



УДК 517.985; 536.2

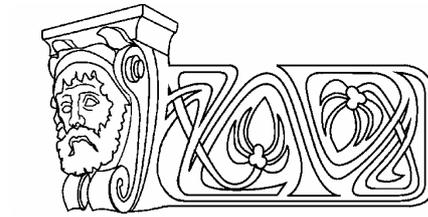
ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ ЖИДКОЙ СРЕДЫ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

В.Н. Карцев, С.В. Овчинников*, И.А. Овчинникова, Г.М. Цымбалов**

Саратовский государственный университет,
кафедра физики катастроф и ЧС

* кафедра общей физики
E-mail: fiz@sgu.ru

** Саратовский филиал Института радиотехники РАН
E-mail: Info@soire.renet.ru



Построена система уравнений, описывающая движение и распределение ионов жидкости, находящейся в электромагнитном поле. Найдено решение этой системы уравнений для двух частных случаев: для бесконечно протяженного слоя электролита и для конечного объема электролита в скрещенных стационарных полях (эффект Холла в ячейке конечного объема).

Phenomenological Theory of Ion Movement in Electromagnetic Field

V.N. Kartsev, S.V. Ovchinnikov, I.A. Ovchinnikova, G.M. Tsimbalov

An equation system which describes the movement and distribution of ions in a liquid placed in the electromagnetic field has been formulated. The solution of this equation system has been found for two particular cases: for the infinitely spread layer of the electrolyte and for finite electrolyte volume in crossed stationary fields (Hall's effect in a cell of finite volume).

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей движения и распределения ионов в жидких средах под воздействием электрических и магнитных полей имеет большое значение для решения ряда проблем физики растворов и биофизики клетки.

Феноменологическое описание движения ионов в жидкой среде базируется на совместном решении уравнений движения ионов и электродинамики сплошной среды. Уравнение движения описывает неравновесное распределение концентрации ионов в жидкости, возникающее под действием силы Лоренца и их диффузионного движения по закону Фика. Уравнения электродинамики сплошной среды, совместно с граничными условиями, определяют распределение электрического и магнитного полей в жидкой среде, в которой движутся ионы, с учетом величины объемного заряда, создаваемого ими.

В уравнениях электродинамики плотность заряда рассматривается как величина, которая должна или задаваться, или определяться из решения каких-то других уравнений. В рассматриваемой задаче она должна находиться из решения уравнения движения ионов в жидкой среде. По нашему мнению, наиболее плодотворный путь решения этой проблемы заключается в отыскании способа получения из уравнения движения ионов явного уравнения для определения распределения плотности заряда, создаваемого ионами в объеме жидкой среды. Тогда можно построить совместное решение уравнений электродинамики и движения ионов наиболее простым и физически ясным путем.

В настоящей работе анализируются математические и физические аспекты этой проблемы и приводятся конкретные примеры ее решения для бинарного электролита, помещенного в скрещенные электрическое и магнитное поля.

1. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ ДЛЯ ЖИДКОЙ ДИССОЦИИРОВАННОЙ СРЕДЫ, НАХОДЯЩЕЙСЯ В СОСТОЯНИИ ПОКОЯ

Для покоящейся среды уравнения Максвелла имеют вид

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad \operatorname{div} \vec{B} = 0; \quad (1)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}; \quad \operatorname{div} \vec{D} = \rho,$$

где \vec{D} и \vec{B} – векторы электрического смещения и магнитной индукции, связанные с векторами напряженности электрического \vec{E} и магнитного \vec{H} полей материальными уравнениями:



$$\vec{D} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}; \quad \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad (2)$$

в которых ϵ и μ – относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости жидкой среды, ϵ_0 и μ_0 – электрическая и магнитная постоянные соответственно. Вектор \vec{j} описывает распределение плотности тока в жидкой среде с объемной плотностью заряда ρ .

