

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

211-53
2 13

БИБЛИОТЕКА

Атомная энергия

147471

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
А. Н. АЛИХАНОВ, А. А. БОЧВАР, А. П. ВИНОГРАДОВ,
Н. А. ВЛАСОВ (зам. главного редактора), П. Н. ГОЛОВИН,
Н. А. ДОЛЛЕЖАЛЬ, А. П. ЗЕФИРОВ, В. Ф. КАНИНИН,
П. Ф. КВАРЦХАВА, П. А. КОЛОКОЛЬЦОВ (зам. главного редактора),
А. К. КРАСНЦ, А. В. ЛЕВЕДИНСКИЙ, А. И. МЕНЦУВСКИЙ,
М. Г. МЕЩЕРЯКОВ, М. Д. МИЛЛИОНЩИКОВ (главный редактор),
Н. И. НОВИКОВ, В. С. ФУРСОВ, В. В. ЦЕВЧЕНКО,
К. Э. ЭРГЛИС, М. И. ЯКУТОВИЧ

ЯНВАРЬ
ТОМ 14 1963 ВЫП. 1

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМ. Ф. СКОРИНЫ



ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОЙ РТУТИ

А. Р. Регель, С. И. Памятин

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время уделяется много внимания электрическим свойствам образцов малого сечения, главным образом пленок. В работах [1—7] показано, что при поперечных размерах образца, сравнимых с длиной свободного пробега носителей тока, наблюдаются аномальные величины проводимости, эффекта Холла и другие явления.

По гипотезе Томсона — Фукса это объясняется тем, что только доля носителей ϵ упруго отражается от внутренней поверхности образца, остальная часть носителей $(1 - \epsilon)$ претерпевает на границе неупругое (диффузное) рассеяние. Вследствие этого в тонком граничном слое (толщиной $\sim 3\lambda$) длина свободного пробега и концентрация носителей тока будут меньше, чем в объеме образца.

В работах [8] показано, что в жидких проводниках с малым сечением (капиллярах с жидким металлом) при $(1 - \epsilon) \neq 0$ будут наблюдаться электрокинетические эффекты. Например, пропускание тока через капилляр вызывает электроосмотическое давление

$$P_E = 0,8(1 - \epsilon)enV \left(\frac{\lambda}{r_p} \right)^2 \quad (1)$$

И, наоборот, перетекание жидкого металла через капилляр под давлением p сопровождается возникновением разности потенциалов V на концах капилляра (потенциала переноса):

$$V_p = -0,4(1 - \epsilon) \frac{en\lambda^2}{\sigma\eta} p, \quad (2)$$

где e — заряд электрона; n и λ — соответственно концентрация и длина свободного

пробега носителей тока; σ — проводимость жидкого металла; r_p — радиус рабочего капилляра.

Величина и направление электрокинетических эффектов не зависят от типа проводимости металла.

В предлагаемой работе изложены методика и результаты исследования электрокинетических эффектов в ртути при комнатных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование проводилось двумя путями: измерением электрокинетической подвижности α уровня ртути на приборе типа А (рис. 1) и измерением разности уровней на приборе типа В при пропускании тока через рабочий капилляр.

Кларк [9] нашел для ртути электрокинетическую подвижность $\alpha = \frac{v}{E} = 2,5 \times 10^{-3}$ см²/в·сек на диафрагме в виде капилляра диаметром 1,5 мм, заполненного стеклянными шариками диаметром $\sim 0,1$ мм (v — скорость перемещения ртути под действием потенциала E).

Следует заметить, что в данном случае величины электрокинетических эффектов не поддаются строгому расчету из-за неопределенности геометрической формы сечения проводника. Поэтому нами были проделаны опыты на цилиндрических капиллярах ($r_p = (5 \div 20) \cdot 10^{-3}$ см) с целью проверки справедливости теории эффектов, данной в приближении теории свободных электронов [8].

