

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

И. Симонов

СИМОНОВ ИГОРЬ НИКОЛАЕВИЧ

МЕТОДЫ КONTИHYАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ
САМОСОГЛАСОВАННЫХ ИОННЫХ СИСТЕМ

Специальность 01.04.08 - физика и химия плазмы

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

ХАРЬКОВ

1996

Либ. Б. Сидорова
АН УССР



00752580 (R)

Диссертация я
Работа выполнена в Государс
ности Украины, г. Киев

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор Кондратенко Анатолий Николаевич
(ХГУ, г. Харьков)

доктор физико-математических наук,
профессор Ментковский Юзеф Леонович
(ГНИИ метрологии и сертификации
Минобразования Украины, г. Киев)

доктор химических наук,
профессор Гребенюк Владимир Дмитриевич
(ИКХХВ НАНУ, г. Киев)

Ведущая организация: Национальный технический
университет Украины
"Киевский политехнический институт"

Защита состоится "20" вересня 1996 г. в 15⁰⁰ часов
на заседании Специализированного совета Д 02.02.12
при Харьковском государственном университете
(310108, Харьков - 108, пр. Курчатова, 31, ауд. 301.
С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной
библиотеке ХГУ (310077, Харьков, пл. Свободы, 4)

Автореферат разослан "20" серпня 1996 г.

Ученый секретарь

Специализированного ученого совета
доктор физико-математических наук.

 Н. А. Азаренков

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1.1. Актуальность проблемы. Использование приемов континуальной теории в разрешении проблем самосогласованного поля ионизированных систем таких, как плазма, жидкости с ионной проводимостью, связано главным образом с прямым решением уравнения Пуассона-Больцмана, его линеаризованных форм или с применением приближенных методов статистической физики, учитывающих взаимодействие частиц для поиска распределений плотности зарядов с последующим нахождением полей из решений соответствующих уравнений. Здесь использование приемов континуальной теории представляется не таким явным.

Отметим главное: недостаточную обоснованность с позиции теории электричества использования подобных приемов континуальной теории для определения электрических полей исследуемых систем. Она связана, во-первых, с тем, что электродинамика, являясь феноменологической, обоснована только как комбинированная теория, в которой используются представления об источниках - носителях электричества-и поле, введено различие координат источников и полей (за исключением свободных полей в вакууме). Во-вторых, экспериментальный базис электродинамики, который является основой известной системы уравнений, не содержит факта зависимости распределения источников и токов от характеристик индуцируемых ими полей. В-третьих, используются приближенные методы расчета при учете кулоновского взаимодействия в рамках статистической физики.

Для того чтобы обосновать в электродинамике континуальный подход, в котором распределения плотности зарядов и токов выражаются через характеристики полей, и тем самым придать точный физический смысл искомым самосогласованным характеристикам как электромагнитным, необходимо, не выходя за рамки экспериментального базиса теории электричества, что соответствует традиции феноменологического подхода, включить в рассмотрение такие данные, которые однозначно отражали бы свойство и стремление электромагнитных полей к самосогласованному, взаимозависимому распределению.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

В связи с этим обращают на себя внимание исследования в области электричества Г. Кавендиша по зарядению металлических поверхностей. Известно, что электричество на них распределяется таким образом, что поверхность проводника при любой его форме остается эквипотенциальной. Потенциал и заряд в таком случае становятся интегральной характеристикой всего тела, что отражает свойство электричества к взаимозависимому распределению.

Найденные на основе этих данных уравнения соответствуют континуальной теории, поскольку и в интегральной форме заряд системы выражается через потенциал действующего поля.

Обобщение таких экспериментальных данных дает основание для вывода о том, что континуальная форма уравнений электродинамики отражает свойства электричества к определенному распределению, когда представление о носителях или источниках уходит на второй план и не имеет принципиального значения. Математически это выражается в том, что плотность распределения электричества становится функцией характеристик поля, что стирает разницу между источником и полем. Самосогласованное поле рассматривается в предлагаемой теории как проявление континуальных свойств электричества. Исследования поставленной таким образом проблемы в научной литературе отсутствуют. Имеется лишь краткое определение континуальной теории, данное Э. Маделунгом.

Преимущество континуальной теории состоит в том, что в ней не используются представления о частицах и механические характеристики такие, как скорость, перемещение. Это дает возможность описать проявление полевых свойств самосогласованной системы как с точки зрения электрических, так и магнитных свойств в ситуации, когда ни характер движения составляющих систему частиц, ни его параметры не известны. Единое электромагнитное поле предполагает существование уравнений для электрической и магнитной составляющих. В континуальной версии теории поля уравнения для соответствующих составляющих отражают присущее электричеству свойство к самосогласованному динамическому распределению.

В предлагаемой работе проблема существования самосогласо-

ванного электромагнитного поля ионизированных систем рассматривается отдельно от задач статистической физики как проблема континуальной электродинамики. Влияние других процессов на распределение самосогласованного поля затем исследуется в рамках различных моделей строения конкретных систем - дебаевской атмосферы ионов, двойного электрического слоя через совместное определение параметров поля.

1. 2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ.

Целью работы явилось создание континуальной концепции и теории самосогласованных полей в системах заряженных частиц.

В соответствии с общей целью решались две проблемы:

I. Самосогласованное поле ионных систем - как отражение свойств континуальной формы электромагнитного поля.

II. Корпускулярная модель структурных элементов ионизированного состояния (дебаевской атмосферы ионов, двойного электрического слоя заряженных поверхностей) и ее связь с полевыми представлениями о системе.

В рамках этих проблем решались следующие задачи:

1. 2. 1 Исследование и формирование принципа самосогласованности электромагнитной системы на основе обобщения известных экспериментальных данных и существующих закономерностей в распределении электричества в проводящих средах в виде интегрального соотношения.

1. 2. 2. Обоснование и вывод системы дифференциальных уравнений континуальной теории электричества и решение таких уравнений поля. Поиск соответствующих распределений самосогласованных электрического и магнитного полей ионизированных структур (дебаевской атмосферы, двойного электрического слоя).

1. 2. 3. Использование корпускулярной модели ионизированного состояния вещества для определения параметров поля.

1. 2. 4. Исследования электрической и магнитной индукций, магнитного момента дебаевской атмосферы ионов и их вклада в электромагнитные свойства систем с ионной проводимостью.

1. 2. 5. Установление достоверности теоретических положений на основе анализа и сравнения соответствующих расчетных физических величин с экспериментальными данными.

1. 3. НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. 3. 1. Новые фундаментальные представления о самосогласованном поле как отражении свойств континуального электричества. Новый последовательный подход к постановке и решению проблемы распределения самосогласованных электромагнитных полей совокупности взаимодействующих частиц.

1. 3. 2. Система новых дифференциальных уравнений континуальной теории электричества, которые получены с использованием экспериментальных данных электродинамики и заданием функций самосогласованности (емкостных особенностей) для их решения.

1. 3. 3. Механизм влияния магнитного поля на ионные растворы.

1. 3. 4. Система с объемным распределением электричества обладает отличным от нуля магнитным полем. Экспериментальные данные, подтверждающие существование магнитных свойств дебаевской атмосферы.

1. 3. 5. Методы решения задач о распределении поля и ионов в двойном электрическом слое произвольной толщины и заряда поверхности в рамках континуальных представлений.

1. 3. 6. Условия и принципы для последовательного учета влияния внешних электромагнитных полей на протекание физических, физико-химических процессов в непроводящих системах.

1. 3. 7. Научное направление - континуальная электродинамика самосогласованных ионных систем.

1. 4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ И РЕАЛИЗАЦИЯ.

1. 4. 1. Расширены фундаментальные представления о свойствах ионизированного состояния вещества и созданы предпосылки практического использования предлагаемого подхода для расчетов полей в самосогласованных электромагнитных системах на микро- и макроуровнях при воздействии внешнего электромагнитного излучения на плазму, непроводящие и сложные многокомпонентные системы.

1. 4. 2. Созданы основы для последовательного теоретического описания различных явлений с участием самосогласованных систем, имеющие научное и прикладное значение.

1. 4. 3. Создан базис для объяснения и эффективного использования влияния магнитных полей на водные системы и биологические объекты.

1.4.4. Достоверность полученных в работе результатов основана на использовании классических приемов в области математической физики и электродинамики. Теоретические результаты подтверждаются корректными математическими выкладками, аналитическим видом решений соответствующих дифференциальных уравнений континуальной теории поля. Представлены экспериментальные доказательства правильности основных положений предлагаемого подхода.

1.5. Апробация. Теоретические и экспериментальные разделы обсуждались III Всесоюзным совещанием по электронной обработке материалов (1972), IV Международным биофизическим конгрессом (1972), Всесоюзным биофизическим съездом (1982), на семинаре отделов ИФХ РАН, г. Москва (1993), на научных конференциях профессорско - преподавательского состава ГАЛПУ (1983, 1984, 1985, 1986, 1987 годах), совместном расширенном заседании кафедры физики плазмы ХГУ и отдела ФТИ г. Харьков (1992), Совместной американо - украинской конференции по изучению проблем охраны окружающей среды, г. Киев (1993г.).