Вся специфика применения этих уравнений для расчета собственного поля диссоциированной жидкой среды заключается в выражениях, определяющих в ней вектор плотности тока \vec{j} и распределение плотности заряда ρ . Для жидкости с одновалентными ионами эти величины выражаются следующим образом:

$$\rho = e(n_+ - n_-); \quad \vec{j} = e(n_+ \vec{u}_+ - n_- \vec{u}_-), \quad (3)$$

где e – элементарный заряд, n_+ и n_- – объемные концентрации положительных и отрицательных ионов в жидкости, \vec{u}_+ и \vec{u}_- – дрейфовые скорости положительных и отрицательных ионов. При этом предположено, что в отсутствие внешнего поля выполняются условия $n_+ = n_- = \alpha n_0$, $\vec{u}_+ = \vec{u}_- = 0$, где α – коэффициент диссоциации растворенных в жидкости нейтральных молекул, распадающихся в дальнейшем на ионы, n_0 – их первоначальная концентрация. При наличии внешнего поля величины n_+ , n_- , \vec{u}_+ и \vec{u}_- должны рассматриваться как неизвестные функции координат точек объема жидкости и физических параметров ионов. В этом случае систему уравнений электродинамики жидкой среды необходимо дополнить уравнениями движения ионов и законами сохранения их массы.

2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

При макроскопическом описании движения ионов в жидкой среде необходимо учитывать три вида сил, определяющих это движение: электромагнитную силу Лоренца, силу сопротивления жидкости дрейфу ионов и силу, пропорциональную градиенту концентрации ионов в жидкости (первый закон Фика). Следовательно, ньютоновские уравнения движения ионов будут иметь вид [1]

$$\begin{aligned} m_+ n_+ \frac{d\vec{u}_+}{dt} &= n_+ e (\vec{E} + [\vec{u}_+ \times \vec{B}]) - \\ &- v_+ n_+ m_+ \vec{u}_+ - v_+ D_+ m_+ \text{grad} (n_+); \\ m_- n_- \frac{d\vec{u}_-}{dt} &= -n_- e (\vec{E} + [\vec{u}_- \times \vec{B}]) - \\ &- v_- n_- m_- \vec{u}_- - v_- D_- m_- \text{grad} (n_-), \end{aligned} \quad (4)$$

где m_+ и m_- – массы положительных и отрицательных ионов; v_+ и v_- – коэффициенты затухания движения ионов в жидкости; $D_+ = v_+ kT$, $D_- = v_- kT$ – коэффициенты диффузии положительных и отрицательных ионов; $\mu_+ = \frac{1}{v_+ m_+}$, $\mu_- = \frac{1}{v_- m_-}$ – их подвижности относительно движущей силы; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура электролита.

В этих уравнениях скорости ионов являются функциями как времени, так и координат точки. Поэтому

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{u}_+}{dt} &= \frac{\partial \vec{u}_+}{\partial t} + (\vec{u}_+ \nabla) \vec{u}_+; \\ \frac{d\vec{u}_-}{dt} &= \frac{\partial \vec{u}_-}{\partial t} + (\vec{u}_- \nabla) \vec{u}_-. \end{aligned}$$

Система уравнений (4) должна быть дополнена уравнениями непрерывности потока массы ионов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} &= -\text{div} (n_+ \vec{u}_+); \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= -\text{div} (n_- \vec{u}_-). \end{aligned} \quad (5)$$

В общем случае система уравнений (1)–(5) нелинейная, так как содержит произведения неизвестных функций и их производных: $(\vec{u}_+ \nabla) \vec{u}_+$, $(\vec{u}_- \nabla) \vec{u}_-$, $n_+ \vec{u}_+$ и $n_- \vec{u}_-$. Следовательно, эффекты, ею описываемые, не очевидны. Математическое исследование подобных систем желательно начинать с рассмотрения ситуаций, когда нелинейность уравнений (1)–(5) не проявляется (пример такой ситуации приведен ниже).

3. ТОЧНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ (1)–(5) ДЛЯ БЕСКОНЕЧНО ПРОТЯЖЕННОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА, ПОМЕЩЕННОГО В СТАЦИОНАРНОЕ СКРЕЩЕННОЕ ОДНОРОДНОЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ПОЛЕ

Рассмотрим следующую модель. Пусть слой электролита с толщиной h расположен в плоскости YOZ так, что координата x точек электролита изменяется в пределах



$$-\frac{h}{2} \leq x \leq \frac{h}{2}.$$

Внешнее стационарное электромагнитное поле имеет только две компоненты, отличные от нуля: $E_Y = \text{const}$ и $B_Z = \text{const}$. Эти две компоненты вызывают распределение плотности заряда и тока в электролите, зависящие только от координаты x . При этом вектор плотности тока и векторы скорости дрейфа ионов имеют по одной отличной от нуля компоненте: j_Y , u_{Y+} и u_{Y-} .

