

ФИЗИКА

УДК 537(533.9.082.5)

*Н. Б. Косых, С. А. Варзин, С. А. Гуцев***ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ
И ЗОНДОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
В ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ПЛАЗМЕ**Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Представлены экспериментальные ВАХ в плазме и электролитах. Показано, что в условиях низких давлений электроны быстро покидают разрядный объём. В результате образуется ион-ионная плазма. Её параметры позволяет получить теория И. Ленгмюра. Повышенное значение температуры ионов связано со столкновениями, происходящими в слое объёмного заряда. Для коррекции температуры выдвигается методика, учитывающая процессы, происходящие в призондовом слое. Отмечается, что в случае многократных столкновений ВАХ принимает линейный вид. Сравниваются ВАХ в ион-ионной плазме и растворах электролитов. Ион-ионная плазма имеет кинетику зарядов, сходную с электролитами. Регистрация линейной ВАХ в эксперименте говорит об отклонении от максвелловской функции распределения. Наличие участка малого тока в окрестностях нуля потенциалов в растворах связано с формированием слоя объёмного заряда. На его формирование оказывают влияние процесс дрейфа ионов обоих знаков, их гидратация, а также пространственная ориентация молекул воды. Библиогр. 10 назв. Ил. 12. Табл. 1.

Ключевые слова: ион-ионная плазма, зондовые методы, ВАХ, слой объёмного заряда, экранирование, гидратация, дебаевский радиус.

*N. B. Kosykh, S. A. Varzin, S. A. Gutsev***COMPARING OF VOLT-AMPER CHARACTERISTICS
OF ELECTROLYTES AND PROBE CHARACTERISTICS
IN AFTERGLOW PLASMA**

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

Experimental volt-ampere characteristics in plasma and electrolytes are presented. As it was shown, electrons quickly leave a discharge volume in conditions of low pressures. As a result, ionic plasma forms. Parameters of the plasma could be calculated with the application of Langmuir's theory. An increased value of temperature could be associated with collisions in a volume distributed charge sheath. A temperature correction was made with a method, taking into account collision processes within the sheath. As it noted, the volt-ampere characteristic becomes linear when many collisions occur in the sheath. A comparison of the characteristics in ion-ionic

plasma and electrolytes also was made. The ion-ionic plasma has a similar electrolyte charge kinetics. Measured linear characteristic means a bending out from the Maxwell distribution. An existence of a small current near zero of potential in solutions concerns with the formation of the sheath. The formation is under the influence of the positive and negative ions drift, a hydration and spatial orientations of molecules of the water. Refs 10. Figs 12. Tables 1.

Keywords: ionic plasma, probe methods, volt-ampere characteristic, volume distributed charge sheath, screening, Debye length.

Введение. Актуальность представляемого исследования обусловлена проблемами, возникающими на стыке наук — физики, биологии, медицины. В частности, сотрудниками медицинского факультета СПбГУ была сформулирована задача выяснения механизмов образования язв. Как известно, в организме млекопитающего, состоящего на 4/5 из жидкости, обмен веществ осуществляется электролитическим взаимодействием. Основными параметрами, характеризующими в этом случае обменные процессы, являются концентрации заряженных частиц, их подвижность, коэффициенты диффузии, распределение электрических полей. Значения перечисленных величин получают при измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ). Такой подход применяется при изучении электролитов и при диагностике плазмы.

Для исследования локальных параметров газового разряда используются зондовые методы. В газоразрядной плазме принята следующая классификация режимов движения частиц на зонд:

- режим орбитального движения, которому соответствует толстый слой объёмного заряда, окружающий зонд, и бесстолкновительное движение частиц на зонд;
- дрейфовый режим движения частиц — ему соответствует так называемый тонкий слой;
- столкновительный (промежуточный) режим движения частиц на зонд, при котором в слое объёмного заряда происходит одно-два столкновения заряженных частиц с нейтральной компонентой.

Порядок перечисления здесь отражает степень теоретической разработки и обоснования явлений, сопровождающих измерение зондовых кривых в различных плазменных условиях.

Сравним ВАХ электролита и зондовые характеристики в газоразрядной плазме. На рис. 1 приведена зависимость $I(U)$ для одиночного зонда [1]. Участок отрицательных потенциалов AB соответствует движению положительных ионов на зонд, формирующему отрицательный слой объёмного заряда. На интервале BC ионный ток уменьшается за счёт возрастающего влияния электронов. В точке C ток ионов равен то-

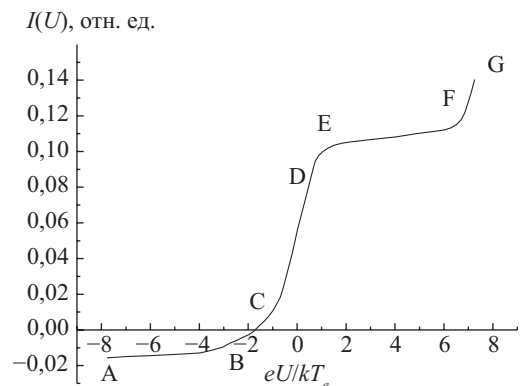


Рис. 1. Характерный вид ВАХ одиночного зонда в плазме

ку электронов. На участке CD происходит экспоненциальный рост тока электронов. В окрестности точки D исчезает слой объёмного заряда. Это — область так называемого потенциала пространства, где его величина определяется равенством потоков ионов и электронов. В интервале DE происходит перемена знака потенциала. Это вызывает рост тока и, как следствие, увеличение электронного слоя. Участок EF соответствует малому току при значительном росте потенциала. На этом участке слой практически не увеличивается. Дальнейший рост потенциала вызывает ионизацию частиц газа в слое зонда, чему соответствует стремительный рост тока на участке FG . Отметим, что толщину ионного слоя принято считать в $(M/m_e)^{1/4}$ раз больше величины электронного слоя.

