-^{(2)} \rightarrow 0$, так что $B_+^{(1)} + B_-^{(1)} \approx B_+^{(2)}$, а их сумма $B_{dd} \rightarrow 0,46$. Коэффициенты $B_{\pm}^{(1,2)}$ отвечают различным ориентациям диполей. Так, коэффициент $B_+^{(2)}$ соответствует цепочной ориентации, когда диполи ориентированы притягивающимися концами, коэффициент $B_-^{(2)}$ – цепочной ориентации отталкивающимися концами, а коэффициенты $B_+^{(1)}, B_-^{(1)}$ – боковой ориентации (рис. 3). Так же как и в случае ион-дипольного взаимодействия, можно ввести понятие коэффициентов рекомбинации по отношению к различным ориентациям диполей: $\alpha_{\pm}^{(1,2)} = \alpha_p B_{\pm}^{(1,2)}$, $\alpha_p = 4\pi(D_1 + D_2)r_{pp}$. Таким образом, при сильном диполь-дипольном взаимодействии ($\gamma_{dd} \gg 1$) получаем асимптотику:

$$\alpha_{dd} = 1,7\pi(D_1 + D_2)r_{pp}. \quad (29)$$

Из рис. 2 и 3 видно, что приближенно, с точностью до нескольких процентов, можно считать, что случай сильных ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействий реализуется при $\gamma_d \geq 10, \gamma_{dd} \geq 10$.

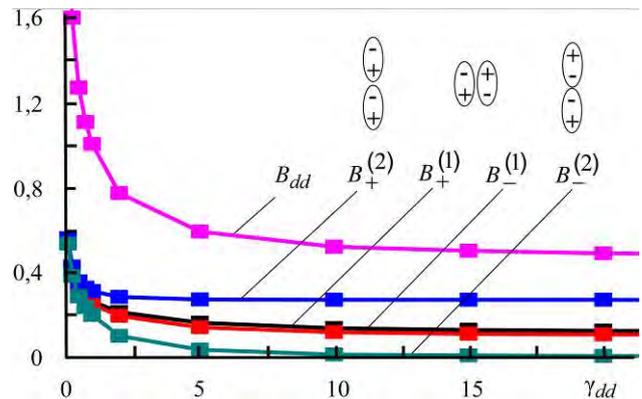


Рис. 3. Зависимости $B_{dd}, B_{\pm}^{(1,2)}$ от γ_{dd} при диполь-дипольной рекомбинации.

Оценим γ_{dd} в случае электрических диполей в приложениях к электрогидродинамике (ЭГД). То есть растворителем будем считать индифферентный жидкий диэлектрик (различные типы масел: трансформаторное, минеральное и т.д., углеводородное топливо: керосин, бензины и др.). Для интенсификации ЭГД течений часто используют полярные примеси – молекулы органических спиртов (этиловый, бутиловый и т.д.) [4, 8, 15, 16]. Следует учитывать, что жидкие диэлектрики содержат растворенный воздух в виде микропузырьков [17], однако в силу того, что молекулы, состоящие из симметрично расположенных либо одинаковых атомов (например, $I_2, O_2, N_2, Cl_2, CO_2$), не имеют дипольного момента, компоненты O_2, N_2, CO_2 не участвуют в дипольной агрегации. Дипольные моменты примесных полярных молекул жидкостей, применяемых на

Дипольные моменты некоторых молекул в дебаях ($1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) при 25°C

Молекула	d, D	Молекула	d, D
Насыщенные углеводороды C_nH_{2n+2}	0	Метилловый спирт CH_3OH	1,7
Бензол C_6H_6	0	Этиловый спирт C_2H_5OH	1,69
$C_6H_5CH_3$	0,37	Изобутиловый спирт C_4H_9OH	1,64
H_2O	1,84	Диметилфталат $C_{10}H_{10}O_4$	2,8
Уксусная кислота CH_3COOH	1,74	$(CH_3)_2CO$	2,8

практике, представлены в таблице, из которой видно, что типичные значения дипольных моментов имеют порядок 1,7D.

Принимая $p = 1,7D$, $\varepsilon = 2$, $T = 300$ К, из (40) получаем $r_{pp}^3 = 0,36 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$. Линейные размеры молекул углеводородов можно оценить по длинам связей С–С – 0,15 нм, С–О – 0,113 нм, Н–О – 0,1013 нм [18]. С учетом этих данных можно оценить линейные размеры молекул спиртов и соответствующие значения γ_{dd} : метилена – 0,2 нм, $\gamma_{dd} = 4,5$; этилена 0,4 нм, $\gamma_{dd} = 0,56$; изобутилена – 0,7 нм, $\gamma_{dd} = 0,1$. Отсюда видно, что при одних и тех же значениях дипольных моментов с увеличением размеров диполей интенсивность их взаимодействия уменьшается. В спиртовом ряду метилен – этилен – бутилен наиболее интенсивно агрегируются молекулы метилена, наименее – бутилена.

4.5. Рекомбинация в постоянных внешних полях

Из (15) видно, что в сильных полях для вычисления коэффициента рекомбинации необходимо определить прицельный параметр r_* . Методу вычисления прицельного параметра r_* покажем на примере рекомбинации ионов A^{+z_1} , B^{-z_2} в постоянном внешнем электрическом поле.