1.6. Публикации. По материалам диссертации опубликовано более 55 работ в академических и специализированных изданиях, монографии "Физико-химические явления в ионообменных системах", "Самосогласованные ионные системы", список основных из них представлен в конце автореферата.

1.7. Личный вклад автора. Автором непосредственно предложена и разработана идея самосогласованного поля как отражения континуальных свойств электромагнетизма. Получена система дифференциальных уравнений континуального электромагнитного поля в рамках экспериментального базиса электродинамики. Разработан подход к решению задач о распределении полей в самосогласованных системах на основе полученных уравнений, определены методы и пути использования корпускулярных моделей для определения параметров поля. Найдены распределения электрических и магнитных полей для дебаевской атмосферы ионов, двойного электрического слоя. Теоретически предсказано существование магнитного момента у дебаевской атмосферы и двойного электрического слоя.

Разработана методика экспериментальных исследований влияния магнитного момента дебаевской атмосферы на магнитную восприимчивость ионных растворов. Предложена идея экспериментального исследования ионообменников как самосогласованных систем, изучения влияния микрополей на их надмолекулярную структуру методами рентгеноструктурного анализа. Использованы методы континуальной теории для поиска распределения полей и ионов в поровом пространстве ионитов.

1. 8. На защиту выносятся :

- 1). Концепция о самосогласованном электромагнитном поле как проявлении континуальных свойств электричества;
- 3). Подход, постановка задачи и решение проблемы распределения полей в самосогласованных системах на основе уравнений континуальной электродинамики с привлечением модельных представлений о системе;
- 3). Система уравнений континуального электромагнитного поля и ее обоснование в рамках экспериментального базиса электродинамики;
- 4). Результаты теоретических исследований магнитных свойств самосогласованных ионных систем и экспериментальные данные, подтверждающие его существование;
- 5). Результаты теоретического и экспериментального обоснования структурных особенностей комбинированных систем с ионной проводимостью и решение задачи о распределении микрополей в таких системах.

2. ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, изложенных на 286 страницах машинописного текста, иллюстрирована 59 рисунками, имеет два приложения с рисунками и таблицами на 68 страницах. Список литературы содержит 102 наименования отечественных и зарубежных источников. Диссертация написана в виде монографии. Общие выводы приведены в конце диссертационной работы.

Во введении показана актуальность проблемы, приведены пути ее решения, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ. 3.1. САМОСОГЛАСОВАННЫЕ СИСТЕМЫ И КONTИНУАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА.

Исследование систем электрически взаимодействующих частиц привело к понятию самосогласованного поля, в котором происходит движение отдельной частички. В известных методах Д. Хартри и В. Фока, Л. Томаса и Э. Ферми, П. Дебая и Э. Хюккеля оно не рассматривалось как континуальная форма существования, а как среднее поле, создаваемое сложно движущимися в ограниченном пространстве заряженными частицами.

Комбинируемость таких теорий, где одновременно используются понятия частиц и поля, операции с усредненными величинами не позволяют последовательно решить проблемы, относящиеся к теории поля, в частности, проблему существования самосогласованного магнитного поля. В работе предложена концепция и новый подход к исследованию свойств ионизированного состояния, основанные на введении понятия самосогласованности в рамках континуальной теории электричества. Определение полей связано с заданием функций самосогласованности (емкостных особенностей) системы.

Одним из примеров существования самосогласованных систем, описание которого находится в пределах досягаемости классической физики, является дебаевская атмосфера, двойной электрический слой заряженных поверхностей.

Идея Дебая и Хюккеля, основоположников одного из подходов в теории, состоит в том, чтобы использовать распределение Больцмана для задания распределения электричества в дебаевской атмосфере или в диффузной части двойного электрического слоя.

Линеаризовав распределение Больцмана, Дебай и Хюккель получили следующее уравнение для распределения потенциала U

$$\Delta U = \kappa^2 U \quad (1)$$

где κ^{-1} - дебаевский радиус экранирования. Решение этого уравнения легло в основу и является путеводной нитью для построения последующих более формализованных и приближенных теорий, основанных на корпускулярных представлениях, учитывающих кулоновское взаимодействие, развитых с привлечением методов статистической физики. Приближенность ее методов и

получение усредненных величин не дает оснований утверждать, что найденные из (1) или другими методами распределения действительно отражают закономерности в распределении электричества. Эти доказательства находятся за пределами статистической физики, и здесь важно исследовать ситуацию с уравнением (1) с позиций электродинамики и определить, какие свойства электромагнетизма оно отражает. В исходных представлениях о системе, с позиций статистической физики, частицы находятся в постоянном движении, т. е. система динамична, а результаты по полевым характеристикам получаются в рамках решений уравнений электростатики, что не адекватно исходным представлениям.

Если следовать формальной логике, то уравнение (1) не является уравнением комбинированной электродинамики, не ясно, какой закон в распределении электричества отражает это уравнение. Оно не вписывается в известный экспериментальный базис электродинамики и поэтому не может быть строго обосновано в рамках существующей системы уравнений.

Однако вид уравнения (1) позволяет сделать вывод о том, что, во-первых, уравнение (1) не противоречит континуальному подходу в электродинамике, когда распределения плотности зарядов и токов задаются через характеристики полей, на что не было обращено внимание, и оно только приближенно отражает возможности такого подхода. Во-вторых, понятие о самосогласованном поле развилось в рамках корпускулярного учения, и серьезным недостатком всей концепции исследования ионизированного состояния является отсутствие понятия самосогласованности в рамках самой электродинамики, что не позволяет выйти на континуальную формулировку теории электричества, прямо связанную с понятием самосогласованного поля. Формально такая связь очевидна.

В макропроявлении о самосогласованном распределении электричества можно говорить в том случае, если оно происходит взаимозависимо, т. е. изменение на одном участке тела влияет и изменяет распределение электричества на других частях тела. Такая система известна и реализуется на заряженных проводниках и телах, помещенных в проводящую среду.

Известно, что электричество распределяется по проводнику тонким слоем таким образом, что его поверхность становится эквипотенциальной. При заданном значении электричества, сообщенного проводнику, между значением потенциала на его поверхности и зарядом существует однозначная зависимость

$$Q/\phi = f, \quad (2)$$

$f = \text{const.}$ для данного проводника.

Таким образом, с позиции электричества, самосогласованное его распределение можно установить по существующей зависимости между зарядом и потенциалом (2).

Эту зависимость можно рассматривать как математическую запись закона, отражающего свойство электричества к самосогласованному распределению. Если (2) отражает закон распределения электричества, то он должен быть общим для проводников и проводящих сред, т.е. для ситуации, связанной с накоплением и распределением электричества. В связи с этим (2) можно рассматривать как условие электромагнитной самосогласованности, справедливое для любой эквипотенциальной поверхности, проведенной в системе, которая исследуется как самосогласованная. В частности, это справедливо для таких ионизированных структур, как дебаевская атмосфера, диффузная часть двойного электрического слоя. Очевидно, что в общем случае f имеет смысл более широкий, чем емкость, и определяет свойства электричества к самосогласованному сосредоточению, накоплению на объектах или в некотором объеме.

От закона о самосогласованном распределении электричества и теоремы Гаусса - Остроградского можно перейти к интегральному соотношению

$$\epsilon_0 \oint_S \mathbf{E} dS = Q = \phi \cdot f, \quad (3)$$

где Q - полный заряд системы, а интегрирование производится по поверхностям, совпадающим с эквипотенциальными в пределах самосогласованной системы.

В работе получено следующее уравнение в континуальном подходе для распределения электрической составляющей самосогласованного поля

$$\operatorname{div}_0 \vec{E} = \delta\phi - \vec{\tau}\vec{E}, \quad E = -\nabla\phi, \quad (4)$$

где δ и τ удельные функции самоогласованности и связаны с f соотношением $f = \int \delta dv$ и $f = \int \vec{\tau} dS$, и они в общем случае могут

быть функциями координат. Здесь интегрирование производится по произвольному объему v , окруженному замкнутой эквипотенциальной поверхностью S .