На рис. 2 изображён характерный вид ВАХ раствора нитритов [2]. Зависимость силы тока от приложенной разности потенциалов принято называть полярографической кривой. Поскольку ионная характеристика практически симметрична относительно начала координат, рассмотрим только положительную ветвь графика. Незначительное возрастание силы тока связано с увеличением потенциала катода и образованием слоя объёмного заряда. Здесь рост тока возможен за счёт легко восстанавливаемых ионов. При достижении потенциала, необходимого для восстановления Cu^{2+} , наблюдается резкий рост тока. Скорость восстановления ионов определяется наиболее медленной стадией из ряда процессов: диффузии иона к поверхности электрода; передачи электронов от электрода к иону; удаления продуктов восстановления от поверхности электрода и т. д. После участка восстановления сила тока не увеличивается, несмотря на рост потенциала. Такие же особенности кривой проявляются при величине потенциала, необходимой для восстановления ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} .

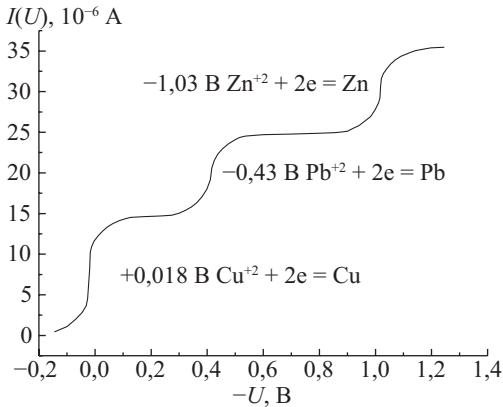


Рис. 2. Положительная ветвь полярограммы восстановления ионов меди, свинца и цинка в растворе KNO_3

Следует отметить, что в растворах, содержащих соли галогенов и некоторые другие простые соединения, ВАХ электролита принимает симметричный вид, как и в случае двухзондовой методики измерений $I(U)$ в газоразрядной плазме или измерений зондовой ВАХ в ион-ионной плазме [3].

Общий вид представленных выше кривых и характер взаимодействия между частицами подсказывает использовать общий подход для качественного описания процессов в приэлектродной области в плазме и электролитах. Действительно, в распадающейся плазме электроотрицательных газов (т. е. сред, содержащих отрицательные ионы) электроны быстро уходят из разрядного объёма, вследствие чего там происходит формирование ион-ионной плазмы. По нашему мнению, свойства этого объекта наиболее

близки к электролитам, различие состоит лишь в плотности нейтральной компоненты. Следовательно, разработанную для зондовой диагностики диффузионную теорию можно применить к исследованию электролитических ВАХ, что и было выполнено в представляемой работе.

Определение параметров плазмы в газовом разряде. Импульсно-периодический разряд в кислороде создавался в цилиндрической трубке радиусом 1,6 см, длиной 40 см. Разрядный ток варьировался от 10 до 400 мА, период следования импульсов — 1,5 кГц, длительность активной фазы — 40 мкс. Момент измерения в распадающейся плазме выбирался с помощью генератора Г5-54, синхронизированного с импульсным разрядом. Время выборки зондового тока составляло 4 мкс. Для измерения зондовых характеристик использовался молибденовый зонд длиной 0,35 см и радиусом 0,005 см. Давление кислорода варьировалось в пределах 0,04–0,07 торр [3]. В активной фазе разряда температура электронов составила 1,95 эВ, концентрация положительных ионов — $n_p = 10^9 \div 10^{10} \text{ см}^{-3}$, отношение концентрации отрицательных ионов к плотности электронов — $n_n/n_e \approx 1$. Отметим, что в указанных разрядных условиях образование ионов происходит преимущественно на оси трубки, рекомбинация — на её стенках. В активной фазе и на начальном этапе распада плазмы радиальное поле удерживает отрицательные ионы в центральных областях трубки [4]. За счёт большей подвижности электронов пристеночный потенциал спадает, и область ион-ионной плазмы расширяется по направлению к стенкам трубки. В послесвечении электроны полностью покидают плазменный объём за время

$$t_0 = \frac{R^2}{2,4D_a} \left(\ln \left[\frac{n_n}{n_e} + 1 \right] \right),$$

где R — радиус разрядной трубки; D_a — коэффициент амбиполярной диффузии электронов и положительных ионов [3]. После рекомбинации электронов на стенках трубки образуется ион-ионная плазма. На рис. 3 представлены зондовые ВАХ, измеренные в различные моменты распада плазмы. Очередной разрядный импульс производит ионизацию в плазменном объёме. После его окончания концентрации электронов и ионов обоих сортов снижаются из-за рекомбинации, этот процесс периодически повторяется. На рисунке ВАХ отражают это уменьшение, поскольку величина тока на зонд однозначно связана с плотностью заряженных частиц. При $0 < t < 200$ мкс ток электронов и отрицательных ионов много больше тока положительных ионов. На этом этапе послесвечения в плазме содержатся электроны и ионы различных сортов и масс.