В системе координат с началом в центре положительного иона двигающаяся вместе с ним относительная миграционная скорость отрицательного иона определяется как

$$\vec{v} = -b_2(\vec{E} + \vec{E}_1) - b_1(\vec{E} + \vec{E}_2),$$

$$\vec{E}_1 = e_1 r / (4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3), \quad \vec{E}_2 = -e_2 r / (4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3),$$

где $\vec{E}, \vec{E}_1, \vec{E}_2$ – напряженности полей (внешнего, положительного и отрицательного ионов). Вычисления удобно проводить в декартовой системе координат, ось x которой направлена вдоль \vec{E} , а начало в центре положительного иона (частицы 1). Уравнения движения и соответствующие начальные условия имеют вид:

$$dx/dt = -u - ax/r^3, \quad dy/dt = -ay/r^3,$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}; \quad (30)$$

$$t = 0: \quad x = x_0, \quad y = y_0;$$

$$u = (b_1 + b_2)E, \quad a = (b_1 e_2 + b_2 e_1) / (4\pi\varepsilon_0 \varepsilon).$$

Здесь x_0 – произвольное число, имеющее порядок среднего расстояния между ионами; y_0 играет роль прицельного параметра; E – величина напряженности внешнего поля; e_1, e_2 – величины зарядов ионов.

Качественное исследование задачи (30) показывает, что существует такое значение r_* , когда при $y_0 < r_*$ траектории отрицательного иона заканчиваются в начале системы координат (случай рекомбинации), а при $y_0 > r_*$ уходят в бесконечность. Причем при $y_0 = r_*$ отрицательный ион попадает в точку покоя с координатами $x_1 = -x_*$, $y = 0$, где $x_* = \sqrt{a/u}$, которая определяет граничную траекторию. Для вычисления y_* перейдем к безразмерным переменным $\eta = x/x_*$, $\xi = y/x_*$, $\tau = t/t_*$, $t_* = x_*/u$. Тогда задача (43) будет иметь вид, не содержащий физических параметров $d\eta/d\tau = -1 - \eta/\rho^3$, $d\xi/d\tau = -\xi/\rho^3$, $\rho = \sqrt{\eta^2 + \xi^2}$, при граничных условиях $\tau = 0$: $\eta = \eta_0$, $\xi = \xi_0 = y_0/x_*$. Вычисления показали, что граничная траектория в безразмерных переменных определяется значением $\xi_0 = \xi_* = 2$. Таким образом, $r_* = \xi_* x_* = 2x_*$, и коэффициент рекомбинации выражается по формуле Ланжевена (19). То есть коэффициент рекомбинации в модели точечных ионов не зависит от напряженности внешнего поля. При учете размеров ионов независимость коэффициента рекомбинации от внешнего поля будет при $r_* > R_{12}$. С ростом поля параметр x_* уменьшается, а следовательно, уменьшается и прицельный параметр $r_* = 2x_*$. При $r_* \leq R_{12}$ следует положить $r_* = R_{12}$, так что коэффициент рекомбинации ионов будет линейно возрастать по полю:

$$\alpha_{ee} = \pi(b_1 + b_2)R_{12}^2 E. \quad (31)$$

Простые оценки показывают, что критерий $y_* = 2\sqrt{a/u} \leq R_{12}$ даже в предпробойных полях

($E \approx 100$ кВ/см) выполняется только для частиц миллиметрового размера. Поэтому можно считать, что коэффициент рекомбинации ионов не зависит от поля и определяется формулой Ланжевена (19). Расчет α_{ee} в общей постановке на основании функции распределения обсуждается в работе [1] (методика нахождения функции распределения подробно излагается в подразделе 5.3.2).

Аналогичным образом [13] вычисляются коэффициент рекомбинации диполя и иона в приближении малой подвижности диполя ($b_1 \ll b_2$) и в сильном электрическом поле ($dE/(k_B T) \gg 1$):

$$\alpha_{de} = 3\pi b_2 \beta^{2/3} E^{1/3}, \quad \beta = d / (4\pi\epsilon_0\epsilon) \quad (32)$$

и коэффициент рекомбинации диполей в сильных градиентных полях в случае магнитных диполей:

$$\alpha_{dd} = \pi u_*^2 \sqrt{\gamma u} \quad (m_1 B / (k_B T) \gg 1, \quad m_2 B / (k_B T) \gg 1), \quad (33)$$

$$\gamma = \frac{3\mu_0 m_1 m_2}{4\pi} (b_1 + b_2), \quad u = |b_1 m_1 - b_2 m_2| \frac{dB}{dx},$$

где параметр u_* находится из решения соответствующей задачи в безразмерных переменных и составляет $u_* = 1,23$, координата x направлена вдоль внешнего магнитного поля \vec{B} .

В случае рекомбинации электрических диполей в сильных градиентных полях ($d_1 E / (k_B T) \gg 1$, $d_2 E / (k_B T) \gg 1$) коэффициент рекомбинации также выражается по (33), в которой следует положить

$$\gamma = \frac{3P_1 P_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} (b_1 + b_2), \quad u = |b_1 P_1 - b_2 P_2| \frac{dE}{dx}, \quad (34)$$

где координата x направлена вдоль внешнего поля \vec{E} .