Таким образом, в работе сформулирован континуальный подход к решению проблемы самоогласованного распределения электричества, который полностью находится в рамках основных закономерностей электродинамики, но расширяет область их применимости. Это можно отразить следующим образом:

Условие электромагнитной самоогласованности	Интегральная форма	Диф. уравнение
$Q/\Phi = f$	$\epsilon_0 \int \phi EdS = Q = \phi \cdot f$	$\operatorname{div}_0 \vec{E} = \delta\phi - \vec{\tau}\vec{E}$

Уравнение электродинамики для самоогласованного поля в рамках континуальной теории может быть записано в четырехмерной форме

$$(\nabla_k + \tau_k) F^{1k} = -j^1 \quad (5)$$

В таком случае F^{1k} - 4-тензор электромагнитного поля, τ_k, j^1

- 4-вектора, ∇_k - оператор. τ_k, j^1, ∇_k определены в виде $\tau_k = (\nu, \vec{\tau}/\epsilon_0)$, $j^1 = (\delta\phi, \vec{j})$, $j = j_0 + \delta\phi\vec{\nu}$, $\nabla_k = (\frac{\partial}{\partial t}, \vec{\nabla})$. (6)

Система уравнений для распределения самоогласованного электромагнитного поля в континуальной теории записана в работе в следующем виде

$$\begin{cases} \vec{\nu}\epsilon_0 \vec{E} = \delta\phi - \vec{\tau}\vec{E} \\ \vec{\nabla} \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} = \delta\phi\vec{\nu} - \frac{\vec{\tau}}{\epsilon_0} \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} + \nu\epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Важным для магнитной составляющей самоогласованного поля

в приведенной системе уравнений является присутствие слагаемого $\frac{\tau}{\epsilon_0} \times \frac{V}{\mu_0}$, т. к. оно по сути и определяет магнитное поле как самосогласованное, а то, что в нем присутствует множителем τ , такой же как и для электрического поля E , служит доказательством существования именно единого самосогласованного электромагнитного поля. Заметим, что получить слагаемое $\frac{\tau}{\epsilon_0} \times \frac{V}{\mu_0}$ вне рамок предлагаемого подхода невозможно. Это раскрывает основной смысл развиваемой теории как континуальной. Именно в ее рамках можно предсказать существование стационарного магнитного поля у самосогласованных систем. В работе показано, что $v = -\vec{\tau} \cdot \vec{v}$.

Приведенную систему уравнений можно, если требует задача, дополнить уравнениями, которые связаны со свойствами среды

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{\text{своб}} , \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = j_{\text{своб}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

То, что магнитная составляющая поля в явном виде не связана со вкладом скорости движения (которая является механической характеристикой) некоторого источника, подчеркивает именно континуальность такого поля. Если бы в правой части (7) уравнения для \vec{B} при втором слагаемом стоял множитель типа v/c , то это бы означало движение поля \vec{B} по отношению к собственному вихрю ($\text{rot } \vec{B}/\mu_0$), что лишено всякого смысла.

В рамках корпускулярных представлений и комбинированной электродинамики магнитные свойства объясняются стационарным движением составляющих систему заряженных частиц. Из-за идеи беспорядочного движения частиц возникает трудность в объяснении магнитных свойств, например, электролитов, в ортодоксальной теории.

В работе указывается, что f - функция самосогласованности близка по смыслу к емкости системы. Таким образом, для однозначного нахождения распределения потенциала ϕ необходимо задать f , исходя из соответствующих представлений о свойствах рассматриваемого объекта.

Например, показано, что $\delta = \frac{\Delta f}{\Delta V}$, $\vec{\tau} = \frac{\Delta f}{\Delta S} \vec{i}$, где \vec{i} - единичный вектор, нормальный к поверхности S , и выражения для f позволяют, при упрощении, в случае плоского слоя легко получить τ и δ

$$\tau = \epsilon_0 \frac{1}{d} \quad \delta = \epsilon_0 \frac{1}{d^2},$$

так как для плоского слоя площадь любой эквипотенциальной поверхности равна S и параллельна рассматриваемой плоскости. Исследуются ситуации и с другими зависимостями для δ и τ .

В работе решена задача о распределении поля в поверхностном слое наэлектризованного плоского проводника, так как идея о самосогласованности в распределении электричества восходит к экспериментам с заряженными поверхностями. Полагается, что заряд проводника задан излишним числом электронов, переданных ему. При этом квантово-механические особенности не учитывались.

Проведенные в работе расчеты по распределению заряда и поля наэлектризованного проводника на основе задания функций самосогласованности (емкостных особенностей) показывают полную адекватность результатов представления о распределении электричества по проводнику.

3.2. СВОЙСТВА ИОНИЗИРОВАННЫХ СИСТЕМ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ.

В работе решена задача о распределении поля в двойном слое произвольной толщины и заряда поверхности. Исследовались сферический и плоский двойной электрический слой.

Из (5) следует, что f количественно определяет емкость для электричества, сосредоточенного внутри эквипотенциальной поверхности радиуса r . Значение же $f/4\pi r^2$ характеризует емкость, приходящуюся на единицу площади эквипотенциальной поверхности. В работе исследуются решения, когда удельная емкость эквипотенциальной поверхности любого радиуса будет одинаковой, т.е. будет выполняться соотношение

$$\frac{f}{\epsilon_0 S} = \frac{f}{4\pi r^2 \epsilon_0} = \text{const} = \tau. \quad (8)$$

Именно при таком условии следуют решения для поля в плоском ДС, совпадающие с результатами Дебая - Хюккеля. Исследуются ситуации также с другим представлением о τ .

Если $\tau = \text{const}$, $\vec{\tau} = (\epsilon \vec{i}_r, 0\vec{i}_\theta, 0\vec{i}_\phi)$ и $\delta = \text{div} \vec{\tau}$, то на основании соотношения в случае сферической симметрии получим, что $\delta = \frac{2\tau}{r} \epsilon_0$, и для ϕ имеем

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \tau \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{2\tau}{r} \phi = 0 \quad (9)$$

Решением этого уравнения для произвольного заряда и τ будет функция

$$\phi = A \exp^{-\tau r} - \frac{B}{r} + B \left[r^{-1} e^{\tau r} dr \right] \exp^{-\tau r}$$

С достаточной степенью точности можно полагать, что при $\tau \neq 0$ для сферической симметрии с учетом граничного условия $\phi|_{r=a} = \Psi$ для электронейтральной системы постоянная $B=0$ и можно воспользоваться соотношением

$$\phi = \Psi \exp(\alpha - r) \quad (10)$$

При другой зависимости между δ и τ из (4) следует решение Дебая и Хюккеля для сферической дебаевской атмосферы.

Для плоской симметрии, когда заряженная поверхность является бесконечной плоскостью и $f = \epsilon_0 \frac{S}{d}$, распределение потенциала имеет вид

$$\phi = \Psi \exp - \frac{f}{\epsilon_0 S} x = \Psi \exp - \frac{x}{d} = \Psi \exp - \tau x \quad (11)$$

Учет влияния среды на ионизированное состояние можно сделать на основе корпускулярной модели строения дебаевской атмосферы и двойного электрического слоя при найденном распределении самосогласованного поля. Это позволяет связать содержание параметра τ с характеристиками среды.

По определению, вектор электростатической индукции задается распределением плотности свободного заряда. Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что наиболее полное соответствие экспериментальным данным получается при использовании распределения Больцмана для описания распределения ионов в дебаевской атмосфере и в ДС. В таком случае индукция \vec{D} определяется

$$\text{div} \vec{D} = \rho = F(z^+ C_0^+ \exp - z^+ \bar{\phi} - z^- C_0^- \exp z^- \bar{\phi}) \quad (12)$$

для концентрации $z^+ C_0^+ = z^- C_0^- = z^+ z^- C_0$, $\bar{\phi}$ заданы в (10) или (11).

Наиболее простой для анализа является ситуация с плоским двойным электрическим слоем. Так как распределение ϕ найдено, то не представляет особого труда получить решение для D . В работе получены соответствующие выражения для D и распределения диэлектрической проницаемости в ДС при заданном τ .

В предположении, что найденное значение напряженности самосогласованного поля E , идентично электростатическому полю так, что в выражении для $D = \epsilon \epsilon_0 E$ можно подставить значение E , в работе получено соотношение для τ

$$\tau^2 = \kappa^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon(a)} \frac{1}{\bar{\Psi}} \int_0^{\bar{\Psi}} \frac{\exp z^- \bar{\phi} - \exp -z^+ \bar{\phi}}{(z^+ + z^-) \bar{\phi}} d\bar{\phi} \quad (13)$$

$$\kappa^2 = \frac{F^2 z^+ z^- (z^+ + z^-) C_0}{\epsilon \epsilon_0 RT} \quad (14)$$

Здесь показана связь между параметрами поля и характеристиками растворителя, причем τ не зависит от локальных значений поля. ϵ , $\epsilon(a)$ - значения диэлектрической проницаемости среды и у поверхности частицы.

Приведены результаты расчетов дифференциальной емкости ДС на основании полученных значений τ и сравнения их с результатами классических работ Грема по экспериментальному измерению дифференциальной емкости ДС. Сопоставление этих данных в широком интервале значений потенциала поверхности указывает на то, что развиваемая теоретическая концепция ДС не противоречит этим данным рис. 1.