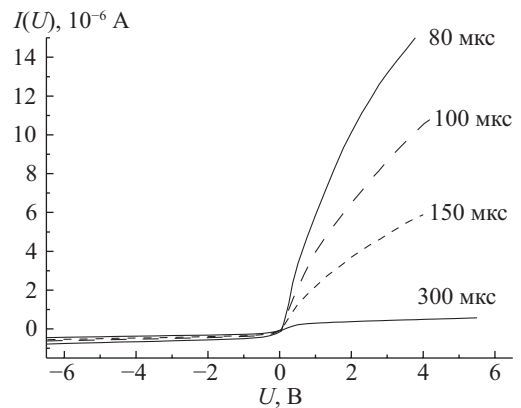


Рис. 3. ВАХ в распадающейся плазме кислорода:
давление газа 0,07 торр; ток в импульсе 10 мА; зонд находится на оси трубки

Симметричная характеристика $I(U)$ зонда, измеренная при $t = 300$ мкс, свидетельствует о формировании ион-ионной плазмы.

На рис. 4 представлены вторые производные ВАХ $d^2I(U)/dU^2 = I''(U)$ характеристик, изображённых на рис. 3. Отметим, что пересечение графика $I''(U)$ с осью абсцисс позволяет определить, как изменяется потенциал плазмы в процессе её распада. В активной фазе его значение составляет $4-5 kT_e$. Интервал изменения составляет от $8-10$ В в активной фазе до $15-20$ мВ на стадии ион-ионной плазмы [3, 5, 6]. На рисунках область плавающего потенциала зонда расположена в окрестности нуля по оси напряжений и его значение при $t > 80$ мкс не превосходит $-0,025$ мВ.

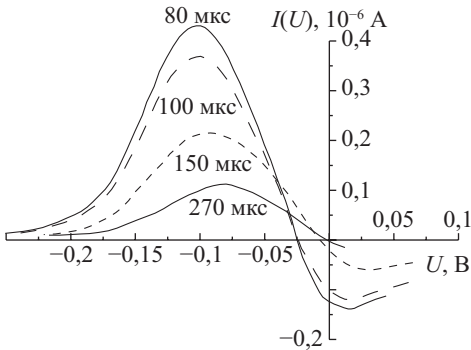


Рис. 4. $I''(U)$ в распадающейся кислородной плазме:

давление кислорода $0,07$ торр; разрядный ток в импульсе 10 мА; зонд находится на оси трубки

На рис. 5 показано радиальное распределение ВАХ зонда при $t = 300$ мкс после разрядного импульса. В результате обработки эксперимента найдены концентрация ионов, а также их радиальное распределение. На оси трубки значение плотности составило 10^9 см $^{-3}$. В центральных областях трубки ток отрицательных ионов при потенциалах $eU/(kT_n) \gg 1$ в $1,4-1,5$ раза больше тока положительных ионов. В пристеночной области трубки это соотношение становится $1 : 1$. С помощью измерений зондовых $I''(U)$ найдено радиальное распределение потенциала плазмы, его значение составило $12-15$ мВ, что гораздо меньше характерных изгибов ВАХ, расположенных в районе $0,3-0,5$ В (см. рис. 4, 5).

Измерения зондовых ВАХ при разрядном токе 80 мА показали, что ион-ионная плазма формируется при $t_0 = 220 \div 230$ мкс. Ветви графика ВАХ зонда, расположенного на оси трубки, в этой фазе распада также соотносятся как $1 : 1,4$ (рис. 6). Спустя

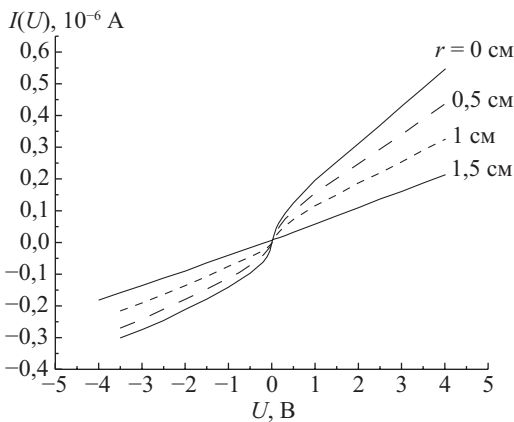


Рис. 5. Радиальное распределение ВАХ зонда в ион-ионной плазме:

давление $0,07$ торр; ток разряда 10 мА; задержка 300 мкс

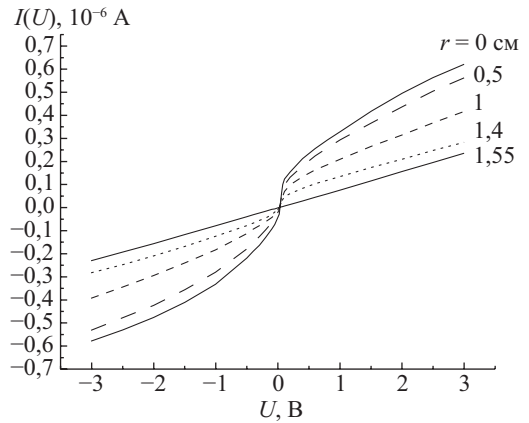


Рис. 6. Радиальное распределение зондовых ВАХ в ион-ионной плазме: давление 0,07 торр; ток разряда 80 мА; задержка 400 мкс

170 мкс искомое соотношение ветвей характеристик составило 1 : 1. Авторы [5] проводили диагностику кислородной плазмы с помощью масс-спектрометра, при этом было установлено, что основным положительным ионом в плазме является O_2^+ (90%), отрицательным — O^- (70%). При фиксированном потенциале отношение ветвей ВАХ зонда пропорционально отношению скоростей ионов, которые в свою очередь зависят от их масс:

$$\frac{I_-(U_1)}{I_+(U_1)} = \frac{v_-}{v_+} = \sqrt{\frac{M_+}{M_-}}.$$

Изменение этого отношения от 1,4 до 1 означает, что за время 220–400 мкс атомарные ионы кислорода уже совершили дрейф к стенкам трубки, где произошла их рекомбинация, и в плазме остались молекулярные ионы O_2^+ и O_2^- . Такая эволюция дрейфа приводит к абсолютно симметричному виду $I(U)$.

