

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1966

УДК 539.19

С. М. ХЗАРДЖЯН

## О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Сделана попытка учесть поляризацию кристаллической решетки с дефектами Френкеля и Шоттки; при этом дефектам приписывается некоторый эффективный электрический дипольный момент.

Электрический двойной слой возникает около поверхности соприкосновения двух фаз, двух различных веществ и т. д. В последнее время эту теорию стали применять [1] для объяснения свойств кристаллов в связи с наличием в них различного рода дефектов и в особенности в связи с заряженными дислокациями.

Во всех исследованиях свойства среды растворителя или кристаллической решетки принимаются такими же, как и в отсутствие растворенного вещества или дефектов решетки. Обычно указывается, что раствор считается разбавленным. Если такое условие удовлетворяется во всем объеме, то этого нельзя сказать относительно двойного электрического слоя. В этом может быть причина известного несоответствия теории двойного электрического слоя в электролитах с экспериментом.

В предлагаемой работе сделана попытка учесть изменение, происходящее в среде, в растворителе или в кристаллической решетке.

Предположим, что внутри чистого растворителя появляется один ион. Этот ион создает вокруг себя поляризацию, а следовательно, и неоднородность в распределении заряда в растворе. Следующий ион создает ту же самую поляризацию в другом месте. Каждый появляющийся ион вводит в растворитель некий поляризационный «квант». Если рассматривать растворитель (среду) и ионы в отдельности, то получается следующая картина. Растворитель представляет собой среду с неравномерным распределением заряда. Появляется некая структура, которая будет характерна для данных растворителя и растворенного вещества. Растворитель будет состоять как бы из «частичек» — поляризационных областей. Чтобы учесть поляризацию среды, припишем ионам помимо заряда некоторый эффективный дипольный момент, а среду будем рассматривать находящейся в ее исходном, не возмущенном состоянии.

Аналогичное явление происходит и около каждого точечного дефекта в ионных кристаллах, т. е. около каждого дефекта поляризуется решетка [2]. Чтобы решетку рассмотреть совершенной, предполагается

приписать дефектам некий электрический дипольный момент. Если кристалл является кристаллом с дефектами Френкеля, то дипольный момент приписывается и вакансии и межузельному иону. Если же кристалл является кристаллом с дефектами Шотки, то дипольный момент приписывается обоим вакансиям отдельно.

Прежде чем начинать исследование образования двойных электрических слоев, отметим следующие свойства, которыми должны обладать ионные кристаллы. Очевидно при данной температуре дефекты будут образовываться хаотично и средний дипольный момент кристалла будет равняться нулю. Положение совершенно изменяется, если при высоких температурах приложить электрическое поле и, не включая внешнее поле, заморозить дефекты. Кристалл будет обладать постоянным дипольным моментом. Таким образом, обработанный ионный кристалл есть электрет. Вычисление поляризации довольно просто и поэтому не приводится. Описание свойств двойного электрического слоя основывается на уравнении Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi}{\epsilon}\rho, \quad (1)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная совершенной решетки. Электрический двойной слой образуется около поверхности или дислокации из избытка ионов, находящихся на дислокациях или на поверхности кристалла, и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, распределенных в кристалле вблизи поверхности или дислокации.

Заряд на дислокации или на поверхности принимается как поверхностный заряд, равномерно распределенный вдоль дислокации или на поверхности.

Подставляем в (1)  $\rho = \sum_i z_i e_i n_i$ , где  $n_i$  — число ионов  $i$ -того сорта в единице объема,  $z_i$  — кратность заряда, включая знак заряда,  $e \equiv e_i$  — численная величина заряда электрона.

Тогда получим

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_i z_i n_i.$$

Далее, используя формулу Больцмана

$$n_i = n_{i0} \exp\left\{-\frac{u_i}{kT}\right\},$$

где  $n_{i0}$  — число ионов  $i$ -того сорта в единице объема в отсутствии поля,  $u_i = z_i e\varphi + q \text{grad}\varphi \cdot \vec{p}_i$  — потенциальная энергия иона в самосогласованном поле, а  $\vec{p}_i$  — «собственный» дипольный момент иона, получим:

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left\{-\frac{z_i e\varphi}{kT} - \frac{q \text{grad}\varphi \cdot \vec{p}_i}{kT}\right\}.$$

Предполагая

$$\left|\frac{z_i e\varphi}{kT}\right| \ll 1 \quad \text{и} \quad \left|\frac{q \text{grad}\varphi \cdot \vec{p}_i}{kT}\right| \ll 1,$$

получим

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi e}{\epsilon kT} \sum_i z_i n_{i0} + \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 n_{i0} \varphi + \frac{4\pi e}{\epsilon kT} q \text{grad}\varphi \cdot \sum_i z_i \vec{p}_i. \quad (2)$$

Теперь задача сводится к решению уравнения (2) для плоского и цилиндрического случая при соответствующих граничных условиях.