Для дифференциальной емкости ДС в работе получено

$$C_{\text{диф}} = \tau \epsilon_0 \epsilon(a) + \bar{\Psi} \epsilon_0 \epsilon(a) \frac{d\tau}{d\bar{\Psi}} \quad (15)$$

$$C_{\text{диф}} = \frac{\kappa \epsilon_0 \epsilon_0}{2} \operatorname{ch} \frac{z \bar{\Psi}}{2} \quad (16)$$

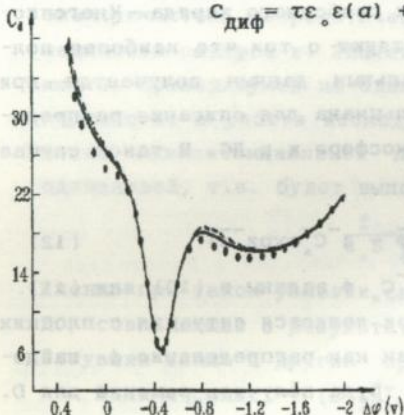


Рис. 1. Зависимость дифференциальной емкости ДС в $\emptyset.001$ М растворе NaF от потенциала поверхности при 25°C (точки - экспериментальные данные Грема, сплошная - расчет по (15), штриховая - (16)).

Соотношение (16) известно для плоского ДС. Оно следует из формального интегрирования уравнения Пуассона-Больцмана.

Соотношения (13) и (14) для τ могут быть использованы также для расчетов коэффициентов активности ионов в ситуации более общей, чем дебаевское приближение.

Совпадающим моментом в двух подходах является использование распределения Больцмана для задания распределения свободного электричества в плоском двойном слое. Это позволяет сделать вывод о том, что распределение Больцмана правильно отражает зависимость распределения свободного электричества от потенциала действующего поля. Однако, эти экспериментальные данные не могут быть использованы как доказательство справедливости прямого использования уравнения Пуассона - Больцмана для поиска распределения электрического поля в ДС в общем случае.

Для плоского ДС решение (11) уравнения (4) для поля двойного слоя произвольной величины заряда поверхности аналогично тому, которое следует из линеаризованного решения уравнения Пуассона-Больцмана. Это подтверждает физичность результатов Дебая и Хюккеля с позиций континуальной электродинамики, примененной для случая плоского или тонкого ДС. При континуальном рассмотрении задачи показано, что такая зависимость потенциала от координат сохраняется и в общем случае с той разницей, что вместо k - обратного дебаевского радиуса экранирования необходимо использовать τ - удельную функцию самосогласованности (13). При малых потенциалах она совпадает с k . Полученные данные показывают, что метод теории континуального электричества позволяет в более широком спектре и последовательно исследовать свойства проводящих и сложных многокомпонентных систем.

В работе исследовано ионизированное состояние с отсутствующим центральным зарядом, что не позволяет использовать условие электронейтральности при формулировке граничных условий и эксплуатировать идею экранирования такого заряда. Исследуется решение для самосогласованного электрического поля в случае сферической симметрии и в предположении, что функция самосогласованности f линейно зависит от емкости провод-

ника произвольного радиуса $r - 4\pi\epsilon_0 r$. Из полученного уравнения поля следует решение для потенциала в виде

$$\phi = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{s}{r}\right)$$

с регулярным поведением при $r \rightarrow 0$. s и A - константы, которые анализируются в работе. Найдены распределения поля и плотности электричества в этом случае и показано, что экспоненциальное уменьшение поля отражает в общем случае свойства континуального электричества.

Решение проблем самосогласованного поля в рамках континуальной теории предполагает заданность удельных функций самосогласованности δ и τ , которые связаны с емкостными свойствами системы. Представляют определенный интерес возможности определения этих величин как теоретически, так и экспериментально.

С точки зрения изучения проявлений свойств электричества перспективными являются системы с электрической проводимостью - проводящие частицы в проводящей среде. В качестве проводящих частиц рассматриваются частицы с разной проводимостью: электронной - частицы металла, с ионной - ионообменники в среде с ионной проводимостью. Такие системы приводят к накоплению электричества на границе раздела фаз как в присутствии внешнего поля, так и без него, что позволяет выделить общие закономерности в распределении объемного электричества, определить влияние сортности переносчиков на его свойства, а также реакцию таких систем на воздействие внешнего поля.

Диэлектрические свойства проводящих сред, дисперсий во многом определяются свойствами границ раздела фаз, проводимостью среды, влиянием поля дебаевской атмосферы и двойного электрического слоя и его взаимодействием с внешними физическими полями. Известны работы Максвелла, Вагнера, Бруггемана, Паули и Швана по изучению диэлектрической проницаемости смесей, заложившие основные представления о механизме формирования среднего поля в таких системах и способов расчета диэлектрических явлений в них.

Исследование этих явлений позволяет раскрыть механизм формирования электричества и изучить релаксационные процес-

сы, отражающие кинетику его образования, формирования токов. Это, в свою очередь, позволяет выяснить зависимость между свойствами объемного электричества двойного слоя и явлениями воздействия магнитного поля на водные системы.

Известно, что диэлектрическую проницаемость (ДП) системы в ряде случаев можно выразить простым соотношением

$$\Delta\epsilon = 9\pi R\alpha C_s$$

где R - объемная доля частиц радиуса α , C_s - емкость единицы поверхности, которая для некоторых систем количественно совпадает с удельной функцией самосогласованности t .

Конечное время накопления объемного электричества определяет частотную зависимость дисперсии диэлектрической проницаемости системы. Время релаксации заряда можно оценить как время, необходимое для зарядки поверхностной емкости C_c

$$\tau_c = RC_c \quad (17)$$

Представленные соотношения указывают, что исследования диэлектрических свойств систем с ионизированными структурами позволяют получить необходимую информацию о емкостных свойствах объемного электричества и экспериментально проверить правильность основных положений предлагаемого подхода.

Используя соответствующие выражения для C_c , в работе приведены времена релаксации τ_c и низкочастотный предел $\Delta\epsilon$ смеси идеально поляризуемых частиц (частиц металла)

$$\tau_c = \frac{a^2}{D\kappa a}, \quad \Delta\epsilon = \frac{9}{4} \epsilon_c R\kappa a \chi\left(\frac{\varphi}{2}\right),$$

что соответствует емкости ДС, представленной (16). Сделан вывод о том, что ортодоксальный подход, основанный на использовании уравнения Пуассона-Больцмана, но без его решения, (см. рис. 1) для задач поляризации в случае тонкого ДС ($\kappa a \gg 1$) по формальным признакам эквивалентен континуальному подходу с заданием емкостных свойств системы. В случае тонкого ДС можно получить выражение для поверхностного заряда системы через значение равновесного потенциала на поверхности ψ , т. е. задать емкостные свойства, а при малой величине внешнего по-

ля задача поляризации адекватна приближению Дебая и Хюккеля. Таким образом, задача о неравновесном ДС становится в такой же степени эквивалентна континуальному подходу, как и задача равновесного ДС в дебаевском приближении.

При построении теории равновесного и неравновесного ДС и расчете диэлектрических явлений в суспензиях частиц ионообменника учитывались особенности его строения, униполярная проводимость.

В общем случае выражение для частотной зависимости и низкочастотного предела ДП суспензий частиц ионита зависит от соотношений коэффициентов диффузии ионов в объеме жидкости и ионита (D_o^{\pm}, D_i^{\pm}), соотношения их концентраций. Критическая частота дисперсии определяется временем формирования вокруг частицы во внешнем поле электронейтральных областей с измененными, по сравнению с равновесными, значениями концентраций ионов. Такая зависимость времени релаксации позволяет получить информацию только о размере частиц.

Зная частоты дисперсии, можно увязать их с токами в ДС и дать количественную оценку эффекта воздействия внешнего магнитного поля на водные системы. С другой стороны, это позволяет выяснить, существует ли связь между диэлектрическими и магнитными свойствами таких сред.

Исследование поведения ионизированных систем при действии внешних полей требует развития подходов, основанных на принципах континуальной теории электричества неравновесных систем. В работе рассмотрена одна из возможностей решения, связанная с предположением, что функции самосогласованности δ и τ не изменяются при наложении внешнего поля. Получено уравнение для такого случая.

3.3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННОГО ГАЗА В КONTИНУАЛЬНОЙ ТЕОРИИ

Уравнение для магнитной составляющей самосогласованного поля констатирует и сохраняет внутреннюю связь между полями E и B для самосогласованной системы в континуальном подходе. Эта связь математически выражается в том, что распределение B и E задается общим фактором τ . Это отражает то, что самосогласованная система одновременно характеризуется только

двумя величинами, определяющими значение электрического и магнитного полей.