Формулу (33) можно использовать при оценке рекомбинации диполей, при оседании частиц под действием силы тяжести или центробежных сил. Например, слипание частиц по Смолуховского приводит к образованию димеров, при этом коэффициент рекомбинации будет выражаться как

$$\alpha = \pi g |b_1 \Delta\rho_1 V_1 - b_2 \Delta\rho_2 V_2| R_{12}^2, \quad (35)$$

где $\Delta\rho_j = \rho_j - \rho > 0$, g – ускорение свободного падения; ρ_j , ρ – плотности материалов частиц и растворителя соответственно, V_j – объемы рекомбинируемых частиц ($j = 1, 2$).

Сделаем еще несколько замечаний.

1. Для упругих диполей, когда $p = \beta_e E$ (β_e – коэффициент электронной поляризации), из (45) следует, что α_{de} линеен по полю

$$\alpha_{de} = 3\pi b_2 \beta_e^{2/3} E.$$

2. Миграционная скорость u в (33) определяется разностью миграционных скоростей рекомбинируемых частиц в поле внешней силы. Это объясняется тем, что во внешнем силовом поле рекомбинация происходит, когда относительная скорость частиц не равна нулю (тогда одна из частиц догоняет другую). Например, в случае магнитных диполей, когда $m_j = M_s (4\pi/3) r_j^3$ ($j = 1, 2$), $b_j = 1/(6\pi\eta r_j)$ (η – динамическая вязкость растворителя), выражение (33) можно записать в виде

$$\alpha_{dd} = \frac{2\pi u_*^2}{9} \frac{M_s r_1 r_2}{\eta} \left[\mu_0 M_s (r_1 + r_2) |r_1^2 - r_2^2| \frac{dB}{dx} \right]^{1/2}. \quad (36)$$

Отсюда видно, что рекомбинировать в сильном градиентном магнитном поле могут только диполи разных размеров ($r_1 \neq r_2$).

3. Так как в сильном поле диполи ориентированы вдоль внешнего поля, после рекомбинации они образуют цепочки.

5. ДИССОЦИАЦИЯ ДИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Распад димеров на свободные частицы подчиняется диффузионной кинетике только при отсутствии химической связи между частицами в димере (в противном случае закономерность распада определяется квантовой химией). Например, магнитные жидкости стабилизируются полярными высокомолекулярными органическими кислотами, молекулы которых в индифферентных растворителях не реагируют, а, наоборот, отталкиваются полярными концами. В индифферентных высокоомных растворителях типа насыщенных углеводородов, масел и т.д. рекомбинация ионов приводит к образованию так называемых рыхлых ионных пар [19, 20], то есть димеров, в которых ионы могут двигаться друг относительно друга за счет тепловых флуктуаций.

Сделаем вывод основных выражений для скорости и константы скорости распада (константы диссоциации) димеров согласно теории диффузионной кинетики.

5.1. Вычисление константы диссоциации при потенциальных силах

При потенциальности сил межчастичного взаимодействия и при отсутствии внешних сил функция распределения F выражается как

$$F = A \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \int_r^\infty r^{-2} \exp\left(\frac{U}{k_B T}\right) dr, \quad (37)$$

где U – энергия взаимодействия между частицами; A – константа, определяемая интегральным

условием в (5). Константа скорости диссоциации в этом случае выражается как

$$k_d = A(D_1 + D_2). \quad (38)$$

5.2. Диссоциация ионных пар в отсутствие электрического поля

Используя (17), (5), получаем $F = A_0[\exp(r_{ee}/r) - 1]$. Для вычисления константы A_0 необходимо определить область V_* . В силу того что функция F определяет распределение ионов как в связанном, так и в свободном состоянии, информацию о связанных ионах в димере можно получить согласно концепции Семенченко-Бьеррума [19, 20] следующим образом. Радиальная функция распределения $F_r = 4\pi r^2 F$ возрастает при $r \rightarrow R_{12}$ и $r \rightarrow \infty$. Следовательно, существует минимум $r = r_B$, отделяющий область связанного состояния ионов ($r < r_B$) от области свободных ионов ($r > r_B$). Значение r_B определяется корнем уравнения $2x - 1 = 2xe^{-1/x}$, где $x = r/r_{ee}$. Вычисления дают $x_* = 0,627$. Следовательно, радиус сферической области V_* выражается как

$$r_B = 0,627 r_{ee} = 0,627 \frac{e_1 e_2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 k_B T}. \quad (39)$$

Отметим, что в научной литературе принято принимать значение $r_B = 0,5 r_{ee}$ (радиус Семенченко-Бьеррума), что, на наш взгляд, несколько снижает точность расчетов. Таким образом, используя интегральное условие (51), находим выражение для A_0 :

$$A_0^{-1} = 4\pi \left[\int_{R_{12}}^{r_B} \exp\left(\frac{r_{ee}}{r}\right) r^2 dr - \frac{1}{3}(r_B^3 - R_{12}^3) \right]. \quad (40)$$