**Плоская задача.** Плоская задача практически возникает на границе раздела двух сред. В этом случае из уравнения (2) получим

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - K_x \frac{d\varphi}{dx} - D^2\varphi = -a, \quad (3)$$

где

$$a = \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum z_i n_{0i}, \quad D^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum z_i n_{0i},$$

$$\vec{k} = \frac{4\pi e}{\epsilon kT} \sum z_i \vec{p}_i.$$

Учет  $a$  приводит к учету разности потенциала между кристаллом в целом и окружающей средой, которой мы сейчас не интересуемся. Поэтому уравнение (3) перепишем в виде

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - k_x \frac{d\varphi}{dx} - D^2\varphi = 0. \quad (4)$$

Решение уравнения (4) с учетом, что потенциал вдали от поверхности равен нулю, перепишем

$$\varphi = \varphi_0 \exp\{-\kappa x\}, \quad (5)$$

где

$$\kappa = \sqrt{\frac{k_x^2}{4} + D^2} - \frac{k_x}{2}. \quad (5')$$

Найдем плотность заряда на поверхности. Из условия электрической нейтральности полного двойного электрического слоя следует, что поверхностный заряд по абсолютной величине равен общему объемному заряду

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx.$$

Из уравнения Пуассона

$$\sigma = - \frac{\epsilon}{4\pi} \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0},$$

подставляя  $\varphi$  из (5), получим

$$\sigma = \frac{\epsilon \kappa}{4\pi} \varphi_0. \quad (6)$$

Соотношение (6) позволяет сделать вывод, что двойной электрический слой ведет себя как плоский конденсатор, расстояние между пластинками которого равно  $1/\kappa$ .

Одним из свойств двойного электрического слоя, которое можно легко проверить экспериментально, является его емкость

$$c = \frac{\epsilon \kappa}{4\pi}. \quad (7)$$

Полученные результаты применимы и к растворам. В растворах теоретически рассчитанная емкость оказывается завышенной по сравнению с экспериментальной (см. [3]). Из соотношений (5') и (7) видно, что учет поляризации уменьшает емкость конденсатора.

**Цилиндрическая задача.** В связи с теорией заряженных дислокаций [1] цилиндрическая задача становится особо интересна. В этом случае уравнение Пуассона выглядит так:

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \left(\frac{1}{r} - k\right) \frac{d\varphi}{dr} - D^2\varphi = 0, \quad (8)$$

где  $k \equiv k_r$ .

Путем преобразования

$$\varphi = \varphi_1(r) \exp\left\{-\frac{1}{2} \int \gamma(r) dr\right\}$$

получим

$$\frac{d^2\varphi_1}{dr^2} - \left[D^2 + \frac{\gamma^2}{4} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d\gamma}{dr}\right] \varphi_1 = 0, \quad (9)$$

где

$$\gamma(r) = \frac{1}{r} - k,$$

так как

$$\frac{d\gamma}{dr} = -\frac{1}{r^2}, \quad \gamma^2 = \frac{1}{r^2} - \frac{2K}{r} - K^2.$$

Обозначая

$$G^2(r) = -\left[D^2 + \frac{k^2}{4} - \frac{1}{4r^2} - \frac{k}{2r}\right], \quad (10)$$

получим

$$\frac{d^2\varphi_1}{dr^2} + G^2(r) \varphi_1 = 0. \quad (11)$$

Решением уравнения (11) является

$$\varphi_1 = [G(r)]^{-1/2} [C_1 \exp\{i\psi(r)\} + C_2 \exp\{-i\psi(r)\}], \quad (12)$$

где

$$\psi(r) = \int G(r) dr \quad (13)$$

при условии, если

$$|G^2(r)|^2 \gg \left| \frac{\ddot{G}}{2G} - \frac{3}{4} \left(\frac{\dot{G}}{G}\right)^2 \right|, \quad (14)$$

где

$$\ddot{G} \equiv \frac{d^2G}{dr^2}, \quad \dot{G} \equiv \frac{dG}{dr}.$$

Характер решения (12) существенно зависит от знака коэффициента (10).

Осциллирующее решение (типа «внутренних» волн в гидродинамике) получили при

$$G^2(r) > 0$$

или

$$F^2 - \frac{1}{4r^2} - \frac{k}{2r} < 0 \quad \text{и} \quad \left( F^2 \equiv D^2 - \frac{k^2}{4} \right),$$

т. е. при

$$r > r_1, \quad r < r_2, \quad (15)$$

где

$$r_{1,2} = \frac{k^2}{4F^2} \left( 1 \pm \sqrt{1 + \frac{4F^2}{k^2}} \right),$$

при  $r \gg r_2, r \ll r_1$  имеем экспоненциальное решение (типа «внешних» волн в гидродинамике).

Итак, учет поляризации среды может приводить при условии (15), к появлению осциллирующего потенциала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eshelby J. P. Phil. mag., 3, 25, 75, 1958.
2. Jost W. J. chem. Phys., 1, 466, 1933.
3. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах, т. 1. М., ИЛ, 1955.

Поступила в редакцию  
13. 11 1964 г.

Кафедра  
молекулярной физики