В работе исследовано решение уравнения для магнитной составляющей самосогласованного поля в ситуации, когда распределение поля задается только вектором τ . Рассмотрен сферически симметричный двойной слой, когда вектор τ направлен вдоль радиуса вектора r , и для $\vec{\tau}$ и \vec{v} выполняется условие $\vec{\tau} \cdot \vec{v} = 0$. Решение системы уравнений

$$\begin{cases} (\vec{v} + \frac{\vec{\tau}}{c}) \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} = 0 \\ \text{div} \vec{B} = 0 \end{cases} \quad (17)$$

дает следующее распределение вектора B в двойном электрическом слое

$$B_r = R_1 \Psi_1 = R_1 A_1^0 \cos \theta = \left(\frac{A_1 \exp -\tau r - A_2}{2r^3} + \frac{\tau (A_1 \exp -\tau r + A_2)}{4r^2} \right) \cos \theta$$

$$B_\theta = - \left[\frac{1}{4} \frac{A_2}{r^3} - \frac{A_1}{2} \left(\frac{1}{2r^3} + \frac{\tau}{2r^2} + \frac{\tau^2}{4r} \right) \exp -\tau r \right] \sin \theta$$

$$B_\varphi = 0$$

где A_1 и A_2 - константы, которые можно найти из соответствующих граничных условий и зная величины магнитных моментов ДС, определяемых экспериментально. Однако можно рассмотреть задачу по определению магнитного момента ионизированных систем. В континуальном подходе система рассматривается только в рамках полевых свойств, и в связи с этим представления о токах возможно получить при решении обратной задачи - по распределению вектора магнитной индукции восстановить распределение токов.

Проведенный в работе анализ показывает, что приведенную зависимость от координат магнитного поля (B_r , B_θ) в ионизированных структурах типа сферического двойного слоя можно интерпретировать как проявление существующих в нем токов. При этом в общем случае возможно существование множества вихрей тока различной конфигурации. Наиболее простая конфигурация соответствует вращательному движению электричества дебаевской атмосферы как целого вокруг выделенной оси.

В корпускулярной модели строения дебаевской атмосферы

частота вращения атмосферы оценивалась по данным исследований времен релаксации и дисперсии диэлектрической проницаемости суспензий, непроводящих жидкостей.

Известно несколько частот дисперсии в таких средах. Для проводящих систем частота, соответствующая зарядовому механизму дисперсии, определяется выражением

$$\omega = \frac{2D\tau\alpha}{a^2}$$

и вязкостные особенности среды определяются в данной модели значением коэффициента диффузии D .

Если предположить, что вращение сферического слоя происходит с указанной частотой, а плотность заряда в нем определяется выражением

$$\rho = \varepsilon_0 \tau \Psi \left(\frac{2}{r} - \tau \right) \exp r(a-r),$$

то для магнитного момента сферической дебаевской атмосферы в работе получено выражение

$$P = \frac{4}{3} \pi \frac{2D\tau}{a} \int_a^{\infty} \varepsilon_0 \tau \Psi \left(\frac{2}{r} - \tau \right) \exp r(a-r) r^4 dr.$$

Определив полный заряд частицы через Ψ , для расчетов величины P в работе найдено

$$P = \frac{2}{3} Q D \tau \alpha \left(1 + \frac{2}{\tau a} + \frac{6}{(\tau a)^2} + \frac{12}{(\tau a)^3} + \frac{12}{(\tau a)^4} \right). \quad (18)$$

Показано, что для малых значений потенциала $\tau \approx k$. Но для малых значений концентраций электролита различие в физическом содержании k и τ проявляется количественно в том, что в отличие от k , значение τ может не $\rightarrow 0$ при значении концентрации равной нулю.

В работе исследовано влияние магнитного момента дебаевской атмосферы на значение магнитной восприимчивости растворов электролитов, рассматривая ионизированные системы как ионный газ, помещенный в водную среду. Отличный от нуля магнитный момент у дебаевской атмосферы и ДС может приводить к ряду явлений, связанных с влиянием внешних полей на водные системы.

Известно, что поляризуемость определяет значение магнитного момента единицы объема вещества во внешнем магнитном поле

$$I = \frac{\chi}{\mu \mu_0} V$$

где χ - магнитная восприимчивость, I - магнитный момент единицы объема.

Величина I имеет существенное значение во всех эффектах, связанных с воздействием внешнего магнитного поля. Если атом обладает постоянным моментом P_0 , то магнитная восприимчивость вещества будет определяться соотношением

$$\chi = \frac{n_0 P_0^2 \mu_0}{3kT}$$

где n_0 - число атомов в единице объема.

Такое вещество обладает парамагнитными свойствами. Если имеется парамагнитный ион, то возникает взаимодействие между магнитными моментами иона и дебаевской атмосферы. При этом, если энергия взаимодействия достаточно велика и внешнее поле не способно существенно изменить это взаимодействие, то результирующий магнитный момент M системы равен разности между моментами P_0 и P , т. е.

$$M = P_0 - P$$

P - магнитный момент дебаевской атмосферы. В этом случае намагничивание вещества будет определяться значением M . Тогда для магнитной восприимчивости ионного газа получим

$$\chi_{иг} = \frac{N_A C (P_0 - P)^2 \mu_0}{3kT}$$

где C - концентрация ионов.

Для анализа результатов лучше ввести величину χ_s , которая связана с $\chi_{иг}$ соотношением

$$\chi_s = \frac{\chi_{иг}}{C \mu_0} = \frac{N_A (P_0 - P(C))^2}{3kT}$$

Характерные зависимости χ_s от C и P_0 представлены на рис. 2.

Очевидно, что в общем случае при разной степени взаимодействия магнитных моментов между собой и внешним полем зависимость χ_s может иметь более сложный характер чем та, которая представлена на рис. 2.

В работе исследована ситуация взаимодействия магнитных моментов дебаевской атмосферы и центрального иона на фоне действия постоянного неоднородного внешнего магнитного поля в предположении нестационарного поля атмосферы, которое оп-

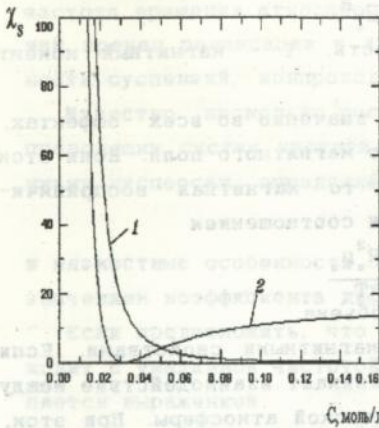


Рис. 2. Зависимость приведенной магнитной восприимчивости от концентрации электролита при различных значениях магнитного момента иона: 1 - $P_0 = 0$; 2 - $P_0 = 2M_B$; $z_1 = z_2 = 1$.

ределяется столкновениями между частицами рассматриваемой системы и растворителем. Это приводит к более сложной зависимости магнитной восприимчивости от концентрации электролита из-за возникновения взаимодействия между магнитным моментом и полем по типу «парамагнитного резонанса» и соответствующего изменения магнитной поляризуемости системы (рис. 3). Учено также влияние конечного значения τ на величину магнитной восприимчивости ионизированного состояния при малых значениях концентраций ионов (рис. 4).

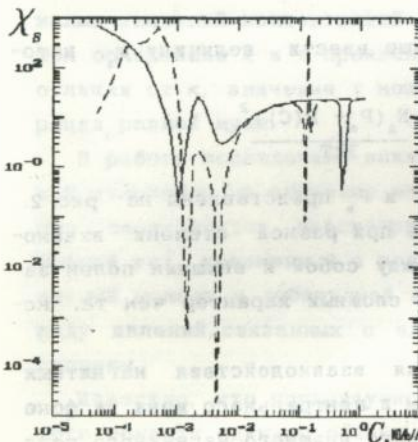


Рис. 3. Теоретическая зависимость χ_s от концентрации электролита. Сплошная кривая рассчитана для $V_z = 0.32Tл$, $V_x = 0.02Tл$, $V_z = 0.01Tл$. Штриховая кривая при значении поля в 2 раза меньше.

3.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ИОННЫХ СИСТЕМ.

Измерения проводились с целью экспериментальной проверки существования у самосогласованных ионизированных систем, таких как дебаевская атмосфера, магнитного момента, который теоретически предсказан в рамках континуальной теории.

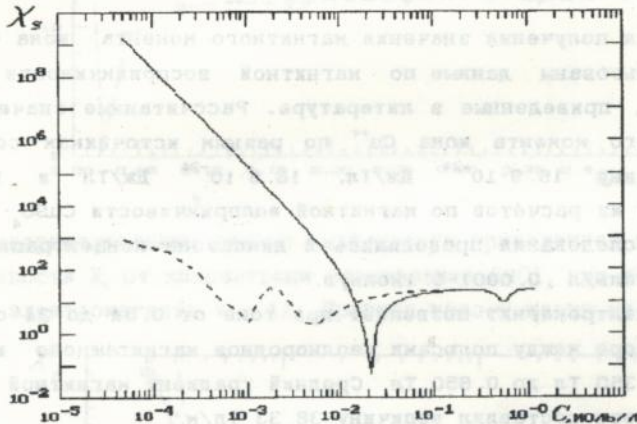


Рис. 4. Теоретические зависимости χ_s от концентрации электролита CuCl_2 . Учтено взаимодействие магнитных моментов дебаевской атмосферы и парамагнитного иона. Штриховая кривая соответствует учету конечного значения величины ζ при значении $C=0$. Сплошная кривая - расчет в предположении, что $\zeta = 0$ при $C=0$ также, как и ∞ .