Наконец, константа скорости диссоциации ионных пар за счет тепловых флуктуаций k_{d0} запишется в виде

$$k_{d0} = (D_1 + D_2) r_{ee} \left[\int_{R_{12}}^{r_B} \exp\left(\frac{r_{ee}}{r}\right) r^2 dr - \frac{1}{3}(r_B^3 - R_{12}^3) \right]. \quad (41)$$

При комнатных температурах и однозарядных ионах в неполярных диэлектриках ($\epsilon \approx 2$) получаем $r_{ee} \cong 46$ нм, поэтому при типичных размерах ионов $R_{12} \cong 0,4-4$ нм обычно выполняется $R_{12} \ll r_{ee}$. В этом случае интеграл в (41) можно вычислить приближенно, что дает [1]:

$$k_{20} = (D_1 + D_2) \frac{r_{ee}^2}{R_{12}^4} e^{-1/\delta}, \quad \delta = \frac{R_{12}}{r_{ee}}. \quad (42)$$

5.3. Диссоциация ионных пар во внешнем электрическом поле

Принципиальным вопросом является вычисление k_d в сильных электрических полях. В приближении точечных ионов Онзагер получил следующий результат [21]:

$$k_2 = k_{20} F(p), \quad F(p) = \frac{I_1(4p)}{2p}, \quad (43)$$

$$I_1(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(s/2)^{1+2n}}{n!(n+1)!},$$

$$p = \frac{e_1 e_2}{2k_B T} \left(\frac{(b_1 + b_2)E}{4\pi \epsilon_0 \epsilon (b_1 e_2 + b_2 e_1)} \right)^{1/2}.$$

Функцию $F(p)$ называют фактором Онзагера, $I_1(s)$, $s = 4p$ есть модифицированная функция Бесселя порядка 1. В своей работе [21] Онзагер не дает подробного вывода формулы (43). Поэтому возникает вопрос о ее пределе применимости. Второе существенное замечание к (43) заключается в вопросе о влиянии конечности размеров ионов на процесс распада ионных пар в сильном электрическом поле.

5.3.1. Структура ионных пар во внешнем электрическом поле

Для удовлетворения интегрального условия в (5) необходимо найти область V_* , то есть структуру ионной пары во внешнем электрическом поле. Будем определять радиус ионной пары $r_B(\theta)$ согласно концепции Семенченко-Бьеррума, то есть $r_B(\theta)$ находится из минимума радиальной функции распределения $F_r = 4\pi r^2 F$. Причем ради простоты выкладок примем распределение Гиббса $F = A \exp(-U/k_B T)$, $U = U_{ee} - (e_1 + e_2)rx$, где U_{ee} определяется в (17). Минимум F_r находится как корень уравнения $\beta x s^2 + 2s - 1 = 0$, что дает

$$s_*(x) = r_B(\theta) / r_{ee} = \left[\left(\sqrt{1 + \beta x} - 1 \right) / (\beta x) \right], \quad (44)$$

$$\beta = r_{ee}^2 / r_E^2, \quad r_E^2 = (b_1 e_2 + b_2 e_1) / [(b_1 + b_2) 4\pi \epsilon_0 \epsilon E],$$

$$x = \cos \theta.$$

Форма ионной пары определяется параметром β , который согласно (60) линеен по напряженности внешнего поля E .

При типичных внешних условиях (комнатных температурах, $\epsilon \approx 2$, однозарядных ионах) и $E = 10$ кВ/см имеем $r_E = 27$ нм, $\beta = 2,9$. Таким образом, в полях $E \geq 10$ кВ/см параметр $\beta \geq 1$. В сильных полях ($E \geq 100$ кВ/см) получаем $\beta \geq 29$, то есть можно принять $\beta \gg 1$. Радиусы ионных пар в зависимости от параметра β показаны на рис. 4, из которого видно, что размер в поперечном направлении к \vec{E} не изменяется и определяется радиусом Семенченко-Бьеррума.

В слабых полях ($\beta < 1$) ионная пара начинает сжиматься вдоль \vec{E} . В средних полях ($\beta \geq 1$) вдоль \vec{E} происходит сильное сжатие так, что отрицательный ион находится только по одну сторону от положительного иона. Наконец, при $\beta \gg 1$ ионная пара вытягивается вдоль перпендикулярного к \vec{E} направления, при этом область нахождения ионов, по сути – объем ионной па-

ры, стремится к нулю. При $\beta > 1$ угол θ изменяется в пределах $\theta_* \leq \theta \leq 0$, где θ_* определяется из условия

$$x_* = \cos \theta_* = -1/\beta. \quad (45)$$

Обратим внимание на то, что в сильных полях дипольный момент ионной пары перпендикулярен направлению внешнего поля. Этот эффект обусловлен распадом рыхлых ионных пар. Ориентационные дипольные моменты жестких диполей, наоборот, с ростом поля увеличиваются по закону Ланжевена до момента полной ориентации по полю.

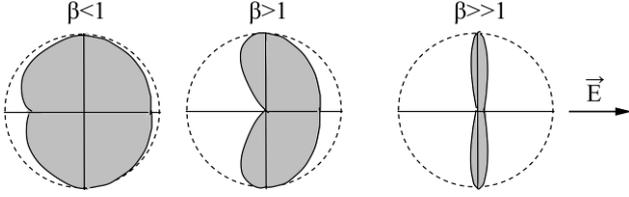


Рис. 4. Форма ионной пары в зависимости от параметра β ; штрихом обозначена сфера радиусом r_B .

