

Дополнение к статье V. Shikin, I. Chikina, and S. Nazin “Relaxation phenomena in cryogenic electrolytes”, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 712 (2013)

В. Шикин¹, I. Chikina², С. Назин¹

¹Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, 142432, Россия
E-mail: shikin@issp.ac.ru

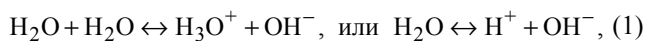
²IRAMIS, LIONS, UMR SIS2M 3299 CEA-CNRS, CEA-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2013 г.

PACS: **67.10.-j** Квантовые жидкости: основные свойства.

Ключевые слова: жидкий водород, внедренные ионы.

1. Формализм работы [1], использованный в описании нелинейных релаксационных явлений в жидком гелии с радиоактивным источником ионов, либо в слабом жидком электролите, оказывается весьма полезным для анализа линейных по внешнему полю задач. Речь идет о частотной дисперсии диэлектрической постоянной $\epsilon(\omega)$ произвольного жидкого диэлектрика с конечной вероятностью распада его молекул на заряженные фрагменты. В случае воды (аqua, H_2O) ионы возникают по схемам



где соответственно: H^+ — голый протон, OH^- — гидроксил, H_3O^+ — гидроксоний [2,3].

Линейная задача о поведении системы нейтральных молекул в слабом однородном электрическом поле \mathbf{E} выясняет, как ведут себя вектора \mathbf{D} и \mathbf{P} [4]

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad \mathbf{P} = \frac{\epsilon_{\parallel} - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (2)$$

в функции от поля \mathbf{E} . Для сложных жидкостей формализм вычисления $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ продвинул на молекулярный уровень, позволяя определить ϵ_{\parallel} «из первых принципов». И хотя найденные разными способами равновесные значения $\epsilon_{\text{aq}}^{\text{theor}}$ дают величины, систематически меньше наблюдаемых: $\epsilon_{\text{aq}}^{\text{theor}} \simeq 50$ [5–9] вместо $\epsilon_{\text{aq}}^{\text{exp}} \simeq 80$ [10,11] — с вариациями, зависящими от свойств используемой модели отдельной молекулы H_2O , конечность результата $\epsilon_{\text{aq}}^{\text{theor}} \neq \infty$ не вызывает сомнений.

Наряду с однородным сценарием (2) имеется задача о диэлектрической постоянной ϵ_{\odot} при возмущении жидкой среды сферически симметричным полем от-

дельного заряда [12–17]. Общие свойства ϵ_{\parallel} , ϵ_{\odot} и качественные различия между ними в настоящей заметке не обсуждаются.

Пусть теперь вода имеет конечную плотность ионов в меру тепловой диссоциации молекул на заряженные фрагменты (1). В однородном внешнем поле $E_{\parallel} \neq 0$ заряженные кластеры начинают двигаться по своим траекториям, создавая токи, либо собираясь в аккумуляционные слои вблизи границ, пресекающих развитие стационарного транспорта. Пример ячейки, используемой для измерений ϵ_{\parallel} , изображен на рис. 1 из [1]. Утверждение, которое предстоит доказать, заключается в том, что процесс разделения зарядов и образование аккумуляционных слоев на границах кюветы с чистой водой под действием внешнего поля $E_{\parallel} \neq 0$ будет продолжаться до его полной экранировки в объеме электролита. Индекс параллельности подчеркивает однородность поля E_{\parallel} .

Полное уничтожение внешнего поля в толще слоя собственного полупроводника между обкладками конденсатора можно считать уже доказанным, если обратить внимание на далеко идущую аналогию между статистическими свойствами жидких электролитов и твердотельных полупроводников [18]. Роль проводящих дырок в обсуждаемой аналогии с полупроводниками играют кластеры гидроксония H_3O^+ (протон вместе с «шубой» из молекул воды), подвижными электронами оказываются заряженные фрагменты OH^- (гидроксил). Аналогия мотивирует статистическое толкование термодинамики электролитов. В ее рамках вода является собственным полупроводником (аналогия с собственными широкозонными полупроводника-

ми, имеющими щель $E_g \gg T$ в своем энергетическом спектре [18]). Характерная щель для распадного спектра воды имеет масштаб $E_g \simeq 4800 \text{ K} \gg 300 \text{ K}$ [2] ($T \simeq 300 \text{ K}$ отвечает комнатным температурам). Ее величина определяет, в конечном итоге, степень диссоциации молекул воды $\alpha_{\text{aq}} \simeq 10^{-7}$, использованную при оценке τ_{relax} (11) в тексте [1]. Согласно [18,19] образование в поле E_{\parallel} аккумуляционных слоев на границах устройства, рис. 1 из [1], заполненного собственным полупроводником, должно сопровождаться полной экранировкой возмущающего поля в его толще ([19]).

Конечные цели создания аккумуляционных (инверсионных) слоев в полупроводниках и задачи о согласованном определении ϵ_{\parallel} в жидких средах несколько различны. Никто из авторов широко представленных в [19] исследований 2D заряженных слоев не интересовался степенью экранирования аккумуляционными слоями внешнего поля и скоростями их релаксационного образования. При изучении свойств ϵ_{\parallel} жидкого диэлектрика эти вопросы — на первом плане.