Система уравнений (1)–(5) в этом случае имеет следующий вид в покомпонентной записи:

$$H_Y = 0; \quad \frac{dH_Z}{dx} = j_Y; \quad H_X = 0; \quad (6)$$

$$E_Y = \text{const}; \quad E_Z = 0;$$

$$\rho = e(n_+ - n_-); \quad j_Y = e(n_+u_{Y+} + n_-u_{Y-});$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} (n_+ - n_-); \quad (7)$$

$$eE_Y - v_+ m_+ u_{Y+} = 0; \quad (8)$$

$$e(E_Y + \mu \mu_0 \cdot u_{Y+} \cdot H_Z) - D_+ m_+ v_+ \frac{dn_+}{dx} = 0; \quad (9)$$

$$-eE_Y - v_- m_- u_{Y-} = 0; \quad (10)$$

$$-e(E_Y + \mu \mu_0 \cdot u_{Y-} \cdot H_Z) - D_- m_- v_- \frac{dn_-}{dx} = 0. \quad (11)$$

Здесь φ – скалярный потенциал электрического поля, порождаемый неравномерным распределением ионов по толщине ячейки под действием стационарного внешнего поля. Уравнения непрерывности (5) в рассматриваемом примере выполняются тождественно и поэтому выпадают из алгоритма решения системы (1)–(5).

Система (6) – (11) линейная. Ее общее решение содержит 5 произвольных постоянных, которые определяются из двух граничных условий для поперечного потенциала φ : $\frac{d\varphi}{dx} \Big|_{x=\pm h/2} = 0$, и трех предельных условий, выполняемых при $E_Y = 0$:

$$n_+ = \alpha n_0; \quad n_- = \alpha n_0; \quad H_Z = B_Z / (\mu \mu_0).$$

Рассмотрим схему решения системы (6)–(11). В результате преобразований два уравнения (9) и (11) этой системы преобразуются

в замкнутую систему из двух дифференциальных уравнений второго порядка для определения распределения концентраций n_+ и n_- :

$$\begin{aligned} \frac{d^2 n_+}{dx^2} &= \gamma_1 n_+(x) + \gamma_2 n_-(x); \\ \frac{d^2 n_-}{dx^2} &= \gamma_3 n_+(x) + \gamma_4 n_-(x), \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\gamma_1 = \frac{e^2}{m_+ D_+ v_+} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} - \mu \mu_0 \left(\frac{e E_Y}{v_+ m_+} \right)^2 \right];$$

$$\gamma_2 = -\frac{e^2}{m_+ D_+ v_+} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} + \mu \mu_0 \frac{(e E_Y)^2}{(v_+ m_+)(v_- m_-)} \right];$$

$$\gamma_3 = -\frac{e^2}{m_- D_- v_-} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} + \mu \mu_0 \frac{(e E_Y)^2}{(v_+ m_+)(v_- m_-)} \right];$$

$$\gamma_4 = \frac{e^2}{m_- D_- v_-} \left[\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} - \mu \mu_0 \left(\frac{e E_Y}{v_- m_-} \right)^2 \right].$$

Система (12) легко решается, например методом характеристического уравнения. Действительно, так как $\gamma_1 \gamma_4 - \gamma_2 \gamma_3 \neq 0$, то

$$n_+(x) = \sum_{i=1}^4 R_i \exp(s_i x); \quad n_-(x) = \sum_{i=1}^4 Q_i \exp(s_i x),$$

где s_i – корни характеристического уравнения $s^4 + (\gamma_1 + \gamma_4)s^2 + \gamma_1 \gamma_4 - \gamma_2 \gamma_3 = 0$, а постоянные $R_1 \dots R_4$ и $Q_1 \dots Q_4$ определяются из алгебраической системы:

$$\begin{cases} R_i(\gamma_1 - s_i^2) + Q_i \gamma_2 = 0; \\ R_i \gamma_3 + Q_i(\gamma_4 - s_i^2) = 0; \\ i = 1, 2, 3, 4. \end{cases}$$

После вычисления распределений концентраций ионов с помощью (6) и (7) определяются компоненты электромагнитного поля H_Z и E_Y внутри электролита, а также распределения потенциала, плотности заряда и тока.