В качестве объекта исследования был выбран электролит, т. к. в таких системах равновесное состояние стабильно и отсутствуют магнитные поля за счет макроперемещений ионов.

Экспериментальные исследования магнитной восприимчивости электролитов проводились на растворах CuSO_4 , CuCl_2 и NaCl . Выбор электролитов определялся многими обстоятельствами, среди них :

- 1) ионы Cu^{++} обладают постоянным магнитным моментом, достаточно хорошо изучены;
- 2) ионы Na^+ и Cl^- не обладают явно выраженными диа- или

парамагнитными свойствами, и магнитная восприимчивость такого электролита может определяться в основном магнитным моментом двойного электрического слоя;

3) выбор одно- и двухвалентного анионов (Cl^- , SO_4^{--}) связан с необходимостью исследовать влияния заряда ионов, формирующих двойной слой, на значение магнитной восприимчивости.

Для получения значения магнитного момента иона Cu^{++} были использованы данные по магнитной восприимчивости $CuCl_2$ и $CuSO_4$, приведенные в литературе. Рассчитанные значения магнитного момента иона Cu^{++} по разным источникам составляли величину $15.9 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл, $16.5 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл и $19.6 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл из расчетов по магнитной восприимчивости $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$.

Исследования проводились в диапазоне концентраций 0.001-0.8 моль/л, 0.0001-0.1 моль/л.

Электромагнит позволяет при токе от 0.5А до 2А создавать в зазоре между полюсами неоднородное магнитное поле индукцией от 0.350 Тл до 0.650 Тл. Средний градиент магнитной индукции в зазоре составлял величину 38.33 Тл/м.

В работе приведены результаты измерений более 40 зависимостей магнитной восприимчивости χ_s от концентрации ионов. Характер полученных кривых может служить доказательством существования магнитного момента у дебаевской атмосферы. Проведенные исследования показали сильную сезонную зависимость измерений, а также от времени суток проводимых экспериментов.

Некоторые результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 5,6, а сравнение некоторых данных с расчетными значениями представлено на рис. 7,8.

Расчеты приведены в работе и позволяют объяснить существование экстремумов в зависимости $\chi(s)$ при значениях концентрации электролита в области 0.0001-0.001 моль/л. При таких концентрациях необходимо учитывать то, что функция самосогласованности τ имеет конечное и отличное от нуля значение при $s \rightarrow 0$, и это позволяет убрать резкое повышение теоретической зависимости $\chi_s(s)$ при $s \rightarrow 0$, что приводит к лучшему описанию экспериментально наблюдаемых зависимостей см. рис. 5., и рис. 8.

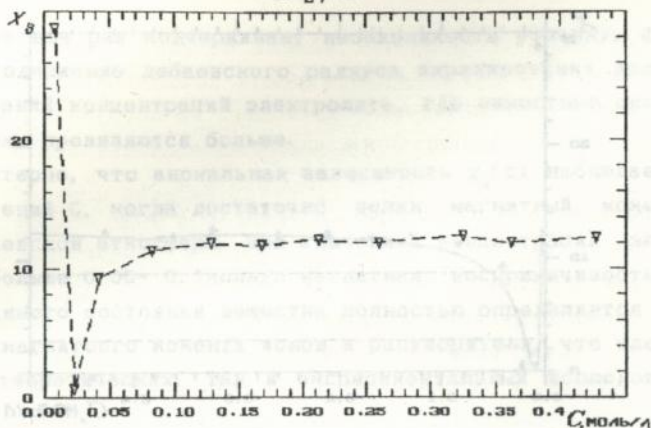


Рис.5. Экспериментальные данные зависимости приведенной магнитной восприимчивости χ_s от концентрации электролита CuCl_2 при токе через катушки электромагнита $v - 1\text{A}$. Пробное тело - шарик из воска.

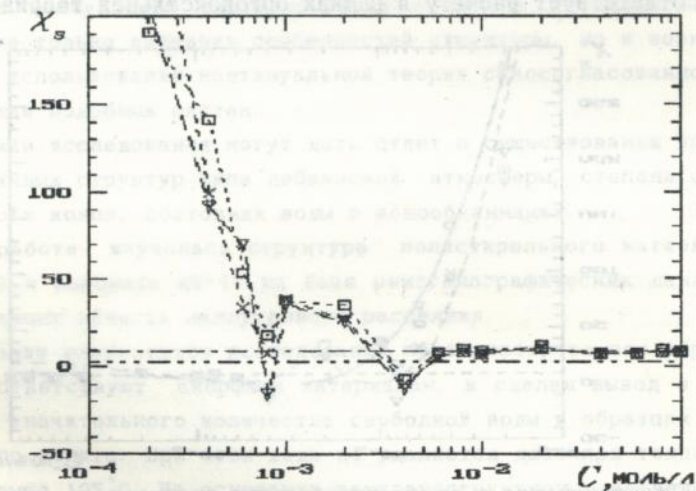


Рис.6. Экспериментальные данные зависимости χ_s от концентрации электролита CuCl_2 (моль/л) при токе через катушки электромагнита $v - 1\text{A}$; $x - 1.5\text{A}$; $п - 2\text{A}$. Пробное тело - шарик из кварца. Горизонтальные линии - расчет по ортодоксальной теории.

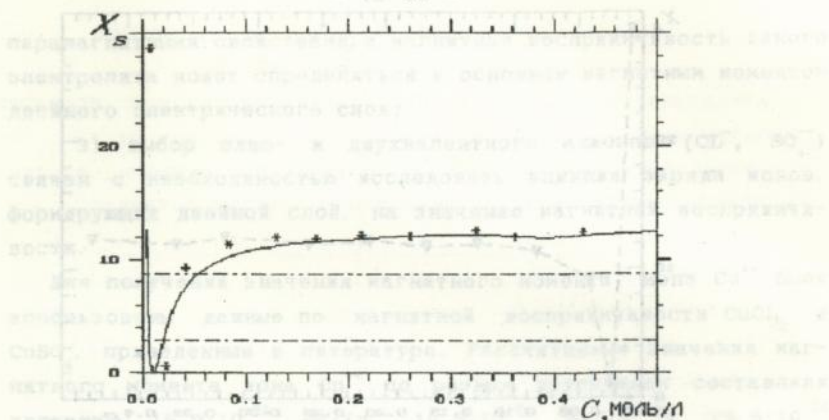


Рис.7. Теоретические (сплошная кривая) и экспериментальные зависимости X_s (*) от концентрации электролита CuCl_2 . Пробное тело - шарик из воска. Ток в катушке 1А. Горизонтальные линии соответствует расчету в рамках ортодоксальной теории.

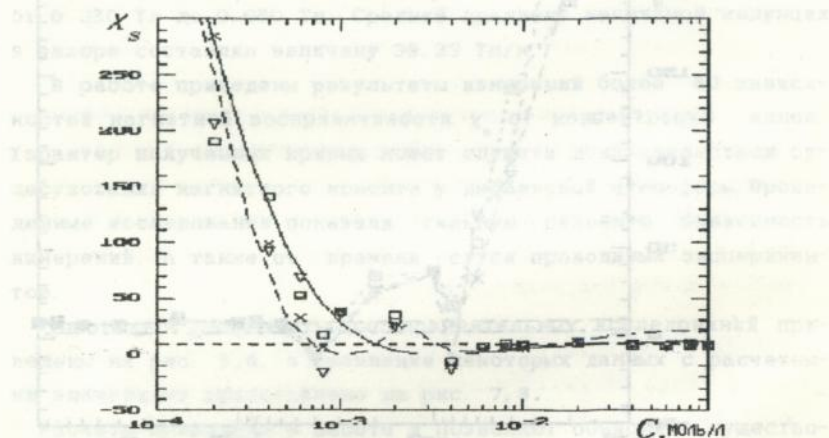


Рис.8. Теоретические и экспериментальные зависимости (v - 1А, x - 1.5А, p - 2А,) X_s от концентрации электролита CuCl_2 . Пробное тело - шарик из кварца. Штриховая кривая - расчет с учетом влияния переменного поля дебаевской атмосферы на взаимодействие с магнитным моментом парамагнитного иона. Сплошная кривая - расчет в рамках простого суммирования магнитных моментов дебаевской атмосферы и парамагнитного иона. Пунктир - расчет по ортодоксальной теории.

Этот факт еще раз подчеркивает необходимость уточнить физическое содержание дебаевского радиуса экранирования для малых значений концентраций электролита, где емкостные свойства системы проявляются больше.

