

УДК 537.212

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭФФЕКТА ДЕБАЯ

А. Л. Вировлянский, А. Н. Малахов

Рассматривается движущийся раствор сильного электролита. Взаимодействие ионов описывается введением самосогласованного электрического поля (так же, как в теории бесстолкновительной плазмы). Выведено кинетическое уравнение, позволяющее находить электрическое поле и распределение ионов по координатам и скоростям. Полученное уравнение использовано для описания эффекта Дебая.

1. В ускоренно движущемся растворе электролита возникает электрическое поле. Это явление впервые было теоретически предсказано П. Дебаем в 1933 г. [1,2] и называется эффектом Дебая. Этот эффект возникает из-за того, что ионы разных сортов имеют различные массы и подвижности, поэтому катионы и анионы по-разному увлекаются движущимся растворителем, вследствие чего в растворе происходит разделение зарядов, приводящее к появлению электрического поля. И сам Дебай и последующие исследователи этого эффекта, в том числе и экспериментаторы (см. [2,3] и ссылки в [2]), занимались изучением поля, возникающего при распространении акустической волны в растворе сильного электролита. В недавней статье [4] получена простая формула, позволяющая находить напряженность электрического поля для произвольно движущегося раствора.

Во всех упомянутых работах для теоретического описания эффекта Дебая использован подход, который можно назвать гидродинамическим — раствор электролита в них фактически рассматривается как совокупность нескольких растворенных друг в друге жидкостей: растворителя и ионов разных сортов*. Представляет интерес статистическое описание эффекта с учетом теплового движения ионов. С одной стороны, это позволит обосновать формулы, полученные с помощью гидродинамического подхода, подобно тому, как кинетическая теория газов позволяет обосновать, например, уравнение Навье—Стокса, а с другой стороны, даст возможность находить такие характеристики движения ионов, которые, в принципе, нельзя найти в рамках гидродинамического подхода (в частности распределение ионов по скоростям). Для получения такого описания в данной работе использованы как обычные методы статистической радиофизики, так и некоторые идеи теории бесстолкновительной плазмы. Основная задача статьи — нахождение функции распределения ионов по координатам и скоростям и вычисление напряженности возникающего электрического поля.

2. Рассмотрим движущийся раствор так называемого сильного электролита — вещества, молекулы которого при растворении полностью диссоциируют на ионы. Концентрация раствора предполагается достаточно малой, так что молекул растворителя в нем много больше, чем ионов. Вследствие этого последние гораздо чаще сталкиваются с

* Учет малых поправок, обусловленных диффузией и т. п., в этих работах производился путем введения в гидродинамические уравнения соответствующих дополнительных членов.

нейтральными молекулами растворителя, чем друг с другом. Поэтому взаимодействие ионов между собой мы будем описывать введением самосогласованного электрического поля, в точности так же, как это делается в теории бесстолкновительной плазмы. Легко показать, что практически всегда это поле можно считать квазистатическим.

Пусть в растворе имеются ионы N сортов. Как известно [5], каждый ион вместе с сольватной оболочкой в несколько раз превосходит по объему и массе отдельную молекулу растворителя. Это обстоятельство позволяет рассматривать приближенно такой «транспортный комплекс» (ион + сольватная оболочка), как заряженную броуновскую частицу, которую мы далее будем называть просто ионом. Силу, действующую на эту частицу со стороны растворителя, представим в виде суммы двух слагаемых: регулярной силы трения и ланжевеновской случайной силы с нулевым средним. Обозначим случайную силу через $\xi(t)$. В теории броуновского движения (см., например, [6]) показано, что ее можно считать гауссовой и δ -коррелированной. Статистические характеристики этой случайной силы не зависят от пространственных координат и полностью определяются ее проекциями на оси декартовых координат x, y, z [6]:

$$\langle \xi_x(t) \xi_x(t') \rangle = \langle \xi_y(t) \xi_y(t') \rangle = \langle \xi_z(t) \xi_z(t') \rangle = 2(T/b) \delta(t - t'), \quad (1)$$

где T — температура раствора, b — подвижность иона. Проекции $\xi(t)$ на разные оси координат статистически независимы. Соотношение (1) представляет собой другую форму записи соотношения Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии броуновской частицы [6].