Определение величины $(1 - \epsilon)$ из подвижности уровня. В откачанный до $\sim 10^{-3}$ мм

рт. ст. и просушенный при 150—200°С капилляр 10 (см. рис. 1) из колбы 1 в положении 11 наливалась ртуть двукратной дистилляции так, чтобы уровни ртути располагались примерно на середине горизонтальных участков *a* и *b* измерительных капилля-

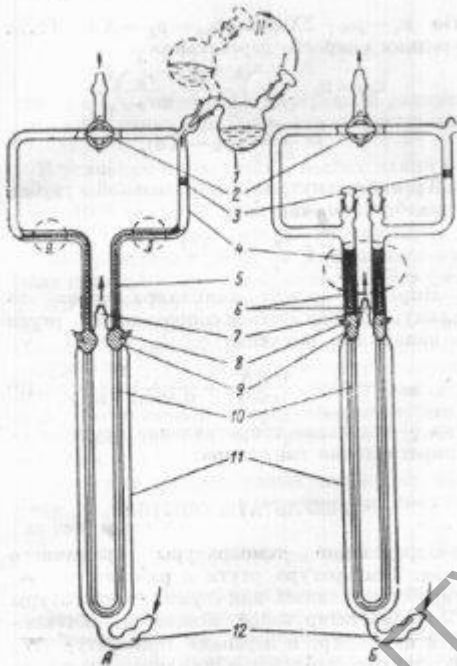


Рис. 1. Схемы приборов.

А—прибор для измерения электродвижущей силы подвижности; Б—прибор для измерения вязкости уровней. 1—колба с жидким металлом; 2—вакуумные краны; 3—стеклянные фильтры; 4—измерительные трубки с жидкостью, смачивающей поверхность стенок и ртути; 5—измерительный капилляр; 6—электроды; 7 и 8—выходной и входной патрубки для термостатирующей жидкости; 9—тонноподвижные электроды; 10—рабочий капилляр; 11—вольный рубашка.

ров. Положение уровней фиксировалось отсчетными микроскопами с ценой деления $(1,35 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ см/дел.

Поскольку прибор А очень чувствителен к изменению температуры (смещение уровней ~ 400 дел/град), приходилось весьма тщательно его термостатировать, помещая в ящик и термоизолируя все его части, за исключением небольших участков в области

уровней *a* и *b*. Кроме того, для уменьшения влияния эффекта Пельтье брали платиновые электроды (этот эффект на контакте ртуть—платина мал), которые помещали в значительном объеме ртути, что способствовало сильному рассеянию тепла; температура электродов измерялась железо-константановыми термомпарами с точностью до $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ °С.

Скорость перемещения уровней при заданном *V* измерялась (рис. 2) после достижения прибором температурного равновесия (точки \times ; при 90 микр. включен ток, при 100 микр. изменено направление тока; длина капилляра $L = 12$ см; $r_p = 5 \cdot 10^{-3}$ см;

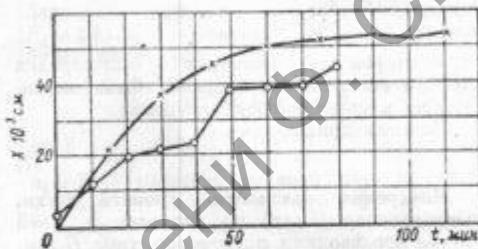


Рис. 2. Скорости перемещения уровней.

$V = 0,18$ в) или после изменения скоростей уровней на прямолинейном участке теплового расширения при изменении направления тока через 10—20 микр (точки \circ : $L = 16$ см; $r_p = 88 \cdot 10^{-3}$ см; $V = 0,36$ в). Скорость перемещения уровней была порядка $10^{-6} \pm 10^{-4}$ см/сек. Меньший наклон участка ломаной соответствует положительному потенциалу на электроде около этого уровня. Кривые получены на разных приборах.

Подвижность уровня определялась по формуле

$$\alpha_n = \frac{v_n}{E} \left(\frac{r_n}{r_p} \right)^2 = \frac{L_p}{V} \left(\frac{r_n}{r_p} \right)^2 v_n, \quad (3)$$

где v_n —наблюдаемая скорость движения; r_n —радиус измерительного капилляра; L_p —длина рабочего капилляра.

Учет трения при движении ртути в измерительном капилляре приводит к соотношениям:

$$v_n = \frac{Q}{S_n} = \frac{\pi r_p^4}{8\eta L S_n} \left(p_E - \frac{P}{S_n} \right), \quad (4)$$

где η — вязкость ртути; Q — объем ртути; S — сечение капилляра; F — сила трения в измерительном капилляре, равная

$$F = 2\pi\eta L_a v_n.$$

Тогда наблюдаемая подвижность уровня

$$\alpha_n = \alpha - \frac{1}{4} \frac{L_a}{L_p} \left(\frac{r_p}{r_n} \right)^2 \frac{L_p}{V} v_n. \quad (5)$$

Учитывая формулу (3), получим

$$\alpha = \alpha_n \left[1 + \frac{1}{4} \frac{L_a}{L_p} \left(\frac{r_p}{r_n} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

В приборе А обычно осуществлялись соотношения:

$$L_n \approx L_p; \quad \frac{r_p}{r_n} \approx 10^{-1},$$

т. е. второй член в скобках (6) был порядка 10^{-4} , а вносимая им поправка была значительно меньше ошибок измерения.