5.3.2. Вычисление константы диссоциации. Теория Онзагера

Проведем вычисление F в общей постановке, не предполагая точечность ионов, следуя [22]. Вводя безразмерную координату $s = r/r_{ee}$ и замену $x = \cos \theta$, где θ – угол между направлением внешнего поля и относительным вектором \vec{r} , соединяющим частицы 1, 2, уравнение для функции распределения представим в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial s^2} + \left(\frac{2}{s^2} + \frac{1}{s^2} - \beta x \right) \frac{\partial F}{\partial s} + \\ + \frac{1-x^2}{s^2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \left(\frac{2x}{s^2} + \frac{\beta}{s} (1-x^2) \right) \frac{\partial F}{\partial x} = 0, \end{aligned} \quad (46)$$

где параметр β определен в (44).

Необходимо найти решение, удовлетворяющее условиям (51), то есть убывающее на бесконечности. Для удобства дальнейших преобразований вначале произведем замену $F = u(s, x)/s$. Затем неизвестная функция $u(s, x)$ разыскивается в виде $u(s, x) = e^w f$, где w выбирается таким образом, чтобы в уравнении для функции f исчезла переменная x в множителе перед производной $\partial f / \partial s$. Вычисления дают $w = -(1-x)s\beta/2 + 1/s$ (слагаемое $1/s$ введено для упрощения выкладок). В результате для f получим

$$\begin{aligned} s^2 \frac{\partial^2 f}{\partial s^2} - (1 + \beta s^2) \frac{\partial f}{\partial s} + \frac{1}{s} f + \\ + (1-x^2) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\beta}{2} (1+x) f = 0. \end{aligned} \quad (47)$$

Общее решение этого уравнения находится методом разделения переменных в виде бесконечного ряда [23]. Частное решение, удовлетворяю-

щее (51), можно найти следующим образом. Произведем замену $t = 1/s$ так, что (63) запишется как

$$\begin{aligned} t^2 \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - (t^2 + 2t + \beta) \frac{\partial f}{\partial t} + t f + \\ + (1-x^2) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\beta}{2} (1+x) f = 0. \end{aligned} \quad (48)$$

Решение этого уравнения разыскиваем в виде контурного интеграла:

$$f = \int_{M_1}^{M_2} K(t, \tau) e^{-t\tau} d\tau, \quad (49)$$

где числа M_1, M_2 и функция $K(t, \tau)$ подлежат определению.

Подставляя (49) в (48) и интегрируя по частям, получаем

$$\begin{aligned} \tau(\tau-1)e^{-t\tau} \left[tK + \frac{\partial K}{\partial \tau} \right]_{\tau=M_1}^{\tau=M_2} + \\ + \tau(\tau-1) \frac{\partial^2 K}{\partial \tau^2} - (2\tau-1) \frac{\partial K}{\partial \tau} - \beta\tau K + \\ + (1-x^2) \frac{\partial^2 K}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial K}{\partial x} + \frac{\beta}{2} (1+x) K = 0. \end{aligned} \quad (50)$$

Отсюда видно, что числа M_1, M_2 можно выбирать различным способом. Требование ограниченности на бесконечности ведет к выбору $M_1 = 0, M_2 = 1$. Далее, произведя замену $\eta = 1+x, \xi = \tau/2$, для функции K получим следующее уравнение:

$$[L(\xi) - L(\eta)] K(\xi, \eta) = 0, \quad (51)$$

где дифференциальные операторы $L(\xi), L(\eta)$ имеют одинаковый вид и определяются как

$$L(\xi) = \xi(\xi-1) \partial^2 / \partial \xi^2 + 2(\xi-1) \partial / \partial \xi - (\beta/2)\xi.$$

Очевидно, решение уравнения (51) симметрично по переменным ξ, η . Разыскивая решение в виде $K(\xi, \eta) = H(z), z = \xi\eta$, получаем решение в виде линейных комбинаций модифицированных функций Бесселя нулевого порядка: $I_0(z), K_0(z)$. Оставляя функцию $I_0(z)$, получаем для функции распределения F решение Онзагера:

$$\begin{aligned} F = \frac{A_E}{s} \exp \left(-\frac{\beta}{2} (1-x) + \frac{1}{s} \right) \int_0^1 I_0(\lambda \sqrt{\tau}) e^{-\tau/s} d\tau, \\ \lambda = \sqrt{2\beta(1+x)}. \end{aligned} \quad (52)$$

Из вышеизложенных выкладок следуют следующие замечания. 1. Если учесть конечность размеров ионов, то функция $K_0(z)$ будет непрерывна во всей области определения. Поэтому в (52) вместо $I_0(z)$ можно положить $K_0(z)$, что определяет еще одно частное решение, удовлетворяющее условиям (51). 2. Уравнение (51) допускает другие симметричные решения. Например, при $z = \xi + \eta - 2$ решение выражается как линейная комбинация функций

$$z^{-1/2} I_1(\sqrt{2\beta z}), \quad z^{-1/2} K_1(\sqrt{2\beta z}),$$

где I_1, K_1 – модифицированные функции Бесселя 1-го порядка.