В рассмотренном выше примере удалось получить точное аналитическое решение системы (1)–(5) по той причине, что уравнения непрерывности (5) в принятой одномерной модели движения ионов в электролите удовлетворяются тождественно.



Рассмотрим далее более сложный пример: теорию эффекта Холла в бинарном электролите с учетом двумерного движения ионов в ограниченном объеме электролита. В этом случае нелинейные уравнения непрерывности (5) не удовлетворяются тождественно, и поэтому можно построить только приближенное аналитическое решение системы (1)–(5).

4. ТЕОРИЯ ЭФФЕКТА ХОЛЛА В БИНАРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ КОНЕЧНОГО ОБЪЕМА

Рассмотрим сильно диссоциированный бинарный электролит как сплошную жидкую среду, причем влияние малого количества нейтральных молекул растворённого вещества на движение ионов учитывать не будем.

Количественную теорию эффекта Холла в бинарном электролите будем строить для ячейки в форме параллелепипеда с размерами $a \cdot c \cdot h$ (рис.1). Однородное стационарное магнитное поле с индукцией B_z направлено вдоль положительного направления оси Z . Полный стационарный ток I через образец протекает в положительном направлении оси x . Границы параллелепипеда в сечениях $x = 0$ и $x = a$ находятся под постоянными потенциалами U_1 и U_2 ($U_1 > U_2$). Остальные грани ячейки граничат с непроводящими ток стенками. Ячейка термостатирована.

Необходимо теоретически рассчитать потенциал Холла, определяемый при выбранных системе координат и направлении магнитного поля как величина

$$\Delta V_x = \varphi\left(x, -\frac{h}{2}\right) - \varphi\left(x, \frac{h}{2}\right), \quad (13)$$

где $\varphi(x, y)$ – распределение электрического потенциала в образце.

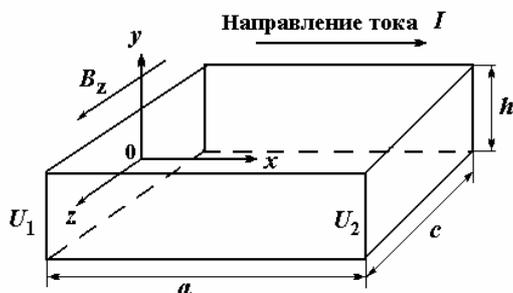


Рис.1. Параметры прямоугольной ячейки и ориентация системы координат, выбранные для описания эффекта Холла

В отсутствие магнитного поля ($B_z = 0$) распределение потенциала в электролите считается линейным:

$$\varphi = \frac{U_2 - U_1}{A} x + U_1, \quad (14)$$

а плотность объёмного заряда равна нулю во всех точках электролита. Это исключает из рассмотрения процессы, которые могут протекать в приэлектродных областях на границах $x = 0$ и $x = a$ и приводить к возникновению потенциального барьера между электродами и объёмом электролита. Другими словами, значения U_1 и U_2 в общем случае должны определяться по формулам

$$\begin{aligned} U_2 &= U_2^{(0)} - \Delta U_2; \\ U_1 &= U_1^{(0)} - \Delta U_1. \end{aligned} \quad (15)$$

где $U_2^{(0)}, U_1^{(0)}$ и $\Delta U_2, \Delta U_1$ – значения потенциалов электродов и скачков потенциала на их границах с электролитом соответственно.

Наблюдаемое на опыте при наличии магнитного поля отклонение потенциала φ от зависимости (14) возникает потому, что магнитное поле порождает в объёме электролита объёмную плотность заряда, меняющую знак в пределах электролита. И хотя в целом электролит остаётся электрически нейтральным, неоднородности в распределении заряда приводят к зависимости φ не только от x , но и от координаты y . Подчеркнем особо, что электрическое поле не делится на внешнее поле и поле Холла. Функция $\varphi(x, y)$ описывает единое электрическое поле, которое образуется как за счет внешних источников, так и из-за неравномерности распределения концентраций катионов и анионов, возникающей под действием магнитного поля.

После определения потенциала $\varphi(x, y)$ можно будет выяснить, насколько формула (13) отличается от известного полуэмпирического соотношения

$$\Delta V_x = R \frac{IB_z}{c}, \quad (16)$$

где R – постоянная Холла.