Уравнения движения отдельного иона имеют вид

$$m_p \dot{\mathbf{v}}_p = -a_p (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}_p, t)) + e_p E(\mathbf{r}_p, t) + \xi_p(t); \quad (2)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_p = \mathbf{v}_p. \quad (3)$$

Здесь индекс p означает, что речь идет об ионе p -го сорта ($p=1, 2, \dots, N$); $\mathbf{r}_p(t)$ — радиус-вектор центра иона; $m_p, e_p, \mathbf{v}_p(t)$ — масса, заряд и скорость иона соответственно; $a_p = b_p^{-1}$ — коэффициент трения иона о растворитель; $E(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)$ — напряженность самосогласованного электрического поля и средняя скорость макроскопического движения растворителя в точке \mathbf{r} в момент времени t соответственно. Функция $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)$ предполагается заданной. Влиянием возникающих электрических сил на макроскопическое движение раствора пренебрегаем.

Для упрощения дальнейших вычислений удобно перейти к новым переменным $\mathbf{u}_p(t) \equiv \mathbf{v}_p(t) - \mathbf{v}_0(\mathbf{r}_p, t)$. В этих переменных уравнение (2) принимает вид

$$\dot{\mathbf{u}}_p + \boldsymbol{\omega} + (\mathbf{u}_p \nabla) \mathbf{v}_0 = -\frac{a_p}{m_p} \mathbf{u}_p + \frac{e_p}{m_p} E + \frac{1}{m_p} \xi_p, \quad (2')$$

где $\boldsymbol{\omega} = \partial \mathbf{v}_0 / \partial t + (\mathbf{v}_0 \nabla) \mathbf{v}_0$ — полное ускорение макроскопического движения жидкости в точке \mathbf{r}_p . Отношение m_p/a_p имеет размерность времени и практически для всех ионов не превышает величины 10^{-13} с [1], что заведомо много меньше любых временных масштабов гидродинамического движения жидкости. Отсюда $|(\mathbf{u}_p \nabla) \mathbf{v}_0| \ll |(a_p/m_p) \mathbf{u}_p|$ для любых \mathbf{u}_p , и последним членом в левой части (2') можно пренебречь. С учетом этого замечания (2), (3) в новых переменных переходят в

$$\dot{\mathbf{u}}_p = -\frac{a_p}{m_p} \mathbf{u}_p + \frac{e_p}{m_p} E(\mathbf{r}_p, t) + \boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}_p, t) + \frac{1}{m_p} \xi_p(t); \quad (4)$$

$$\dot{\mathbf{r}}_p = \mathbf{u}_p + \mathbf{v}_0(\mathbf{r}_p, t). \quad (5)$$

Уравнения (4) и (5) составляют полную систему относительно переменных (r_p, u_p) , причем E в (4) следует рассматривать как заданную функцию r_p и t . Совокупность переменных (r_p, u_p) является шестимерным марковским процессом, плотность вероятности которого подчиняется уравнению Фоккера—Планка [7]. Интересующая нас функция распределения ионов p -го сорта $f_p(r, u, t)$ представляет собой плотность числа частиц в шестимерном пространстве координат и скоростей. Она равна произведению плотности вероятности процесса (r_p, u_p) на v_p — среднее число ионов p -го сорта в единице объема в покоящемся растворе. Эта функция, естественно, подчиняется тому же самому уравнению Фоккера—Планка, что и плотность вероятности. Используя (1), (4) и (5), стандартным способом [7] легко показать, что это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} & \frac{\partial f_p}{\partial t} + u \frac{\partial f_p}{\partial r} - \frac{a_p}{m_p} \frac{\partial}{\partial u} (u f_p) - \frac{a_p T}{m_p} \frac{\partial^2 f_p}{\partial u^2} = \\ & = -v_0 \frac{\partial f_p}{\partial r} - (\operatorname{div} v_0) f_p - \frac{e_p}{m_p} E \frac{\partial f_p}{\partial u} + w \frac{\partial f_p}{\partial u}. \end{aligned} \quad (6)$$

Для получения замкнутой системы относительно f_p и E добавим к (6), в точности так же, как это делается в теории бесстолкновительной плазмы, уравнение

$$\operatorname{div} E = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_p e_p \int f_p du, \quad (7)$$

выражающее теорему Гаусса. Здесь ε — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Уравнение (6) — это аналог уравнения Власова для раствора электролита. Оно описывает лишь такие коллективные движения ионов, пространственные масштабы которых много больше дебаевских радиусов экранировки. Если положить $a_p=0$, $v_0=0$, то (6) перейдет в обычное уравнение Власова для плазмы*. Если считать рассматриваемые броуновские частицы (ионы) незаряженными, т. е. положить $e_p=0$, $E=0$ и не учитывать движения раствора ($v_0=0$), то (6) перейдет в известное уравнение, описывающее диффузию незаряженных броуновских частиц (см., например, [8]).