И. Ленгмюр разрабатывал диагностическую теорию при упрощающих предположениях, основное из которых состояло в условии бесстолкновительного движения. При этом ток на цилиндрический зонд с учётом $\eta = eU/(kT) \gg 1$, где T — температура заряженных частиц, $I(U) = enS\sqrt{1 + \eta}/(2\sqrt{\pi M})$. Интегрирование уравнения Пуассона приводит к закону «3/2», из которого можно вычислить толщину слоя:

$$h_+ \approx \left(\frac{M_+}{M_-}\right)^{1/4} \left(\frac{eU}{kT}\right)^{3/4} d, \quad (1)$$

где d — дебаевский радиус.

Концентрацию заряженных частиц определяют по наклону графика $I^2(U)$, а их температура — пересечение указанных зависимостей с осью потенциалов (рис. 7). По экспериментальным кривым 1 и 5 можно найти концентрацию ионов $n = 2,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, а их пересечение с осью потенциалов указывает на температуру $(kT_p + kT_n)/e \approx 0,06 \text{ В}$. Одинаковые наклоны $I^2(U)$ говорят о квазинейтральности плазмы.

Зависимость $I^2(U)$ близка к линейной только на оси трубки. При приближении к стенкам трубки она деформируется и принимает вид параболы. В этих плазменных условиях реализуются различные соотношения между пробегом ионов и слоем объёмного заряда, окружающего зонд. Обработка кривых позволила построить радиальное распределение концентраций ионов, которое в данных условиях практически совпадает с распределением Бесселя [6]. Согласно оценкам, длина свободного пробега совпадает

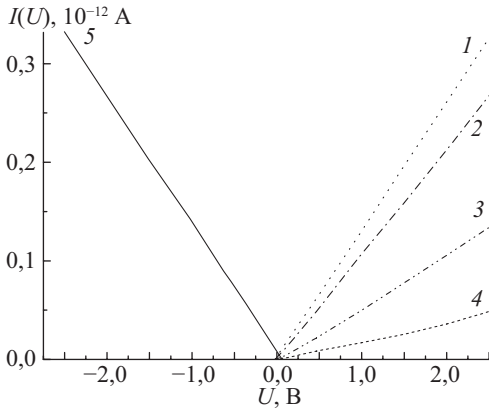


Рис. 7. Радиальное распределение $I^2(U)$ в ионной плазме:

давление 0,07 торр; ток разряда 80 мА; задержка 400 мкс; зонд по оси трубки при $U > 0$: 1 — $r = 0$ см; 2 — $r = 0,5$ см; 3 — $r = 1$ см; 4 — $r = 1,5$ см; 5 — зонд на оси трубки при $U < 0$

с толщиной слоя объёмного заряда только на оси трубки. К периферии трубки толщина слоя (1) увеличивается за счёт увеличения дебаевского радиуса:

$$d = \sqrt{\frac{k(T_p + T_n)}{8\pi n e^2}}.$$

У стенок трубки концентрация ионов уменьшается более чем на порядок, а величина пробега ионов λ остаётся постоянной по всему сечению трубки. Следовательно, в пристеночном слое происходит 2–3 столкновения, из-за чего ВАХ зонда принимает линейный вид (см. рис. 5, 6). Таким образом, наличие многократных столкновений в слое объёмного заряда приводит к изменению формы зондовой ВАХ от графика $I(U) \sim U^{1/2}$ к зависимости $I(U) \sim U$.

В следующем эксперименте было измерено значение радиального распределения $I''(U)$. При этом ток разряда составил 80 мА, давление 0,07 торр, задержка в послесвечении 400 мкс. Зависимости $I''(U)$ представлены на рис. 8. По экспериментальным кривым была найдена температура ионов, значение которой на оси трубки составило 0,06–0,073 эВ. Вопрос о повышенном значении температуры ионов в плазме был предметом публикаций [3, 6, 7]. В них указывалось, что оно обусловлено столкновениями, происходящими в слое объёмного заряда. Как оказалось, проблема коррекции температуры ионов связана с явлением экранирования, а последнее — с теорией ионного слоя.

В случае ион-ионной плазмы мы имеем идеальный объект для теоретических расчётов: значения массы и скорости частиц практически одинаковы (см таблицу).

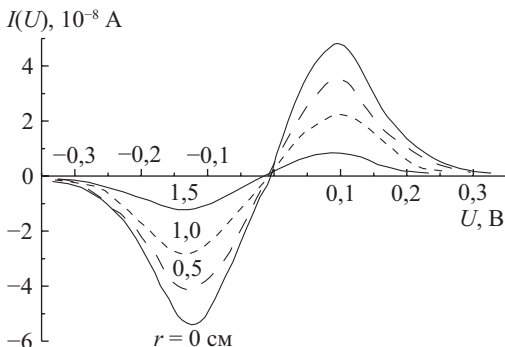


Рис. 8. Радиальное распределение $I''(U)$ в ион-ионной плазме:

давление 0,07 торр; ток разряда 80 мА; задержка 400 мкс; потенциал пространства составляет 10–12 мВ. Зонд находится на расстоянии $r = 0, 0,5, 1, 1,5$ см от оси трубки