Таким образом, решение (52), на наш взгляд, требует обоснования, например наложения, кроме (5), дополнительных условий типа монотонности по параметру β или радиальной координате r и др.

Используя (5), (52), получаем для константы A :

$$A_E^{-1} = 2\pi r_B^3 \int_x^{s_*} \int_{\delta}^1 \exp\left[\frac{1}{s} - \frac{\beta}{2}(1-x)\right] \int_0^1 I_0(\lambda\sqrt{\tau}) e^{-\tau/s} d\tau ds dx, \quad (53)$$

$$\delta = \frac{R_{12}}{r_{ee}},$$

где x^*, s^* определяются согласно (44), (45), причем при $\beta < 1$ будет $x^* = -1$.

Из (53) следует, что константа A_E переходит в (41) в предельном случае ($\delta \ll 1, 1/\delta \gg \beta$), что может выполняться только для средних полей и ионов малого радиуса. Таким образом, константу скорости распада ионных пар в общем случае следует писать как

$$k_2 = k_{20} F(\beta, \delta), \quad F(\beta, \delta) = \frac{A_E}{A_0} \frac{I_1(2\sqrt{\beta})}{\sqrt{\beta}}, \quad (54)$$

где A_0, A_E определяются в (42), (53). В сильных полях, когда $\beta \rightarrow 1/\delta$, коэффициент A_E резко возрастает, поэтому вместо формулы Онзагера (43) следует использовать (54).

6. КРИТЕРИЙ АГРЕГАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ. ШКАЛА ХАРАКТЕРНЫХ ВРЕМЕН

Из физических соображений следует, что образование многочастичных агрегатов начинается с появления димеров, которые за счет взаимодействия с мономерами превращаются в трехмеры и т.д. до появления m -мерных агрегатов. Как показали проведенные выше исследования, формирование димеров контролируется в основном двумя факторами: сольватационными размерами мономеров r_s и радиусами межчастичного взаимодействия $r_d = (r_{ee}, r_p, r_{pp}, r_{mm})$. В частности, димеры могут образовываться только при условии $r_d \geq r_s$. Поэтому при рассмотрении седиментационной устойчивости слабоконцентрированных растворов необходимо вводить либо химическое взаимодействие между мономерами, либо другую компоненту мономеров с более крупными размерами, удовлетворяющую условию $r_d \geq r_s$. Последний вариант более реален, так как в процессе изготовления, например магнитных жидкостей, всегда существует дисперсия частиц по размерам.

Наиболее вероятная, на наш взгляд, следующая модель формирования агрегатов. Пусть в начальный момент времени раствор однородный и содержит только моночастицы X с концентрацией n_0 , эффективный радиус которых r_s больше характерного размера межчастичного взаимодействия, так что они не могут образовывать димеры. Далее считаем, что в растворе содержатся частицы X_1 с начальной концентрацией n_{10} , которые могут образовывать агрегаты за счет присоединения частиц X , то есть у частиц X_1 и X выполняется критерий $r_d \geq r_s$, причем $n_0 \gg n_{10}$. Таким образом, взаимодействие частиц X и X_1 приводит к образованию агрегатов $X_1X, X_1X_2, \dots, X_1X_m$, формирование которых описывается следующей цепочкой уравнений:

$$\begin{aligned} dn_{11}/dt &= k_1 n_2 - \alpha_1 n_{11} n_1, \\ dn_1/dt &= \sum_{i=1}^m k_i n_{i+1} - \sum_{i=1}^{m-1} \alpha_{i+1} n_{i+1} n_1 - \alpha_1 n_{11} n_1, \\ dn_2/dt &= \alpha_1 n_{11} n_1 + k_2 n_3 - \alpha_2 n_2 n_1 - k_1 n_2, \\ dn_3/dt &= \alpha_2 n_2 n_1 + k_3 n_4 - \alpha_3 n_3 n_1 - k_2 n_3, \\ dn_m/dt &= \alpha_{m-1} n_{m-1} n_1 + k_m n_{m+1} - \alpha_m n_m n_1 - k_{m-1} n_m, \\ dn_{m+1}/dt &= \alpha_m n_m n_1 - k_m n_{m+1}. \end{aligned} \quad (55)$$

Здесь n_{11}, n_1, n_j – концентрация моночастиц X_1, X и агрегатов X_1X_{j-1} ($j = 2, 3, \dots, m$) соответственно; α_j – коэффициент рекомбинации j -1-го агрегата и частицы X ; k_j – константа скорости отрыва частицы X от j -го агрегата. Мы не учитываем взаимодействие агрегатов между собой, а также распад агрегатов на более мелкие агрегаты. Очевидно, что эти допущения будут справедливы при условии $n_1 \gg n_j, j = 2, 3, \dots, m$. То есть концентрация моночастиц значительно больше концентраций агломератов, что является следствием $n_0 \gg n_{10}$. Далее предполагается, что от агрегата могут отделяться только моночастицы, а не более мелкие агрегаты.