Поэтому принималось

$$\alpha = \alpha_n. \quad (7)$$

Измерение разности уровней ртути. Определение $(1-\varepsilon)$ по разности уровней ртути производили на приборе типа В (см. рис. 1), который отличался от прибора А только верхней измерительной частью. Пространство над уровнями заполнялось разбавленным раствором ртути в азотной кислоте или силиконовым маслом, в котором помещались стеклянные поплавки, касающиеся уровня ртути. Вся система помещалась в дьюар до головок поплавков так, что изменение комнатной температуры не сказывалось на положении уровней, а следовательно, и поплавков. Наблюдения велись за положением головок поплавков.

Чувствительность системы к температурным колебаниям была значительно снижена благодаря большому сечению измерительных участков и возможности лучшего термостатирования и составляла $3 \div 15$ дел/град или $10^{-3} \div 10^{-2}$ см/град. Движение уровня (повышение или понижение) под действием электроосмотического давления происходит очень медленно из-за малости последнего, а объем ртути, который должен перетечь до установления равновесия ($p_E = h_0 d$), сравнительно велик, следовательно, время перетекания t_n будет значительным (d — удельный вес ртути; h_0 — начальная разность уровней ртути).

Чтобы сократить время одного измерения, мы пользовались следующим приемом вычисления. Если за время $t \ll t_n$ уровень в одном колене сместился на величину X , то можно считать, что перетекание происходило под действием среднего давления $p_{ср} = \frac{p_E + p_X}{2}$.

Но $p_X = p_E - 2Xd$ и $p_{ср} = p_E - Xd$. Тогда средняя скорость перетекания

$$v_{ср} = v_n \left(\frac{r_n}{r_p} \right)^2 = \frac{X}{t} \left(\frac{r_n}{r_p} \right)^2 = \frac{r_p^2}{8\eta L_p} (p_E - Xd). \quad (8)$$

Трением внутри измерительной трубки пренебрегаем, так как

$$\left(\frac{r_n}{r_p} \right)^2 \approx 10^2.$$

Выражая радиус капилляра через его длину, проводимость и сопротивление ртути в капилляре, получим

$$(1-\varepsilon) = \frac{\eta L_p c X}{0,1 \text{ см} \lambda^2 V t} \left(\frac{4\eta L_p X}{8\eta \text{ см} \lambda^2 V H} \right), \quad (9)$$

где ρ — удельное сопротивление ртути; R — сопротивление капилляра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Определение температуры граничного слоя. Температура ртути в рабочем капилляре определялась как сумма температуры T_r термостатирующей жидкости, обтекающей капилляр, и перепада температур ΔT_j на стенках рабочего капилляра, возникающего благодаря выделению дещ-джоулева тепла в рабочем капилляре:

$$T = T_r + \Delta T_j.$$

Предположим, что температура соприкасающихся поверхностей ртути и стенки капилляра одна и та же и равна температуре T ртути в граничном слое (нас интересует именно температура граничного слоя), а температура наружной поверхности капилляра равна температуре T_r термостатирующей жидкости.

Поток тепла q , проходящий через слой толщиной dr внутри стенки капилляра, будет равен

$$q = -\Lambda 2\pi r L_p \frac{dT}{dr} = \frac{V}{R}. \quad (10)$$

Отсюда

$$\Delta T_f = \frac{V^2 \ln\left(\frac{r_0}{r_p}\right)}{2\pi\lambda L_p R}$$

Для температуры граничного слоя ртути получим

$$T = T_f + \frac{V^2 \ln\left(\frac{r_0}{r_p}\right)}{2\pi\lambda L_p R} \quad (11)$$

где r_0 и r_p — внешний и внутренний радиусы рабочего капилляра; λ — теплопроводность стекла.