2. Диэлектрическая постоянная $\epsilon_{\text{aq}}(\omega)$ чистой воды обладает хорошо известной частотной дисперсией. Речь идет о взаимодействии ее диполей с осциллирующими однородным электрическим полем, заставляющим разворачиваться молекулы вслед за периодическими изменениями направления поля. Для воды характерная частота ω_D дипольной (дебаевской) релаксации находится в окрестности $\omega_D \sim (10^{11} - 10^{12}) \text{ c}^{-1}$, разделяя между собой область повышенных значений $\epsilon_{\text{aq}}(\omega \leq \omega_D) \gg 1$ и предел $\epsilon_{\text{aq}}(\omega \gg \omega_D) \rightarrow 1$ [2]. Здесь ω — внешняя частота, на которой производятся стандартные измерения емкости конденсатора рис. 1 из [1], загруженного водой.

Учитывая сказанное выше, имеется еще один, низкочастотный ($\omega \ll \omega_D$) интервал частот, в котором $\epsilon_{\text{aq}}(\omega)$ заметно возрастает, меняя свое значение от большого $\epsilon_{\text{aq}}(\omega) \simeq 80 \gg 1$ в области $\omega \tau_{\text{relax}} \gg 1$ до формально бесконечного предела $\epsilon_{\text{aq}}(\omega \rightarrow 0) \rightarrow \infty$ на частотах в области $\omega \tau_{\text{relax}} \ll 1$ (предполагается выполнение неравенства $\omega_D \tau_{\text{relax}} \gg 1$). Речь идет о релаксационной экранировке внешнего поля небольшим числом свободных ионов, возникающих при диссоциации молекул воды. Полная экранировка внешнего поля даже малым количеством подвижных ионов и кинетика достижения предела

$$\epsilon_{\text{aq}}^{\text{real}}(\omega \rightarrow 0) \rightarrow \infty \quad (3)$$

сводится к анализу свойств уравнения (10) из [1]. Характерное время τ_{relax} установления стационара согласно (10) из [1] дается формулой (11) из [1]. Численные значения этого времени для задачи о свойствах

$\epsilon_{\text{aq}}(\omega)$ воды приведены в комментариях к (11) из [1] и находятся в окрестности $\tau_{\text{relax}} \sim (10^{-3} - 10^{-4}) \text{ c}$, что действительно отвечает ситуации $\omega_D \gg \tau_{\text{relax}}^{-1}$.

Отметим наличие в радиотехнической практике электролитических конденсаторов, емкость которых аномально велика (с нашей точки зрения) за счет описанного выше эффекта экранировки в электролите, заполняющем межэлектродное пространство конденсатора. Кстати, из типичных приложений таких устройств в схемах выпрямителей следует оценка $\tau_{\text{relax}}^{-1} > 50 \text{ Гц}$, что согласуется с численными оценками времени τ_{relax} с помощью (11) из [1].

Работа частично поддержана фондом РФФИ Грант 12 02 00229 и FP7-IRSES program, grant No. 236947 “SIMTECH”.

1. V. Shikin, I. Chikina, and S. Nazin, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 712 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 552 (2013)].
2. R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
3. Ю. Лукомский, Ю. Гамбург, *Физико-химические основы электрохимии*, Интеллект, Долгопрудный (2008).
4. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматгиз, Москва (1959).
5. P. Fries and G. Patey, *J. Chem. Phys.* **82**, 429 (1985).
6. P. Kusalik and G. Patey, *Mol. Phys.* **65**, 1105 (1988); *J. Chem. Phys.* **88**, 7715 (1988).
7. P. Fries, W. Kunz, P. Calmetts, and P. Turk, *J. Chem. Phys.* **101**, 554 (1994).
8. J. Richardi, C. Millot, and P. Fries, *J. Chem. Phys.* **110**, 1138 (1999).
9. J-P. Hansen and L. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Elsevier, Amsterdam (2005).
10. G. Mallberg and A. Maryott, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **56**, 1 (1956).
11. F. Stillinger, *Liquid State of Water*, North Holland Publish. Company (1982), p. 341.
12. A. Adelman, *J. Chem. Phys.* **64**, 724 (1976); *Chem. Phys. Lett.* **38**, 567 (1976).
13. S. Adelman and J. Chen, *J. Chem. Phys.* **70**, 4291 (1979).
14. D. Levesque, J. Weis, and G. Patey, *J. Chem. Phys.* **72**, 1887 (1980).
15. S. Carnie and G. Patey, *Mol. Phys.* **47**, 1129 (1982).
16. I. Kalcher and J. Dzubiela, *J. Chem. Phys.* **130**, 134507 (2009).
17. L. Vrybka, M. Lund, I. Kalcher, J. Dzubiela, R.R. Nets, and W. Kunz, *J. Chem. Phys.* **131**, 154109 (2009).
18. Дж. Блекмор, *Статистика электронов в полупроводниках*, Мир, Москва (1964).
19. T. Ando, A. Fowler, and F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437 (1982).