В силу сохранения числа частиц X_1 должно выполняться соотношение

$$n_{11} + n_2 + n_3 + \dots + n_{m+1} = n_{10}. \quad (56)$$

Система уравнений (55), (56) должна решаться при начальных условиях

$$\begin{aligned} t = 0: n_1 &= n_0, n_{11} = n_{10}, \\ n_j &= 0 \quad (j = 2, 3, \dots, m). \end{aligned} \quad (57)$$

Исследование задач (55)–(57) можно разделить на две части. Вначале рассматривается стационарный случай, то есть предел при $t > \tau_s$, где τ_s – характерное время образования агрегатов (время седиментации), а затем вычисляется τ_s .

КРИТЕРИЙ АГРЕГАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

В стационарном случае производные по времени в (55) исчезают, что дает

$$n_2 = K_1 n_1 n_1, n_{j+1} = K_j n_j n_1 = n_{11} G_j n_1^j, \\ G_j = \prod_{i=1}^j K_i \quad (j = 2, 3, \dots, m). \quad (58)$$

Параметр $K_j = \alpha_j/k_j$ принято называть константой ассоциации [1, 19].

Из (58) следует, что $n_j \rightarrow 0$ с возрастанием j , если для всех K_j выполняется неравенство $K_j n_1 < 1$, которое определяет критерий седиментационной устойчивости. Это условие можно упростить следующим образом. Из (58) получаем уравнение, определяющее n_1 :

$$n_{11} + n_{11} \sum_{i=2}^m G_i n_1^i = n_{10}. \quad (59)$$

Согласно исходным предположениям, агрегация происходит только за счет взаимодействия между частицами X_1 и X . Тогда $K_j = K = \alpha_1/k_1$, $G_i = K^i$ и уравнение (59) запишется в виде

$$q_{10} - q = q q_{11} (1 - q^m) / (1 - q), \quad (60) \\ q = K n_1, q_{10} = K n_{10}, q_{11} = K n_{11}.$$

Предположим, что $q_{11} = K n_{11} \ll 1$. Тогда из (60) получаем $q = q_{10}$, $n_{j+1} = n_{11} q_{10}^j$. Отсюда видно, что $n_j \rightarrow 0$ с ростом j , если $q_{10} < 1$. В этом случае критерий седиментационной устойчивости примет вид

$$K n_{10} < 1, K = \alpha/k, \quad (61)$$

где α – коэффициент рекомбинации X_1 и X , k – константа скорости распада димера X_1X .

Обратим внимание на то, что даже в условиях (61) агрегаты с небольшим номером m всегда существуют при выполнении условия $r_d \geq r_s$, где r_d – радиус межчастичного взаимодействия X_1 и X , r_s – сольватационный радиус X . Из (61) видно, что седиментационная устойчивость имеет место либо при малых константах ассоциации, либо малых концентрациях крупных частиц.

Шкала характерных времен

В силу того, что агрегация начинается с формирования димеров, рассмотрим образование X_1X на малых промежутках времени, когда $n_j \ll n_2$ ($j = 3, 4, \dots$). Тогда система (55) запишется как

$$dn_{11}/dt = k_1 n_2 - \alpha_1 n_{11} n_1, \\ dn_1/dt = k_1 n_2 - \alpha_1 n_{11} n_1 - \alpha_2 n_2 n_1, \quad (62) \\ dn_2/dt = \alpha_1 n_{11} n_1 - \alpha_2 n_2 n_1 - k_1 n_2,$$

$$t = 0: n_{11} = n_{10}, n_1 = n_0.$$

Введем малый параметр $\mu = n_{10}/n_0$ и безразмерные переменные $x = n_1/n_0$, $y = n_{11}/n_{10}$. Тогда, опуская члены порядка μ , из (62) получаем:

$$dx/dt = -x(x - x_0) / \tau_{r2}, \\ dy/dt + xy / \tau_{r1} = (x - x_0) / \tau_{d1}, \\ x_0 = 1 - 2\mu; \quad (63) \\ t = 0: x = y = 1; \tau_{d1} = n_{10} / (n_0 k_1), \\ \tau_{rj} = 1 / \alpha_j n_0 \quad (j = 1, 2).$$

Отсюда видно, что начальный этап агрегации определяется тремя временами: распадом димеров τ_{d1} и двумя временами $\tau_{rj} = 1/\alpha_j n_0$ ($j = 1, 2$), характеризующими рекомбинации моночастиц X с X_1 и X_1X . Решение задачи (63) имеет вид

$$x(t) = \frac{1 - 2\mu}{1 - 2\mu e^{-\lambda_2 t}}, \\ y(t) = e^{-f(t)} \left[1 + \frac{1}{\tau_{d1}} \int_0^t e^{f(t_1)} (x(t_1) - x_0) dt_1 \right], \quad (64) \\ f(t) = \lambda_1 \int_0^t x(t_1) dt_1, \lambda_j = 1/\tau_{rj} \quad (j = 1, 2).$$