**Результаты расчёта параметров зондового слоя
в плазме кислорода при условии $\lambda \approx h$**

η	$L(\eta)$	$\varepsilon(\eta)$	$\eta_{\text{eff}} = \varepsilon(\eta)\eta$	$h(\varepsilon, \eta)/d$	$h(\eta)/d$
1	0,31	0,989	0,989	1,09	1,099
2	0,53	0,956	1,912	1,787	1,849
3	0,657	0,8961	2,7	2,308	2,506
4	0,701	0,828	3,312	2,699	3,109
5	0,739	0,7634	3,817	3,002	3,675
7	0,781	0,657	4,6	3,452	4,730
10	0,812	0,5312	5,314	3,846	6,181
15	0,8342	0,402	6,03	4,230	8,378
20	0,845	0,322	6,44	4,45	10,40
40	0,86	0,1787	7,148	4,805	17,48
60	0,865	0,1224	7,344	4,904	23,70
80	0,8675	0,0943	7,544	5,003	29,40
100	0,8689	0,0763	7,623	5,046	34,75

Примечание. $\eta = eU/(kT_i)$ ($i = p, n$) — приведённый потенциал; $L(\eta)$ — функция Ланжевена; $\varepsilon(\eta)$ — параметр, характеризующий экранирование среды; η_{eff} — эффективный потенциал, т. е. потенциал с учётом экранирования; $h(\varepsilon, \eta)/d$ — относительная толщина слоя с учётом экранирования, $h(\eta)/d$ — толщина слоя по Ленгмюру.

Как видно из таблицы, величина экранированного слоя выходит на асимптотическое значение $5-6 d$, в то время как по закону «3/2» толщина слоя объёмного заряда зонда неограниченно возрастает. Для определения реальной температуры ионов необходимо было ввести множитель $\varepsilon(\eta)$ в числитель выражения

$$\frac{kT_i}{e} = \frac{\varepsilon(\eta_2)\eta_2 - \varepsilon(\eta_1)\eta_1}{\ln \frac{I''(\eta_1)}{I''(\eta_2)}}. \quad (2)$$

Такая «маленькая» деталь в формуле (2) имеет огромные последствия — функцию распределения (ФР) частиц в призондовом слое нельзя считать максвелловской [7, 8].

Согласно расчётам формирование слоя объёмного заряда зонда происходит при $\eta = 15 \div 20$, т. е. при 0,3–0,5 В, что соответствует экспериментальному ходу ионных ВАХ (см. рис. 5, 6). Изменение значения тока, измеренного с зонда, можно записать в виде

$$\Delta I(U) = \frac{\partial I(U)}{\partial U} \Delta U + \frac{\partial I(U)}{\partial S} \Delta S, \quad (3)$$

т. е. электрический ток растёт за счёт увеличения прикладываемого к зонду потенциала и в результате увеличения собирающей площади слоя объёмного заряда. Этот слой завершает формирование при $U \approx 0,5 \div 0,7$ В, а дальнейший незначительный рост тока связан лишь с увеличением поля в призондовом слое. Величина потенциала, измеренного по кривым $I''(U)$ при $r = 0$ и $r = 1,5$ см (рис. 8), составляет 0,008–0,015 В, что существенно меньше приведённых выше расчётных и экспериментальных данных. Следовательно, он не вызывает излома графика ВАХ зонда в пределах 0,3–0,7 В.

Экспериментальные исследования ВАХ в электролитах. Рассмотрим характеристики ВАХ физраствора. Следует ожидать, что в жидкости функция распределения будет сильно отличаться от максвелловской, поскольку молекулы и ионы в сплошной среде буквально зажаты и их пробег сводится к колебаниям, которые оцениваются в несколько молекулярных радиусов жидкости [9].

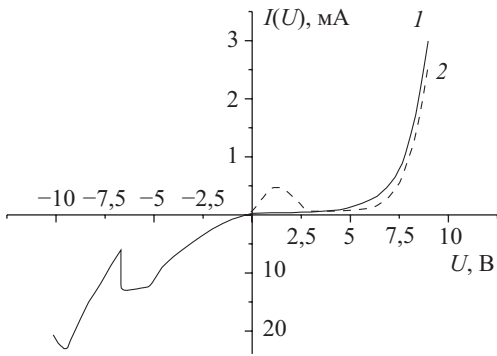


Рис. 9. ВАХ в физиологическом растворе:

1 — измеряемая от 0 до ± 10 В; 2 — полученная при измерении от ± 10 до 0 В; электроды из ниобия 12 см^2 и $0,36 \text{ см}^2$

В ванночку с исследуемой жидкостью помещались электроды — пластинки из ниобия или никеля с разными площадями поверхностей. Затем измерялись ВАХ электролита, они изображены на рис. 9. Отметим, что в интервале $-0,5 \div 6$ В ток на электроды незначителен, далее наблюдается его резкий рост.

В состав физраствора входит некоторое количество соляной кислоты, поэтому больший ток положительных ионов следует связать с наличием в растворе ионов H^+ . Как и в плазме, $I(U)$ при $eU \geq kT$ является функцией, зависящей от массы иона. В интервале от 0 до $+10$ В электрический ток монотонно возрастает (кривая 1). На зависимости $I(U)$ в интервале от -10 до $+10$ В наблюдается всплеск тока в пределах $0-3$ В (кривая 2). Та же картина наблюдается симметрично оси ординат в другую сторону ВАХ электролита. Гистерезис тока объясняется тем, что при потенциалах $eU \approx kT$ в слой объёмного заряда втягиваются ионы обоих знаков, которые экранируются поляризованными молекулами воды и удерживаются вязкой средой. Для удаления из слоя отталкивающихся частиц требуется значительная энергия, а перестройка слоя с изменяющимися дипольными моментами вызывает дополнительный ток, который мы и наблюдаем в виде местного максимума.