В условиях проведенных исследований перепад температур на стенках капилляра был от $4 \cdot 10^{-3}$ до 15°C и в тех случаях, когда $\Delta T < 3^\circ \text{C}$, не принимался во внимание.

Выбор величин η и λ . Для вычисления величины $(1 - \epsilon)$ в формуле (9) вязкость ртути взята из работы [10], а концентрация носителей вычислена из постоянной Холла $R_H = -74,6 \cdot 10^{-6}$ (в единицах CGSM) [11]. Получаемая отсюда величина $n = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ очень хорошо совпадает с n_1 , вычисленной в предположении, что у ртути имеются два электрона проводимости на атом.

Величину средней длины свободного пробега λ электронов проводимости получим из соотношения

$$\rho\lambda = 3,6 \cdot 10^{-11} \text{ ом} \cdot \text{см}^2, \quad (12)$$

выведенного экспериментально для твердой ртути [3, 6] при низких температурах. Этим соотношением мы воспользуемся, считая, что в жидкой ртути сохраняется определяющая роль «ближнего порядка» и соотношение (12) остается в силе для жидкой ртути. Тогда

$$\lambda = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}$$

Смещения уровней ΔN_1 и ΔN_2 . Эти смещения являются результирующими смещениями, во-первых, под действием тока $\Delta N_{E_{1,2}}$, и во-вторых, вследствие изменения температуры ртути в приборе $\Delta N_{T_{1,2}}$:

$$\Delta N_{1,2} = \pm \Delta N_{E_{1,2}} \pm \Delta N_{T_{1,2}} \quad (13)$$

Смещения ΔN_{E_1} и ΔN_{E_2} имеют разные знаки в левом и правом коленах прибора, тогда как $\Delta N_{T_{1,2}}$ — одинаковые (правая и левая части прибора находятся в одинако-

вых температурных условиях). Поэтому, взяв разность смещений уровней за время t с учетом знака, мы в некоторой степени исключим влияние температуры на величину X :

$$X = \frac{(\pm \Delta N_{E_1} + \Delta N_{T_2}) - (\pm \Delta N_{E_2} \pm \Delta N_{T_1})}{2} = \pm \frac{\Delta N_{E_1} + \Delta N_{E_2}}{2} \quad (14)$$

Поскольку смещение одного из уровней в U -образном капилляре происходит под действием малой электроосмотической силы $F_E = p_E S_p$, силы вязкого трения $F_{\text{тр}} = -2\pi\eta L_p \dot{X}$ ($\dot{X} = \frac{dx}{dt}$) и силы, возникающей благодаря разности уровней $2X$, равной $F_g = 2dX S_p$, уравнение движения уровня будет иметь вид

$$\ddot{X} + 2\beta\dot{X} + \omega^2 X = A, \quad (15)$$

где $\beta = \frac{\eta}{\delta r_p}$; $\omega^2 = \frac{2g}{L_p}$; $A = \frac{h_0 g}{L_p}$ (δ — плотность; $h_0 = 2h$ — разность уровней при $p_E = h_0 d$; g — ускорение силы земного тяготения).

Решение уравнения (15) дает аperiodические колебания уровня

$$X = h \left\{ 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \exp \left[\alpha_1 \left(\frac{r_0}{r_p} \right)^2 t \right] \right\}, \quad (16)$$

где $\alpha_{1,2} = \beta \pm \sqrt{\beta^2 - \omega^2}$ — корни характеристического уравнения, соответствующего дифференциальному уравнению (15).

Электрокинетическая подвижность α измерялась на приборах с капиллярами радиусом $r_p = (5 \div 15) \cdot 10^{-3} \text{ см}$ при плотностях тока $10^2 \div 10^3 \text{ а/см}^2$. Среднее значение измерений при $T = 20 \div 30^\circ \text{C}$ равно

$$\alpha = (2,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек},$$

что совпадает с результатами Клемма [9], полученными в опытах с диафрагмой из стеклянных шариков. Как следует из теории [8], при учете формулы Пуазейля для вязкой жидкости электрокинетическая подвижность

$$\alpha = \frac{c}{E} = \frac{Q}{SE} = \frac{0,1(1-\epsilon) e n \lambda^2}{\eta} \quad (17)$$

не зависит от размеров и геометрической формы сечения образца и является свойством вещества, зависящим от величин n , λ , η и $(1 - \epsilon)$.

В результате измерения величины $(1 - \varepsilon)$ по разности уровней получилось для ртути $(1 - \varepsilon) = (2,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-2}$.