Это решение показывает, что характерное время уменьшения концентрации моночастиц X определяется временем $\tau_{r2} = 1/\alpha_2 n_0$, тогда как время образования димеров – всеми тремя характерными временами (τ_{d1} , τ_{r1} , τ_{r2}). Если $\tau_{d1} \ll \tau_{r1}$, $\tau_{d1} \ll \tau_{r2}$, то из (64) следует, что интегральный член будет доминировать, что существенно замедляет время образования димеров. Характерное время агрегации τ_s можно оценить из условия $y(\tau_s) = 0,5$, которое после несложных преобразований записывается в виде

$$e^{\lambda_1 \tau_s} = 0,5 + \frac{2k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{(\lambda_1 - \lambda_2) \tau_s} - 1). \quad (65)$$

Когда димеры представляют собой цепочки и выполняется условие агрегационной устойчивости $k_1/\lambda_1 \gg 1$, то $\lambda_2 \cong \lambda_1/2$, и решение уравнения (65) приближенно записывается как $\tau_s = \frac{2}{\lambda_1} \ln \frac{4k_1}{\lambda_1}$,

$\lambda_1 = \alpha_1 n_0$. Ясно, что при образовании многочастичных агрегатов для оценки τ_s необходимо решать полную систему уравнений (55). Таким образом, измеряя характерные времена формирования агрегатов, можно определять кинетические параметры, по которым в свою очередь можно найти микроскопические характеристики (сольватационные размеры моночастиц и т.д.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1) методом диффузионной кинетики можно вычислить коэффициенты рекомбинации и константы скорости распада димерных комплексов взаимодействующих моночастиц в случае отсутствия химического взаимодействия между ними;

2) внешние поля могут существенно влиять на рекомбинационно-диссоциационные процессы. Так, гравитационные либо инерционные силы могут существенно ускорять агрегационные процессы. Электрические поля усиливают распад ионных комплексов (ионных пар, тройников и т.д.). Теория Онзагера диссоциации ионных пар нуждается в существенном уточнении в случае учета сольватационных размеров ионов;

3) агрегационные процессы характеризуются шкалой характерных времен, определяющих образование димеров, тримеров и т.д. до многочисленных агрегатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках. *УФН*. 2003, **173**(1), 51–68.
2. Жакин А.И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках. *УФН*. 2006, **176**(3), 289–310.
3. *Electrohydrodynamics. CISM Courses and Lectures*. № 380. Udine. Italy, 1998. 363 p.
4. Стишков Ю.К., Чирков В.А. Моделирование структуры электрогидродинамических течений в несимметричной системе электродов. *ЖТФ*. 2005, **75**(5), 46–51.
5. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости. *УФН*. 1974, **112**(3), 427–457.
6. Такетоми С., Тикадзуми С. *Магнитные жидкости*. М.: Мир, 1993. 272 с.
7. Жакин А.И., Кузько А.Е. Электрогидродинамические течения и теплообмен в системе электродов лезвие-плоскость. *Изв. РАН МЖГ*. 2013, (3), с. 31–42.
8. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. *Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках*. Ленинград: ЛГУ, 1989. 174 с.
9. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен*. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
10. Жакин А.И. *Физико-химическая гидродинамика многокомпонентных и дисперсных сред*. Курск: КурскГТУ, 1995. 200 с.
11. Френкель Я. *Кинетическая теория жидкостей*. Ленинград: Наука, 1975. 592 с.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика*. М.: Наука, 1986. 736 с.
13. Жакин А.И. Вычисление коэффициента парной рекомбинации в слабоконцентрированных средах во внешних электрических и магнитных полях. *Магнитная гидродинамика*. 1991, (1), 65–69.
14. Жакин А.И. Электрогидродинамика многокомпонентных диэлектрических жидкостей. *Вестник ХГУ. Математика, механика и вопросы управления*. 1983, **241**, 3–23.
15. Федоненко А.И., Жакин А.И. Экспериментальные исследования электроконвективного движения в трансформаторном масле. *Магнитная гидродинамика*. 1982, (3), 74–78.
16. Жакин А.И. Редокс-системы в электрогидродинамике и расчет электроконвективных течений. *Магнитная гидродинамика*. 1982, (2), 70–78.
17. Ушаков В.Я., Климкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. *Пробой жидкостей при импульсном напряжении*. Томск: НТЛ, 2005. 488 с.
18. Киреев В.А. *Курс физической химии*. М.: Химия, 1975. 775 с.
19. Измайлов Н.А. *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1976. 575 с.
20. Семенченко В. *Физическая химия растворов*. М.; Л.: Гостехиздат, 1941. 344 с.
21. Onsager L.J. Deviation from Ohm's Law in Weak Electrolytes. *Chem Phys*. 1934, **2**, 599–615.
22. Zhakin A.I. *Electrohydrodynamics: Basic Concepts, Problems and Applications*. Kursk: University press, 1998. 132 с.
23. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. *Специальные функции математической физики*. М.: Наука, 1984. 344 с.

Поступила 09.06.14

Summary

The diffusion kinetic method of interactive particles in absent or present external forces is discussed. Recombination coefficients and constants of dissociation rates of ionic and dipole solutions are calculated. Influences of external fields on recombination-dissociation processes are discussed. Onsager's theory on dissociation increasing of ionic pares in strong electric field with taking into account of finite ionic salvation size is improved. The criterion of aggregation stability is given and identify of characteristic aggregation times.

Keywords: diffusion kinetics, ions, dipoles, mobility, recombination coefficient, dissociation rate, sedimentation stability.