3. Перейдем к решению (6). До тех пор пока речь идет об одном сорте ионов, индекс p будем опускать. Решение ищем в виде $f = f_0 + f'$, где f_0 — равновесная функция распределения. Легко показать, что при v_0 , много меньшей средней тепловой скорости ионов (на практике это условие практически всегда выполняется), добавка f' существенно меньше f_0 и для ее вычисления можно использовать теорию возмущений. Функция f_0 — решение (6) с правой частью, равной нулю, — это обычное распределение Максвелла (от координат и времени f_0 не зависит):

$$f_0 = v(m/2\pi T)^{3/2} \exp(-m u^2/2T). \quad (8)$$

Функция f' подчиняется уравнению (6), в правой части которого f заменено на f_0 . Для его решения удобно провести преобразование Фурье по r и t обеих частей этого уравнения. Фурье-образы функций, фигурирующих в уравнении, определим следующим образом:

* Нельзя устремить a_p к нулю, не изменяя v_0 , так как при этом нарушается условие применимости (6) (теряет справедливость переход от (2) к (4)).

$$\begin{pmatrix} f' \\ \operatorname{div} \mathbf{v}_0 \\ \boldsymbol{\omega} \\ \mathbf{E} \end{pmatrix} = \int_{-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{k}, \omega, u) \\ b(\mathbf{k}, \omega) \\ \boldsymbol{\omega}(\mathbf{k}, \omega) \\ \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}, \omega) \end{pmatrix} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{k} d\omega.$$

Выполнив преобразование, получим следующее уравнение для φ :

$$(-i\omega + i\mathbf{k}\mathbf{u})\varphi - \frac{a}{m} \frac{\partial}{\partial u} (u\varphi) - \frac{aT}{m^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} = -bf_0 + \left(-\frac{e}{m} \boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{\omega} \right) + \frac{\partial f_0}{\partial u}. \quad (6')$$

На бесконечности жидкость неподвижна: $\mathbf{v}(\infty, t) = 0$, $\boldsymbol{\omega}(\infty, t) = 0$. По этой причине векторное поле $\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}, t)$ однозначно можно представить в виде суммы соленоидального $\boldsymbol{\omega}_s$ ($\operatorname{div} \boldsymbol{\omega}_s = 0$) и безвихревого $\boldsymbol{\omega}_g$ ($\operatorname{rot} \boldsymbol{\omega}_g = 0$) полей. Фурье-образы этих полей обозначим через $\boldsymbol{\omega}_s(\mathbf{k}, \omega)$ и $\boldsymbol{\omega}_g(\mathbf{k}, \omega)$ ($\boldsymbol{\omega} = \boldsymbol{\omega}_s + \boldsymbol{\omega}_g$). Легко показать, что вектор $\boldsymbol{\omega}_g$ параллелен, а $\boldsymbol{\omega}_s$ перпендикулярен \mathbf{k} . Поскольку электрическое поле является квазистатическим ($\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0$), то $\boldsymbol{\varepsilon}$ также направлен вдоль \mathbf{k} . Будем решать (6') для фиксированных \mathbf{k} и ω . Выберем декартову систему координат таким образом, чтобы ось x была параллельна $\boldsymbol{\omega}_g$ (следовательно, и $\boldsymbol{\varepsilon}$ и \mathbf{k}), а ось y параллельна $\boldsymbol{\omega}_s$. В такой системе уравнение (6') выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} & (-i\omega + iku_x)\varphi - \frac{a}{m} \frac{\partial}{\partial u} (u\varphi) - \frac{aT}{m^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} = \\ & = -\left(b - \frac{e}{T} \boldsymbol{\varepsilon} u_x + \omega_g \frac{m}{T} u_x + \omega_s \frac{m}{T} u_y \right) f_0, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}$, ω_g , k — проекции векторов $\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\omega}_g$, \mathbf{k} на ось x ; ω_s — проекция $\boldsymbol{\omega}_s$ на ось y ; u_x , u_y , u_z — проекции \mathbf{u} на оси координат.