Область малого тока принято связывать с гидратацией ионов в слое объёмного заряда. Ионы обрастают оболочкой из поляризованных молекул воды, которая препятствует их продвижению к электродам [2, 9]. Диффузионное движение ионов в плотной среде было описано ещё в начале XX в. Решение уравнения Пуассона для этого случая представлено в [10]. При дрейфе ионов в растущем слое объёмного заряда ток на электрод пропорционален $I(U) \sim bU^2$, где b — подвижность иона. Если в растворе основные ионы имеют массы M_+ и M_- , то отношение асимптотик (при равных потенциалах) будет $I_+/I_- = M_-/M_+$. Эти утверждения согласуются с ходом экспериментальных ВАХ и в других растворах.

На рис. 10 представлены две ВАХ раствора поваренной соли. Кривая 1 — это 1%-ный раствор, 2 — 1,5%-ный раствор. При $eU \geq kT_i$ характеристики имеют практически симметричный вид. Исследования показали, что при увеличении концентрации соли от 1 до 1,5% область малого тока расширяется от $-1,5 \div 1,5$ (кривая 1) до $-3 \div 1,7$ В (кривая 2). За указанными интервалами зависимость тока от напряжения линейна $I(U) \sim U$. Если непрерывно измерять ВАХ во всем диапазоне потенциалов от -10 до $+10$ В и от $+10$ до -10 В, то также наблюдаются всплески тока в положительных и отрицательных ветвях характеристик электролита (на рисунке они не показаны), как это было описано выше для $I(U)$ физраствора.

Эти пики исчезают при измерениях ВАХ в дистиллированной воде (рис. 11). Измеренные характеристики имеют значительный интервал малого тока $-1,8 \div 1,8$ (при

Рис. 10. ВАХ в растворе NaCl:
 1 — 1%; 2 — 1,5%; электроды из ниобия
 7,2 см² и 0,28 см²

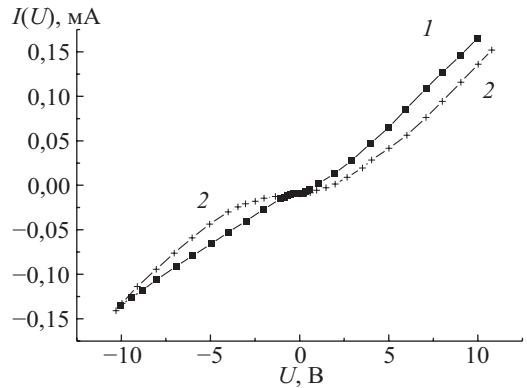
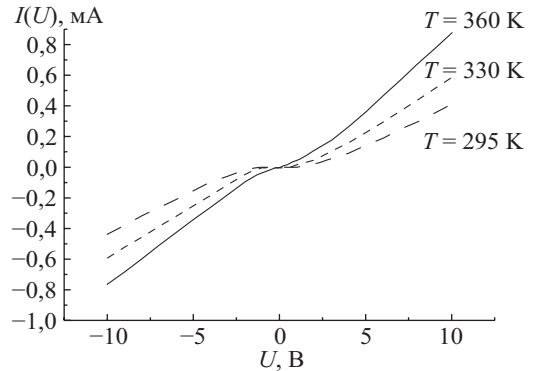


Рис. 11. ВАХ в H₂O при различных температурах:
 электроды из никеля 32 см² и 0,06 см²



комнатной температуре), при увеличении температуры воды наблюдается рост амплитуды тока и сужение этого интервала.

Обсуждение результатов. Представленные экспериментальные результаты позволяют подчеркнуть общие свойства ВАХ, измеряемых в плазме и электролитах. Прежде всего, это симметричный вид характеристик, которые получаются в ион-ионной плазме и в растворах электролитов. Другое общее свойство — это зависимость тока от массы ионов. Третий объединяющий момент — наличие участка линейной зависимости тока от приложенного потенциала. В пристеночной области трубки (см. рис. 5, 6) линейная зависимость $I(U) \sim U$ сохраняется на всём интервале измерений, а в электролитах зависит от значения напряжения $|U| \geq 3 \div 5$ В. Четвёртое свойство — наличие самого слоя объёмного заряда, окружающего электрод.

Различие форм характеристик в том, что в плазме низкого давления отношение токов ВАХ пропорционально $I_-/I_+ \sim (M_+/M)^{1/2}$ в условиях дрейфа ионов $I_-/I_+ \sim 1$, а в электролитах такой простой закономерности нет. Рост величины слоя объёмного заряда в плазме сопровождается ростом тока на зонд согласно (3). После того как слой сформировался, график тока $I(U)$ выходит на насыщение. В электролитах картина обратная. Молекулы воды, попавшие в слой объёмного заряда, частично экранируют потенциал иона, частично — потенциал электрода. Чем больше толщина слоя, тем больше молекул воды участвуют в этом процессе экранирования. Мы полагаем, что переход от зависимости $I(U) \sim bU^2$ к $I(U) \sim U$ в интервале $0,5 < |U| < 1,5 \div 5$ В вызван завершением формирования слоя объёмного заряда. В отличие от измерений в плазме после того как слой вышел на асимптотическое значение, ток на электрод продолжает свой неограниченный рост.