При строгом расчёте потенциала Холла необходимо учесть, что векторы стационарных скоростей \vec{u}_+ и \vec{u}_- катионов и анионов в скрещенных полях определяются, как это следует из общего уравнения движения ионов (4), в виде



$$\vec{u}_+ = -\frac{D_+}{n_+} \text{grad} n_+ + \mu_+ \vec{F}^+, \quad (17)$$

$$\vec{u}_- = -\frac{D_-}{n_-} \text{grad} n_- + \mu_- \vec{F}^-, \quad (18)$$

где \vec{F}^+ и \vec{F}^- – векторы силы Лоренца, действующей на катионы и анионы:

$$\begin{aligned} \vec{F}^+ &= e\vec{E} + e[\vec{u}_+ \times \vec{B}]; \\ \vec{F}^- &= -e\vec{E} - e[\vec{u}_- \times \vec{B}]. \end{aligned} \quad (19)$$

Первые слагаемые в правой части выражений (17), (18) описывают движение катионов и анионов по закону Фика, а вторые – их дрейф за счет действия самосогласованного электрического и магнитного полей.

Учитывая, что в нашем случае

$$B_x = B_y = 0, \quad E_z = 0,$$

получим из уравнений (17) и (18) с учётом уравнения (19) выражения для вычисления координатных компонентов векторов \vec{u}_+ и \vec{u}_- :

$$\begin{aligned} u_{z+} &= u_{z-} = 0; \\ u_{x+} &= \frac{1}{\gamma_+} \left(\mu_+ e E_x - \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial x} + \mu_+^2 e^2 B_z E_y - \mu_+ e B_z \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial y} \right); \\ u_{x-} &= -\frac{1}{\gamma_-} \left(\mu_- e E_x + \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial x} - \mu_-^2 e^2 B_z E_y - \mu_- e B_z \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial y} \right); \\ u_{y+} &= \frac{1}{\gamma_+} \left(\mu_+ e E_y - \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial y} - \mu_+^2 e^2 B_z E_x + \mu_+ e B_z \frac{D_+}{n_+} \frac{\partial n_+}{\partial y} \right); \\ u_{y-} &= -\frac{1}{\gamma_-} \left(\mu_- e E_y + \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial y} + \mu_-^2 e^2 B_z E_x + \mu_- e B_z \frac{D_-}{n_-} \frac{\partial n_-}{\partial y} \right), \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\gamma_+ = 1 + (\mu_+ e B_z)^2; \quad \gamma_- = 1 + (\mu_- e B_z)^2;$$

$$E_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x}; \quad E_y = -\frac{\partial \phi}{\partial y}. \quad (21)$$

Распределения концентраций определяются из решения уравнений непрерывности (5), которые в данном случае записываются в виде

$$\text{div}(n_+ \vec{u}_+) = 0; \quad (22)$$

$$\text{div}(n_- \vec{u}_-) = 0. \quad (23)$$

Систему (20) – (23) следует дополнить уравнением Пуассона для определения электрического потенциала

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\rho(x, y)}{\epsilon \epsilon_0} = 0, \quad (24)$$

где, как и ранее,

$$\rho(x, y) = e(n_+ - n_-). \quad (25)$$

Система (20)–(25) замкнута. Её решение позволяет найти распределение потенциала в электролите и вычислить потенциал Холла по формуле (13).

Систему (20)–(25) необходимо дополнить граничными условиями для функций n_+ , n_- и ϕ :

$$\begin{aligned} \phi(x=0, y) &= U_1; \quad \phi(x=a, y) = U_2; \\ \left. \frac{\partial \phi}{\partial y} \right|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= 0; \\ n_+(x=0, y) &= n_+(x=a, y) = \alpha n_0; \\ u_{y+} \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= 0; \\ n_-(x=0, y) &= n_-(x=a, y) = \alpha n_0; \\ u_{y-} \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= 0; \end{aligned} \quad (26)$$

где коэффициент диссоциации α принимает значения, близкие к единице: $0.9 \leq \alpha \leq 1$.