Характерно, что аномальная зависимость $\chi_s(c)$ наблюдается для значений C , когда достаточно велик магнитный момент P для дебаевской атмосферы. При значениях концентраций электролита больше 0.05- 0.1 моль/л магнитная восприимчивость ионизированного состояния вещества полностью определяется значениями магнитного момента ионов и растворителя, что следует как из теоретических, так и экспериментальных исследований рис. 2-8.

3.5. ИОНИЗИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА В СИСТЕМАХ С ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

При исследовании структуры ионообменных материалов методами малоугловой рентгенографии в работе преследовалась цель не только изучения особенностей структуры, но и возможности использования континуальной теории самосогласованного поля для подобных систем.

Такие исследования могут дать ответ о существовании ионизированных структур типа дебаевской атмосферы, степени связанности ионов, состоянии воды в ионообменниках.

В работе изучалась структура полистирольного катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17 на базе рентгенографических данных, включающих область малоуглового рассеяния.

Анализ результатов исследований показывает, что все образцы соответствуют аморфным материалам, и сделан вывод о наличии значительного количества свободной воды в образцах набухшего ионита. При этом вода не удаляется даже при температуре выше 105°С. На основании рентгеноструктурных исследований сделан вывод о самосогласованности ионной подсистемы катионитов по типу псевдокристалла, об этом свидетельствует и упорядоченность ближайших макромолекул на уровне 5-20°А с помощью противоионов металлов. Для анионитов отсутствует заметное структурирующее воздействие сорбируемых противоионов на надмолекулярную структуру.

В работе исследуется модель ионита с жестким каркасом, образованным высокомолекулярными соединениями. Для определенности рассматривается катионит. До погружения в непроводящую среду ионообменный материал в целом электронейтрален

$$z_1^+ C_{01}^+ = z_1^- C_{01}^- = z_1^+ z_1^- C_{01}^-$$

При погружении ионит набухает, а в его объеме происходит формирование ионизированных структур - дебаевской атмосферы вокруг ионогенных групп.

Часть подвижных анионов из непроводящей жидкости проникает в объем ионита, и процесс диффузии становится взаимным. Равновесие в системе можно рассматривать как явление, связанное с компенсацией соответствующих диффузионных потоков электромиграционными, область с объемным зарядом будет формироваться как в объеме электролита, так и в объеме ионита.

Распределение концентрации свободных ионов внутри ионита описывается следующим выражением

$$C_1^\pm = A_1^\pm \exp(\mp z_1^\pm \bar{\phi}_1)$$

где A_1^\pm - константа, зависящая от значений концентрации соответствующих ионов внутри ионообменного материала.

Потенциал в объеме электролита, как правило, принимают равным нулю, и поэтому потенциал ионита относительно электролита будет равен $\bar{\Psi}_D$. В таком случае для концентрации катионов и анионов внутри ионита получим

$$C_1^\pm = C_{01}^\pm \exp(\mp z_1^\pm (\bar{\phi}_1 - \bar{\Psi}_D))$$

где C_1^\pm - концентрация подвижных ионов в набухшем ионите; $\bar{\phi}_1$ - потенциал в произвольной точке ионообменника, $\bar{\Psi}_D$ - доннановский потенциал.

Характерной особенностью формулирования уравнения для вектора электрической индукции ДС объема ионита является учет фиксированного объемного заряда потенциалопределяющих ионов. Для D следует записать

$$\text{div} \vec{D}_1 = F(z_1^+ C_1^+ - z_1^- C_1^- - z_1^- \bar{C}_{01}^-)$$

Видно, что на распределение индукции внутри ионита влияет распределение потенциалопределяющих ионов \bar{C}_{01}^- .

Решение (4) для ионита и для объема электролита позволяет определить распределение потенциала $\bar{\phi}_1$ в ДС ионита и $\bar{\phi}_e$

в проводящей жидкости. Соответствующие решения уравнений можно получить в аналитическом виде (10). Для ϕ_1 и ϕ_0 в работе приведены следующие выражения:

$$\phi_1 = A_1 \exp - \beta_1 r, \quad \phi_0 = A_0 \exp - \tau_0 r.$$

где β_1 - удельная функция самосогласованности для ионита.

Очевидно, что $\Psi_D = \Psi_0 + \Psi_1$. Так как при $r \rightarrow 0$ и $\phi_1 \rightarrow \Psi_D$, то получаем, что $A_1 = \Psi_D$. Из условия на границе раздела фаз для константы A_0 получено

$$A_0 = \Psi_D \exp - (\beta_1 - \tau_0) a,$$

где a - радиус зерна.

Приведенные распределения могут быть основой для проведения расчетов и построения теории как равновесных, так и неравновесных процессов ионообмена с учетом электрических характеристик ионитов.

Учет специфических особенностей ионизированных структур и их формирования особенно важен при рассмотрении процессов миграции ионов через ионообменный материал при наложении внешнего электрического и магнитного полей, в исследовании особенностей распределения электричества в таких системах.

Для исследования ионного обмена необходима некоторая физическая модель, отражающая основные свойства и особенности непроводящих систем. В работе на основе рентгеноструктурных исследований построена модель, которая позволяет найти определенные соотношения между локальными значениями концентрации ионов и средними, измеряемыми экспериментально.

В соответствии с моделью в работе найдено среднее значение концентрации ионов в ионите.

В общем случае связь между \bar{C}_1 - средней концентрацией ионов и C_{01} - локальным значением найти просто не удастся, поскольку это обусловлено решением трансцендентных уравнений относительно $C_{01} = C_{11}$. Но сравнительно простое соотношение, полученное в предположении о выполнении условия электронейтральности $\sum_1 C_{01} = 0$ внутри капилляра, позволяет найти зависимость между \bar{C}_1 и C_{01} . Если принять, что N -количество ионогенных групп в зерне, то для значения \bar{C}_1 получено

$$\bar{C}_1 = C_{01} \pm \frac{N \kappa_1^2 \alpha^2}{\beta^4 \alpha^4 V N_A} \left[(\beta \alpha)^2 + 2\beta \alpha + 2 - ((\beta b)^2 + 2\beta b + 2) e^{-\beta(b-\alpha)} \right],$$

где V - объем жидкости в зерне, κ_1 - дебаевский радиус для ионита. Присутствие в этом выражении величин a и b - радиус капилляра, указывает на влияние индивидуальных особенностей полимеров, конгенных групп и ионов на степень заполнения зерна.

Полученные результаты для системы "ионпротовающее твердое тело - ионпротовающая жидкость" в рамках континуального подхода показывают его продуктивность, т.к. не ограничены значениями заряда и величинами концентрации ионов. Это особенно важно для ионитов, где значения концентрации очень велики и нахождение распределения самосогласованного поля на основе континуальной теории здесь представляется особенно перспективным.

ВЫВОДЫ

1. В работе созданы новые фундаментальные представления о самосогласованном поле систем с заряженными частицами как отражение свойств континуального электричества. Разработан новый последовательный подход к постановке и решению проблемы распределения самосогласованного электромагнитного поля ионных систем.
2. Получена система дифференциальных уравнений самосогласованного электромагнитного поля ионизированных систем для нахождения распределения электрической и магнитной составляющих.
3. Впервые показано, что самосогласованные структуры ионизированного состояния подобно дебаевской атмосфере ионов, двойным электрическим слоям в равновесном состоянии могут обладать отличным от нуля постоянным магнитным моментом. Получены экспериментальные доказательства справедливости такого предположения на примере растворов электролитов CuCl_2 , CuSO_4 , NaCl .
4. Показана продуктивность развиваемого подхода в рамках задания функций самосогласованности (емкостных особенностей системы) и возможность распространения его на ионные растворы и плазму.

5. Получена система уравнений самосогласованного поля, отражающая существование континуальных свойств электричества.

6. Впервые разработана последовательная методика подхода к решению задач о распределении полей в самосогласованных системах на основе решения двух проблем:

I) нахождения соответствующих распределений поля в рамках решения уравнений континуального поля;

II) определения параметров, задающих распределение полей на базе корпускулярных представлений о системе и построении различных моделей.

Впервые разработаны условия и установлены принципы для последовательного учета влияния внешних электромагнитных полей на протекание физических, физико-химических процессов в ионных растворах.

7. На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований свойств ионизированных структур - дубавской атмосферы, двойного электрического слоя - как примеров существования самосогласованной электромагнитной системы показано, что предложенный подход и решенные проблемы адекватно отражают основные свойства рассматриваемых объектов.

8. Показано, что исследование таких систем в рамках континуальной теории с привлечением корпускулярных представлений о веществе позволяет наиболее полно и последовательно раскрыть многообразие явлений и процессов, протекающих в ионизированных системах, наметить пути управления поведением их составляющих, что невозможно было бы осуществить, опираясь только на одно из представлений о строении материи.

9. Сформулировано новое научное направление - континуальная электродинамика самосогласованных ионных систем.