Введем безразмерные частоту, волновое число и скорость по формулам

$$\Omega \equiv \omega \left(\frac{m}{a} \right), \quad \kappa \equiv k \left(\frac{m}{a} \right) \sqrt{\frac{2T}{m}}, \quad \alpha \equiv u \sqrt{\frac{m}{2T}}.$$

В этих переменных (9) примет вид

$$\begin{aligned} & (-i\Omega + i\kappa\alpha_x)\varphi - \frac{\partial}{\partial \alpha} (\alpha\varphi) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \alpha^2} = -\nu \frac{m}{a} \left[b + \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{2T}{m}} \left(-\frac{e}{T} \boldsymbol{\varepsilon} \alpha_x + \omega_g \frac{m}{T} \alpha_x + \frac{m}{T} \omega_s \alpha_y \right) \right] \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp(-\alpha^2). \end{aligned} \quad (9')$$

Пусть $\varphi = \psi e^{\nu\alpha} (-\alpha^2/2)$. Разложим функцию ψ по полной системе функций Эрмита:

$$\psi = \sum_{n_1, n_2, n_3=0}^{\infty} q_{n_1, n_2, n_3} \psi_{n_1}(\alpha_x) \psi_{n_2}(\alpha_y) \psi_{n_3}(\alpha_z),$$

где $\psi_n(\beta) \equiv \exp(-\beta^2/2) H_n(\beta)$, $H_n(\beta) \equiv (-1)^n e^{\beta^2} (d^n/d\beta^n) e^{-\beta^2}$ — полином Эрмита [9]. Подставляя это разложение в (9') и учитывая, что

$$\alpha_x \exp(-\alpha_x^2/2) = (1/2) \psi_1(\alpha_x), \quad \exp(-\alpha_x^2/2) = \psi_0(\alpha_x)$$

и т. п., а также используя свойства полиномов Эрмита [9], получим бесконечную цепочку зацепляющихся уравнений относительно постоянных коэффициентов q_{n_1, n_2, n_3} :

$$(n_1 + n_2 + n_3 - i\Omega) q_{n_1, n_2, n_3} + \left(\frac{ix}{2}\right) \left[\frac{1}{2} q_{n_1-1, n_2, n_3} + (n_1 + 1) q_{n_1+1, n_2, n_3} \right] =$$

$$= -v \left(\frac{m}{a}\right) \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \left[b \delta_{n_1, 0} \delta_{n_2, 0} \delta_{n_3, 0} + \sqrt{\frac{2T}{m}} \left(-\frac{e}{2T} \varepsilon + \right. \right.$$

$$\left. \left. + w_g \frac{m}{2T} \right) \delta_{n_1, 1} \delta_{n_2, 0} \delta_{n_3, 0} + \frac{m}{2T} w_s \sqrt{\frac{2T}{m}} \delta_{n_1, 0} \delta_{n_2, 1} \delta_{n_3, 0} \right].$$

Здесь $q_{n_1, n_2, n_3} = 0$, если хотя бы один из индексов отрицателен.

Для размыкания этой цепочки воспользуемся отмеченной выше малостью отношения m/a . Совершенно очевидно, что для любых реальных движений жидкости $\Omega \ll 1$. Точно так же легко показать, что $\kappa \ll 1$ ($\sqrt{2T/m}$ — тепловая скорость движения иона, по порядку величины равная скорости звука в растворе).

Строя теорию возмущений по этим малым параметрам и требуя конечности q_{n_1, n_2, n_3} при $n_{1, 2, 3} \rightarrow \infty$, за конечное число шагов можно вычислить любое q в любом заданном порядке теории возмущений. Опуская громоздкие, однако в сущности несложные преобразования, приведем сразу выражение для функции φ , вычисленной в первом порядке теории возмущений (возвращаемся к размерным переменным):

$$\varphi = v \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mu^2}{2T}\right) \left\{ -\frac{ib}{\omega} + \frac{m}{a} \left[e\varepsilon \left(\frac{k}{m\omega} + \frac{u_x}{2T}\right) - \right. \right.$$

$$\left. \left. - w_g \left(\frac{k}{\omega} + \frac{m}{2T} u_x\right) - w_s \frac{m}{T} u_y - b \left(\frac{Tk^2}{m\omega^2} + \frac{k u_x}{2\omega}\right) \right] \right\}. \quad (10)$$