Одна группа условий выражает требование, чтобы нормальная составляющая скорости дрейфа на боковых гранях ячейки-параллелепипеда обращалась в ноль, что влечет за собой обращение в ноль нормальной компоненты электрического поля. Вторая группа условий учитывает ситуацию, согласно которой магнитное поле не может вызвать изменений электрического потенциала и концентрации катионов и анионов на гра-



ницах токовых электродов. При $B_z = 0$ граничные условия (26)–(27) определяют решение системы (20)–(25) в очевидном для однородного электролита виде:

$$\begin{aligned} n_+^{(0)} &= n_-^{(0)} = \alpha n_0; & u_{x+}^{(0)} &= \mu_+ e E_X^{(0)}; \\ u_{x-}^{(0)} &= -\mu_- e E_X^{(0)}; & u_{y+}^{(0)} &= u_{y-}^{(0)} = 0; \\ \rho^{(0)} &= 0; & \varphi^{(0)}(x) &= -E_X^{(0)} x + U_1, \end{aligned} \quad (28)$$

где $E_X^{(0)} = \frac{U_1 - U_2}{A}$.

5. ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ НЕПРЕРЫВНОСТИ

Нелинейные уравнения непрерывности (22), (23) после подстановки в них компонентов векторов \bar{u}_+ и \bar{u}_- из уравнения (20) примут довольно сложный вид, не позволяющий найти их аналитическое решение. Но если интересоваться распределением плотности заряда в электролите, а не распределениями концентраций по отдельности, то уравнения (22)–(23) можно упростить таким образом, что из них получается уравнение для определения плотности заряда в электролите, разрешаемое аналитически. Такое аналитическое решение важно для понимания физической сущности явления.

Упрощение основано на том опытном факте, что потенциал Холла в широких пределах зависит от напряженности магнитного поля по линейному закону. Разложим функции n_+ , n_- и φ , входящие в уравнения (22)–(24), в ряды Тейлора по B_z , ограничившись первой производной по полю:

$$\begin{aligned} n_+ &\cong n_+^{(0)} + \eta_1(x, y) B_z, & \eta_1 &= \left(\frac{\partial n_+}{\partial B_z} \right)_{B_z=0}; \\ n_- &\cong n_-^{(0)} + \eta_2(x, y) B_z, & \eta_2 &= \left(\frac{\partial n_-}{\partial B_z} \right)_{B_z=0}; \\ \varphi &\cong \varphi^{(0)} + \eta_3(x, y) B_z, & \eta_3 &= \left(\frac{\partial \varphi}{\partial B_z} \right)_{B_z=0}. \end{aligned}$$

Подставим данные разложения в уравнения (22) и (23), учитывая, что потенциал Холла ΔV_X по величине много меньше разности потенциалов $U_1 - U_2$. Из этого следует, что значения η_1 , η_2 и η_3 малы. Следовательно,

в уравнениях (22) и (23) при подстановке указанных разложений можно пренебречь всеми слагаемыми, в которых встречаются произведения функций η_1 , η_2 и η_3 или их производных. В итоге получим следующее приближенное уравнение для определения плотности заряда:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} - q_0 E_X^{(0)} \frac{\partial \rho}{\partial x} - k_0^2 \rho = 0, \quad (29)$$

где

$$q_0 = \frac{e}{kT}, \quad k_0^2 = \frac{2 \alpha n_0 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}. \quad (30)$$

Граничные условия для плотности заряда ρ вытекают из соответствующих граничных условий (26), (27) для n_+ и n_- с учетом формул (20) и (25):

$$\begin{aligned} \rho(x=0, y) &= \rho(x=a, y) = 0; \\ \left(\frac{\partial \rho}{\partial y} \right) \Big|_{y=\pm \frac{h}{2}} &= -p_0 B_z E_X^{(0)}, \end{aligned} \quad (31)$$

где $p_0 = \frac{\alpha n_0 (\mu_+ - \mu_-) e^3}{kT}$.