На графиках зондовых ВАХ в ион-ионной плазме мы фиксировали изломы, отстоящие от потенциала пространства на значительном удалении, порядка 0,5 В. Эти изгибы присутствуют на обеих ветвях $I(U)$, и как показывают расчёты, представленные в таблице, они связаны с формированием отрицательного и положительного слоёв объёмного заряда по разные стороны ВАХ. Тогда по аналогии мы предполагаем, что переход от области малого тока к быстрорастущей части ВАХ в электролитах указывает на тот же эффект. Это — область потенциалов, где происходит формирование отрицательного и положительного слоёв объёмного заряда в приэлектродной части электролита.

В электрон-ионной плазме из-за огромного различия масс частиц потенциал пространства составляет несколько kT_e . Разряжённая среда и большая разница в подвижностях электронов и ионов позволяют теоретически определять температуру частиц и их концентрацию [1]. В случае ион-ионной плазмы определить её параметры можно только в ленгмюровских условиях. При наличии столкновений ионов в слое необходима модификация зондовой теории [7, 8].

Для определения концентраций ионов в электролитах применяют способ довесок. Исследуемое вещество взвешивают, готовят раствор, проводят необходимые измерения. В готовый раствор добавляют некоторое количество исходного вещества и опять проводят измерения. Затем сравнивают измеряемые величины. Температуру определяют экспериментально, с помощью термометров или термопар [2]. Конечно, хотелось бы иметь возможность упомянутые параметры определять аналитически по форме графика ВАХ, но на данный момент такая теория не разработана.

Общий ток в электрической цепи состоит из тока притягивающихся ионов и тока ионов отталкивающихся. В силу квазинейтральности проводящей среды и близости масс ионов эти токи приближённо равны:

$$enbE \approx \frac{9b_+ U^2}{32\pi h^3}. \quad (4)$$

Из (4) находим толщину слоя объёмного заряда, которая для отрицательного электрода

$$h_- = \left[\frac{9}{32\pi} \frac{b_+ U^2}{b_- eEn} \right]^{1/3}. \quad (5)$$

Сравнивая формулы (1) и (5), можно убедиться, что толщина слоя в плазме $h_- \sim (M_+/m_e)^{1/4} U^{3/4}$, его величина в растворах $h_+ \sim (b_+ U^2/b_-)^{1/3}$. Напомним, что в плазме $I(U) \sim U^{3/2}$, раствор же имеет более сильную зависимость — $I(U) \sim U^2$.

Для более глубокого понимания процессов, происходящих в электролитах, проведём анализ графиков $I(U)$, изображённых на рис. 10 и 11. С увеличением температуры растёт степень диссоциации молекул воды [9]. При 370 К она возрастает в 5,5–6 раз по сравнению с этим показателем при комнатной температуре. Следовательно, с ростом температуры толщина слоя объёмного заряда в дистиллированной воде падает, поскольку уменьшается дебаевский радиус. Действительно, температура среды увеличивается на 1/3, зато концентрация ионов вырастает в 6 раз. С уменьшением дебаевского радиуса сокращается количество молекул воды, экранирующих потенциал электрода. Таким образом, слой формируется при меньших напряжениях электрода и область малого тока стягивается к началу координат. Оценки показывают, что в 1%-ном растворе расстояние между ионами составляет около 6 молекул воды, т. е. на ион приходится $6 \times 6 \times 6$ молекул воды. Экранируют ион только молекулы, находящиеся в непосредственной близости к иону. Прочие частицы среды экранируют потенциал электрода. При увеличении концентраций ионов ближний порядок остаётся практически неизменным, но

уменьшается количество остальных молекул, которые ранее экранировали потенциал электрода, т. е. экранирование электрода уменьшается, что и приводит к увеличению области малого тока, которое мы и видим на рис. 10.

На рис. 12 изображены электрод, на который подан отрицательный потенциал, и слой объёмного заряда. Положительные ионы (круги со знаком «+») притягиваются электрическим полем к электроду, отрицательные находятся за положительными частицами на расстоянии дебаевского радиуса от электрода. Ионы обоих знаков окружены молекулами воды, которые на рисунке изображены в виде диполей. В непосредственной близости от ионов молекулы воды ориентированы так, чтобы максимально экранировать их поле. На некотором удалении от ионов молекулы воды испытывают влияние электрического поля электрода, поэтому их угловое распределение становится другим.

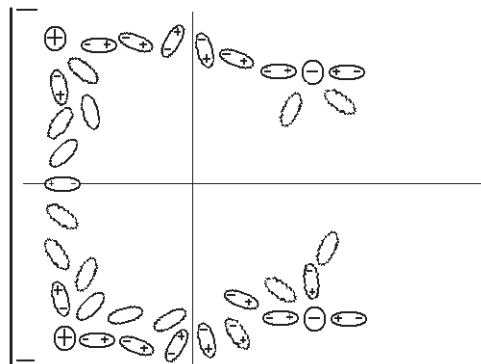


Рис. 12. Модельное распределение ионов и молекул воды в электрическом поле вблизи электрода

Пересекающиеся прямые — линии равного потенциала. Каждый квадрант обладает не только некоторым электрическим зарядом, но и результирующим дипольным моментом. И заряд ионов, и дипольный момент молекул воды экранируют поле электрода. С увеличением концентрации растворимой соли расстояние между ионами сокращается; при этом дипольный момент наиболее удалённых от ионов молекул воды менее эффективно экранирует поле электрода. В этом случае слой объёмного заряда достигает установившейся толщины при больших значениях потенциала, подаваемого на электрод.