По материалам диссертации опубликовано более 55 печатных работ. Основные из них:

1. Заграй Я. М., Симонов И. Н., Сигал В. Л. Физико - химические явления в ионообменных системах. - Киев: "Вища школа" - 1988 - 251 с.

2. Симонов И. Н., Заграй Я. М. Самосогласованные ионные системы. - Киев: "Вища школа" - 1992. - 120 с.

3. Симонов И. Н. О самосогласованном поле в двойном электрическом слое // Укр. Хим. журн. - 1982. - Т. 48, Вып. 9 - С. 929 - 933.
4. Симонов И. Н. О магнитных свойствах растворов электролитов и дисперсных систем. // Магнитная гидродинамика. - 1984. - N 1. - С. 76-82.
5. Симонов И. Н., Шилов В. Н. Теория поляризации диффузной части тонкого слоя сферических проводящих частиц в переменном электрическом поле. // Коллоидный журнал. - 1973. - N 2. - С. 381-385.
6. Симонов И. Н., Шилов В. Н. Теория низкочастотной диэлектрической дисперсии суспензии идеально поляризуемых сферических частиц. // Коллоидный журнал. - 1977. - N 5. - С. 878-884.
7. Симонов И. Н., Шилов В. Н. Теория низкочастотной диэлектрической дисперсии суспензий сферических частиц ионита. // Коллоидный журнал. - 1977. - N 5. - С. 891-895.
8. Симонов И. Н., Шилов В. Н., Сидорова М. П., Петканчин И. Б. Поляризация двойного слоя и электрофорез частиц ионита. // Доповіді АН УРСР. - 1974. - БН 6. - С. 556-559.
9. Симонов И. М., Заграй Я. М. Континуальна теорія поля і фізико-хімія багатоконпонентних систем. // Вісті Академії Інженерних наук України. - 1994. - N2. - С. 113-128.
10. Литвиненко В. В., Заграй Я. М., Симонов И. Н., Довгуша П. И. Рентгенографическое исследование структуры сульфокатионитов КУ-2. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1994. - Том 36, N8. - С. 1304 - 1310.
11. Литвиненко В. В., Заграй Я. М., Симонов И. Н., Довгуша П. И. Сравнение структур полистирольных катионитов КУ-2 и анионитов АВ-17. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1994. - Том 36, N8. - С. 1311 - 1315.
12. Duhin S.S., Shilov V.N., Simonov I.N. The induced dipole moment of conducting particles in kinetic aspects of electrochemistry of disperse system. // Advances in colloid and interfece science. - 1982. - V.13, N 1,2. - P. 186-191.
13. Симонов И. Н., Шилов В. Н. Теория концентрационной поляризации тонкого двойного слоя проводящей идеально поляризуемой сферической частицы. В кн. : С. С. Духин, Б. В. Дерягин.

Электрофорез. М. : "Наука". - 1976. - С. 169-172.

14. Симонов И. Н., Челидзе Т. Л. Поляризация суспензий непроводящих заряженных частиц. В кн.: Т. Л. Челидзе, А. И. Дервянко, О. Д. Куриленко, "Электрическая спектроскопия гетерогенных систем". - Киев: "Наукова думка". - 1977. - С. 135-148.

15. Симонов И. Н. О распределении электрического поля в самосогласованных динамических системах (двойном электрическом слое). // Теоретическая электротехника. - 1986. - Вып. 40. - С. 74-82.

16. Симонов И. Н. Решение уравнения поля для магнитной составляющей двойного электрического слоя. // Теоретическая электротехника. - 1992. - Вып. 51. - С. 131-134.

17. Заграй Я. М., Танцюра Т. П., Симонов И. Н., Мищенко Н. И., Довгуша П. И. Особенности структуры гранулированных ионитов. // Вопросы химии и химической технологии. - 1989. - Вып. 91. - С. 95-101

18. Sigal W.L., Osadchiy P.W., Nikolayev V.G., Simonov I.N. Electrosurface properties and possible values of zeta-potential of erythrocytes. In: "Cell Electro phoresis" Rostock GDR. - 1984. - P.L2-L4

19. Sigal V.L., Simonov I.N. Is the method of electrophoresis in determination of electric surface properties of particles a problem for erythrocytes? : "Cell Electrophoresis" Walter de Gruyter and Co., Berlin - New-York. - 1985. - P.114-122

20. Симонов И. Н., Шилов В. Н. Теория равновесного двойного слоя сферической частицы ионита. В кн. С. С. Духин, Б. В. Дерягин. Электрофорез. - М. : "Наука". - 1976. - С. 173-178.

21. Заграй Я. М., Симонов И. Н. Особенности диффузии ионов в дисперсных и ионообменных системах. // Вопросы химии и хим. технологии. - 1987. - Вып. 83. - С. 82-97.

22. Сигал В. Л., Лунько А. А., Симонов И. Н. Учет жидких и ионообменных свойств эритроцитов при анализе электрофоретических измерений. Тезисы докладов Всесоюзного биофизического съезда. - М. : - 1982. - N3. - С. 109

23. Заграй Я. М., Симонов И. Н., Довгуша П. И. К теории ионного обмена. // Вопросы химии и хим. технологии. - 1987. - Вып. 84. - С. 100-112.

24. Заграй Я. М., Симонов И. Н. Проблемы равновесия в ионообменных системах. // Вопросы химии и хим. технологии. - 1987- Вып. 85. - С. 70-82.
25. Заграй Я. М., Симонов И. Н. Физико-химические особенности динамики ионного обмена. // Вопросы химии и хим. технологии. - 1986. - Вып. 86. - С. 36-48.
26. Заграй Я. М., Симонов И. Н., Довгуша П. И. Модель и механизм ионного обмена. // Вопросы химии и хим. технологии. - 1988. - Вып. 87. - С. 24-35.
27. Симонов И. Н. Двойной электрический слой как модель короткодействующих составляющих полей самосогласованных систем. // Теоретическая электротехника. - 1988. - Вып. 44. - С. 20-27
28. Симонов И. Н. О едином подходе к задачам распределения электричества в самосогласованных системах разных уровней. // Сучасні технології, т2. К.: ДАЛПУ. - 1995. - С. 185 - 190. (Сборник научных статей).
29. Симонов И. Н. Особенности постановки задачи о распределении самосогласованного поля в области объемного свободного заряда (двойного электрического слоя). // Электрохимия. - 1979. - Т. 15, вып. 2. - С. 230.
30. Симонов И. Н. О переменном самосогласованном поле двойного электрического слоя // Электрохимия. - 1981- . Т. 17, вып. 3, С. 476 .
31. Симонов И. Н. Проводящие оболочки в среде с проводимостью. В кн: Т. Л. Челидзе, А. И. Деревянко, О. Д. Куриленко. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. - Киев: "Наукова думка". - 1977. - С. 135-148.

Анотація.

Сімонов І. М. Методи континуальної теорії поля та дослідження самоузгоджених іонних систем. Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.08 - фізика і хімія плазми. Харківський державний університет, Харків, 1996.

Захищається дисертаційна робота з розв'язку проблем самоузгодженого поля іонних систем. На основі експериментального базису електродинаміки та в результаті узагальнення

досліджень Г.Кавендіша отримана система диференційних рівнянь континуальної теорії електромагнітного поля. Такий підхід дозволяє отримати розподіли самоузгоджених електричних та магнітних складових шляхом розв'язку відповідних рівнянь поля. Результати проведених досліджень створили базис нового наукового напрямку - континуальна електродинаміка самоузгоджених іонних систем.

SUMMARY.

I.N.Simonov. Methods of continuity theory of the electromagnetic field and research into the self-consistent ionic systems. A thesis (dissertation) for the degree of D.Sc. (physics and mathematics), the registration code - 01.04.08 (physics and chemistry of the plasma). Kharkiv State University, Kharkiv, 1996.

This dissertation, in which problems of the self-consistent electromagnetic field of ionic systems are considered and solved, is submitted for the D.Sc. degree.

Based on the scientific proofs in the field of electrodynamics and on the general conclusion about H.Cavendish's experimental research, a system of differential equations of continuity theory of the electromagnetic field has been elaborated. Such an approach allows to obtain certain values of the self-consistent electric and magnetic constituent parts by solving corresponding equations of the electromagnetic field. The results of these investigations provide the basis for a new scientific trend - the continuity theory of the electrodynamics and of self-consistent ionic systems.

Ключові слова:

континуальна теорія поля, самоузгоджені електричні та магнітні поля, іонні системи, дебаївська атмосфера, магнітні моменти, подвійний електричний шар.

As 20 H 20

SECRET

UNITED STATES DEPARTMENT OF THE ARMY

OFFICE OF THE CHIEF OF STAFF

WASHINGTON, D. C.

MEMORANDUM FOR THE CHIEF OF STAFF

DATE: 10/10/50

TO: THE CHIEF OF STAFF

FROM: [Illegible]

SUBJECT: [Illegible]

1. [Illegible]

2. [Illegible]

3. [Illegible]

4. [Illegible]

438863