Таким образом, из нелинейной системы (22)–(23) получено приближенное линейное уравнение (29) для определения объемной плотности заряда в ячейке. Его нетрудно решить аналитически:

$$\rho(x, y) = \exp(-\lambda_0 x) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \operatorname{sh}(b_n y) \sin k_n x, \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \frac{1}{2} \cdot \frac{e E_X^{(0)}}{kT}; \\ a_n &= -\frac{2}{a} \cdot \frac{p_0 B_z E_X^{(0)}}{b_n \operatorname{ch}\left(b_n \frac{h}{2}\right)} \times \\ &\times \frac{k_n \left[1 - (-1)^n \exp(\lambda_0 a) \right]}{k_n^2 + \lambda_0^2}; \end{aligned}$$

$$b_n = \sqrt{k_0^2 + \lambda_0^2 + k_n^2}; \quad k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Выражение (32), в свою очередь, тоже можно упростить, если учесть, что при комнатной температуре $k_0^2 \sim 10^{16}$, $\lambda_0 \sim 10^4 \div 10^6$, $k_n^2 \sim 10^2 \div 10^8$ для всех значений индекса сум-



мирования n в диапазоне от 1 до 1000, если размер ячейки $a \geq 0,01$ м. Тогда все значения b_n можно положить равными k_0 , и решение (32) примет очень простой вид:

$$\rho \approx -\frac{p_0 B_Z E_x^{(0)}}{k_0 \operatorname{ch}(0,5 \cdot k_0 h)} \operatorname{sh}(k_0 y),$$

$$-\frac{h}{2} \leq y \leq \frac{h}{2}; \quad 0 < x < a. \quad (33)$$

Выражение (33) не применимо только в окрестности граничных сечений $x = 0$ и $x = a$, где плотность заряда должна стремиться к нулю. При этом постоянная k_0 , входящая в уравнение (33) и введенная в уравнение (30), определяет толщину слоя $\Delta h = 1/k_0$ на поверхности электролита, в пределах которого плотность заряда уменьшается в $e = 2.71 \dots$ раз.

Далее, используя уравнение Пуассона (24) и значение ρ из (33), получим:

$$\varphi = \varphi_0(x) + a_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \beta_n x}{\beta_n} \times$$

$$\times \left[\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m \sin(p_m y)}{(\beta_n^2 + p_m^2)(k_0^2 + p_m^2)} \right], \quad (34)$$

где $\varphi_0(x) = -E_x^{(0)} x + U_1$, $\beta_n = \frac{(2n-1)\pi}{a}$,

$$p_m = \frac{(2m-1)\pi}{h}, \quad a_0 = \frac{16 p_0 B_Z E_Z^{(0)}}{\epsilon \epsilon_0 a h},$$

$$E_x^{(0)} = \frac{U_1 - U_2}{a} = \frac{I}{c \cdot h \cdot \alpha n_0 e (\mu_+ + \mu_-)}.$$

Подставляя уравнение (34) в уравнение (13) и учитывая уравнения (30) и (31) для k_0^2 и p_0 , получим для вычисления потенциала Холла выражение

$$\Delta V_X(x) = R_0(x) \frac{I B_Z}{c}, \quad (35)$$

в котором

$$R_0(x) = \frac{\mu_+ - \mu_-}{n_0 e \alpha (\mu_+ + \mu_-)} \left[f(x) - \frac{1}{k_0 h} \operatorname{th} \left(k_0 \frac{h}{2} \right) \right], \quad (36)$$

где

$$f(x) = \frac{4}{ah} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{th} \left(\beta_n \frac{H}{2} \right)}{\beta_n^2} \sin \beta_n x. \quad (37)$$

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражение (35) для потенциала Холла, полученное в линейном приближении исходной системы, зависит от пространственной переменной x , что является следствием конечности размера ячейки с электролитом в этом направлении (см. рис. 1). Эта зависимость описывается функцией $f(x)$ (см. уравнение (37)). Вид этой функции для различных отношений h/a размеров ячейки представлен на рис.2. Если отношение размеров ячейки h/a стремится к нулю (практически $h/a < 0,1$), то $f(x) \rightarrow 1/2$.

Выражение (36) отличается от аналогичного выражения, полученного в работах [2, 3], только тем, что вместо функции $f(x)$ в выражении для $R_0(x)$ в указанных работах стоит число $1/2$. В работе [3] утверждается, что второе слагаемое в квадратных скобках формулы (36) появляется в результате учета двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела двух фаз – электролита и материала стенки ячейки. Приведенный выше вывод формулы (36) убедительно показывает, что для обсуждаемой задачи использование понятия двойного электрического слоя совершенно излишне.