Заключение. Предлагаемая статья носит дискуссионный характер. Мы хотим подчеркнуть, что зондовые методы позволяют находить параметры плазмы — плотность заряженных частиц и их температуру. На сегодняшний день для электролитов такой теории нет. Для того чтобы обозначить подходы к решению этих важнейших задач, необходима широкая дискуссия, совместное обсуждение физической и химической сторон рассматриваемых явлений. В настоящей работе выдвинуто несколько утверждений. Ион-ионная плазма по своим свойствам сходна с электролитами. В растворах из-за сильного взаимодействия ФР ионов сильно отличается от максвелловского распределения. В электролитах эффект экранирования выражен более ярко, чем в плазме. Как показано в работе для плазмы характерен закон «3/2», в то время как в растворах $I(U) \sim U^2$. На наш взгляд, первый шаг к созданию теории ВАХ в электролитах следует связывать с теоретическим описанием слоя объёмного заряда. Для её обсуждения и будущего построения мы в данной работе провели сравнение ВАХ в плазме и растворах.

Литература

1. Грановский В. Л. Электрический ток в газе. М.; Л., 1952. 266 с.
2. Мечковский С. А. Аналитическая химия. Минск: Изд. БГУ, 1975.
3. Гуцев С. А., Кудрявцев А. А., Романенко В. А. Образование ион-ионной плазмы в результате убегания электронов в паузах импульсного разряда в кислороде // Журн. техн. физики. 1995. Т. 11. С. 71–78.
4. Рожанский В. А., Цендин Л. Д. Столкновительный перенос в частично-ионизованной плазме. М.: Наука, 1988. 288 с.

5. Smith D., Dean A. G., Adams N. G. Space charge fields in afterglow plasmas // J. Phys. (D). 1974. Vol. 7. P. 1944–1962.
6. Гуцев С. А. Исследования распадающейся плазмы электроотрицательных газов // Инж.-физич. журн. 2002. Т. 75, № 2. С. 165–170.
7. Гуцев С. А. К теории призондового слоя в ион-ионной плазме // Инж.-физич. журн. 1998. Т. 71, № 3. С. 572–573.
8. Гуцев С. А. Некоторые особенности зондовых измерений в распадающейся плазме гелия и кислорода // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия. 2013. Вып. 3. С. 16–26.
9. Глинка Н. А. Общая химия. Л.: Химия, 1976.
10. Энгель А. Ионизованные газы. М.: ГИФМЛ, 1959. 332 с.

References

1. Granovskii V. L. *Elektricheskii tok v gaze* [Electric current in gas]. Moscow, Leningrad, 1952. 266 p. (In Russian)
2. Mechkovskii S. A. *Analiticheskaiia khimiia* [Analytical chemistry]. Minsk, BGU Publ., 1975. (In Russian)
3. Gutsev S. A., Kudriavtsev A. A., Romanenko V. A. Obrazovanie ion-ionnoi plazmy v rezul'tate ube-ganiiia elektronov v pauzakh impul'snogo razriada v kislorode [Studying of ion-ion plasma as a result of an escaping of electrons in pauses of the pulse category in oxygen]. *Zhurn. tekhnicheskoi fiziki*. [Technical Physics], 1995, vol. 11, pp. 71–78. (In Russian)
4. Rozhanskii V. A., Tsendin L. D. *Stolknovitel'nyi perenos v chastichno-ionizovannoi plazme* [Collision transfer in partially ionized plasma]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 288 p. (In Russian)
5. Smith D., Dean A. G., Adams N. G. Space charge fields in afterglow plasmas. *J. Phys. (D)*, 1974, vol. 7, pp. 1944–1962.
6. Gutsev S. A. Issledovaniia raspadauiushcheisia plazmy elektrootritsatel'nykh gazov [Researches of the breaking-up plasma of electronegative gases]. *Inzh.-fizich. zhurn.* [Journal of Engineering Physics and Thermophysics], 2002, vol. 75, no 2, pp. 165–170. (In Russian)
7. Gutsev S. A. K teorii prizondovogo sloia v ion-ionnoi plazme [To the theory of near-probe layer in an ion-ion plasma]. *Inzh.-fizich. zhurn.* [Journal of Engineering Physics and Thermophysics], 1998, vol. 71, no 3, pp. 572–573. (In Russian)
8. Gutsev S. A. Nekotorye osobennosti zondovykh izmerenii v raspadauiushcheisia plazme geliia i kisloroda [On the probe measurements in helium and oxygen plasma afterglow]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2013, iss. 3, pp. 16–26. (In Russian)
9. Glinka N. A. *Obshchaia khimiia* [General chemistry]. Leningrad, Khimiia Publ., 1976. (In Russian)
10. Engel' A. *Ionizovannye gazy* [Ionized gases]. Moscow, Main publishing house of physical and mathematical literature, 1959. 332 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 29 сентября 2015 г.

Контактная информация

Косых Николай Борисович — кандидат физико-математических наук; e-mail: ipnk5419@mail.ru
Варзин Сергей Александрович — доктор медицинских наук, профессор; e-mail: drvarzin@mail.ru
Гуцев Сергей Анатольевич — кандидат физико-математических наук; e-mail: gsa_ges@mail.ru
Kosykh Nikolay Borisovich — PhD; e-mail: ipnk5419@mail.ru
Varzin Sergey Aleksandrovich — Doctor of Medicine, Professor; e-mail: drvarzin@mail.ru
Gutsev Sergey Anatolievich — PhD; e-mail: gsa_ges@mail.ru