Выполнив преобразование Фурье по r и t обеих частей уравнения (7), получим

$$ik\varepsilon = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_p e_p \int \varphi_p du.$$

Подставляя сюда φ из (10) и учитывая равенство $\sum_p e_p v_p = 0$, выражающее условие электронейтральности неподвижного раствора, найдем фурье-образ напряженности самосогласованного электрического поля

$$\varepsilon = \left[\frac{4\pi i}{\varepsilon} \sum_p \frac{e_p v_p m_p}{a_p} \left(w_g + \frac{bT}{m_p} \frac{k}{\omega} \right) \right] \left(\omega + i \frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_p \frac{e_p^2 v_p}{a_p} \right)^{-1}. \quad (11)$$

Во избежание недоразумения отметим, что при $\omega \rightarrow 0$ член $(bT/m_p) \times (k/\omega)$ остается конечным. В этом нетрудно убедиться, рассмотрев уравнение непрерывности макроскопического движения растворителя.

Если в растворе распространяется плоская монохроматическая акустическая волна, скорость жидкости в которой меняется по закону $v_0 = V_0 \exp[i(kr - \omega t)]$, то из (11) следует результат Дебая [1] с учетом диффузионной поправки [2].

Пренебрежем в (11) малой диффузионной поправкой (вторым слагаемым в скобках под знаком Σ) и сделаем обратное преобразование Фурье. В результате получим

$$E(\mathbf{r}, t) = \beta \int_{-\infty}^t \exp[-\gamma(t-t')] \omega_g(\mathbf{r}, t') dt',$$

где $\gamma = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_p \frac{e_p^2 \nu_p}{a_p}$, $\beta = \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_p \frac{e_p \nu_p m_p}{a_p}$. Другим способом эта формула была выведена в [4].

Для нахождения f' как функционала от заданного поля скоростей $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)$ остается подставить (11) в (10) и проделать обратное преобразование Фурье. Мы не будем приводить здесь соответствующих формул ввиду их громоздкости. Заметим только, что зависимость от \mathbf{u} видна уже из (10).

Нетрудно показать, что имеющая размерность времени величина m_p/a_p есть характерное время установления максвелловского распределения ионов p -го сорта по скоростям. Ее малость по сравнению с характерными временными масштабами гидродинамического движения раствора — лишнее подтверждение того известного факта, что равновесное распределение по скоростям обычно устанавливается гораздо быстрее, чем равновесное распределение в координатном пространстве. Распределение по скоростям в каждой точке пространства в системе координат, движущейся со скоростью макроскопического движения жидкости в этой точке, близко к равновесному* ($f_0 \gg f'$). Однако эффект Дебая обусловлен именно незначительными отклонениями от максвелловского распределения. Малость этих отклонений приводит к тому, что возникающее электрическое поле мало. Его напряженность редко может превысить 10^{-3} В/м. Конкретные оценки величин такого рода полей приведены в работе [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Деbye Р.— J. Chem. Phys, 1933, 1, p. 13.
2. Физическая акустика./Под ред. У. Мэзона.— М.: Мир, 1968.— Т. 2, ч. А, с. 475.
3. Jeager E, Dietrick H., Novorka F.— J. Acoust. Soc. Amer., 1953, 25, p. 456.
4. Вировлянский А. Л., Малахов А. Н.— Изв. вузов — Радиофизика, 1981, 24, № 7, с. 851.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1966.
6. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики.— М.: Наука, 1973.
7. Рытов С. М. Случайные процессы.— М.: Наука, 1976.
8. Ахнезер А. И., Пелетминский С. В. Методы статистической физики.— М.: Наука, 1977.
9. Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф. Специальные функции.— М.: Наука, 1977.

Горьковский государственный университет

Поступила в редакцию
2 октября 1981 г.

KINETIC DESCRIPTION OF THE DEBYE EFFECT

A. L. Virovlyanskij, A. N. Malakhov

A moving solution of a strong electrolyte is considered. Interaction of ions is described by introduction of a self-consistent electric field (as in the theory of collisionless plasma). The kinetic equation is introduced which permits to find the electric field and the ion distribution over coordinates and velocities. The equation obtained is used for the description of the Debye effect.

* Как раз в этом заключается «физическая» причина удобства перехода от переменных \mathbf{v} к переменным $\mathbf{u} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$.