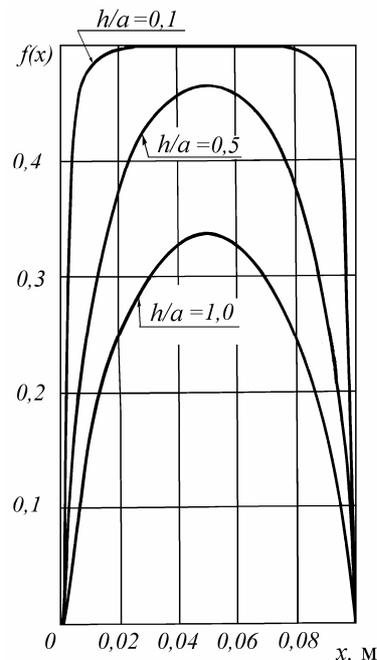


Рис.2. Вспомогательная функция $f(x)$ для различных отношений h/a размеров ячейки



Сопоставление результатов расчета потенциала Холла по формулам (35)–(37) в сечении $x = a/2$ модельной ячейки с экспериментальными данными представлено на рис. 3. В качестве последних взяты результаты измерений потенциала Холла в водных растворах соляной кислоты разной концент-

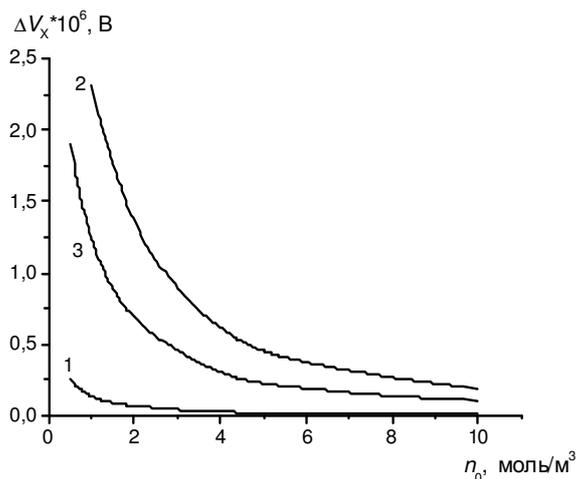


Рис.3. Зависимость потенциала Холла ΔV_X от величины концентрации n_0 соляной кислоты в воде: 1 – экспериментальные данные работы [4]; 2 – экспериментальные данные работы [5]; 3 – рассчитанные значения

рации, полученных группой французских исследователей [4, 5]. Экспериментальная кривая 1 соответствует измерениям потенциала Холла при постоянных значениях тока и магнитного поля [4], кривая 2 – измерениям потенциала Холла при переменных значениях [5]. Теоретические результаты, полученные в настоящей работе, представлены кривой 3. Отметим, что надежных результатов измерения потенциала Холла в электролитах в постоянном магнитном поле мы не

нашли, а результаты работы [4] в дальнейшем не были подтверждены, так как все последующие измерения авторами [4] проводились на переменном токе. Что касается данных, представленных кривой 2, то, как отмечают сами авторы работы [5], они совпали в пределах ошибок измерений с результатами, полученными ими ранее в 1975 г., следовательно, этим результатам можно доверять.

Сравнивая теоретический результат, рассчитанный для стационарных полей, с надежными экспериментальными данными для переменных полей, следует обратить внимание на некоторое расхождение между ними. Это можно объяснить тем, что для расчета потенциала Холла в переменных полях некорректно использовать предлагаемую здесь модель с заменой тока и индукции магнитного поля их эффективными значениями.

Работа выполнена при поддержке Агентства по науке и инновациям (контракт 02.513.11.3028).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фалькенгаген Г. Электролиты. Л., 1935.
2. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Теория эффекта Холла в растворах электролитов. Принципиальная роль степени диссоциации // Электрохимия. 1989. Т.25, вып.1. С.105–110.
3. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Теория эффекта Холла в растворах электролитов. Роль двойных электрических слоев // Электрохимия. 1989. Т.25, вып.2. С.225–231.
4. Gerard P., Longevialle C., Meton M. et al. Mesures d'effet Hall dans des solutions diluees d'acide chlorhydrique // C.R. Acad. Sc. Sec. C. P., 1970. V.270. P.369–372.
5. Gerard P., Gerard R., Meton M. et al. Hall Effect in Aqueous Acid Solutions at Different Concentrations // J. Electrochem. Soc. 1990. V.137, №12. P.3873–3875.