В то же время, используя электрокинетическую подвижность при $\mu = 8,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^2$, $\lambda = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}$, $\eta = 1,54 \cdot 10^{-2} \text{ нз}$ получаем

$$(1 - \varepsilon) = \frac{\alpha \eta}{0,1 \varepsilon \mu \lambda^2} \approx 2,1 \cdot 10^{-2}$$

Как видим, оба способа измерений дают совпадающие результаты.

Обратный электрокинетический эффект. Была произведена попытка измерить потенциал переноса. Опыты показали, что электрокинетический эффект существует, величина его $\frac{V_p}{p} \approx 10^{-9} \text{ в/мм рт. ст.}$. Обнаружено нагревание перетекающей через капилляр ртути, что вызывает возникновение термоэлектродвижущей силы на контактах ртуть—платина того же порядка, что и V_p . Можно надеяться, что путем повышения чувствительности установки и увеличения объемов металла у электродов или удаления электродов от концов капилляра удастся устранить влияние термоэлектродвижущей силы и измерить потенциал переноса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали результаты экспериментов, электрокинетические эффекты в ртути вполне

можно, однако, предположить, что все электроны (вообще, носители тока) имеют диффузное рассеяние на границе раздела ($\varepsilon = 0$), но в слое у стенки толщиной $\sim 3\lambda$ вязкость жидкости существенно повышена, что приводит к снижению электрокинетического эффекта. Это предположение весьма правдоподобно, если учесть экспериментальные данные и теоретические соображения [3—7, 12—15].

Поскольку электрокинетические эффекты определяются процессами только в граничном слое, то можно приближенно принять, что вязкость η , входящая в формулу электрокинетической подвижности (17), является средней для граничного слоя толщиной около 3λ .

Предположение, что вязкость у стенки отлична от вязкости в объеме, можно рассматривать как следствие теории вязкости жидкости [12]. Подвижность частиц ртути в мономолекулярном слое у стенки стеклянного капилляра, как показывает теоретический расчет [14], в 10^4 раз меньше, чем подвижность в объеме, и выражается отношением

$$\frac{\mu_{гр}}{\mu} \approx \exp \frac{W - W_{гр}}{kT}$$

где W — поверхностная энергия микрочастицы внутри жидкости, появляющаяся в результате перехода частицы из данного положения равновесия в какое-либо другое;

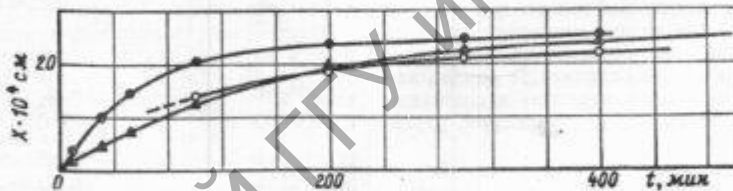


Рис. 3. Смещение уровня в зависимости от времени (прибор В).

не поддаются измерению не только на диафрагмах, имеющих более высокую чувствительность [9], но и на одиночных капиллярах.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что при комнатных температурах система ведет себя так, как если бы имело место почти зеркальное отражение от грани электронов и дырок.

$W_{гр}$ — то же, но в мономолекулярном слое у стенки. Оценка средней вязкости ртути при $\varepsilon = 0$ (при принятых значениях μ и λ) дает

$$\eta_{гр} = \frac{0,1 \varepsilon \mu \lambda^2}{\alpha} = 0,7 \text{ нз.}$$

Следовательно, средняя вязкость ртути непосредственно вблизи границы ртуть—

стекло в слое толщиной около 3λ почти на два порядка больше, чем в объеме.

На рис. 3 сравниваются кривые, построенные по уравнению (16) для вязкости ртути при 20°C в объеме $\eta_1 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ лз (●) и $\eta_{\text{пер}} = 0,7$ лз (▲), с экспериментальными кривыми (○). Как видно из рисунка, точки экспериментальной кривой ($r_p^2 = 4,7 \cdot 10^{-5}$ см, $L_0 = 42$ см, $h_0 = 48 \cdot 10^{-4}$ см, $V = 8,4$ е) располагаются ближе к кривой со средней вязкостью.

На свойства граничного слоя (смачивание, контактный потенциал, вязкость и пр.)

должны оказывать сильное влияние температура и примеси. Можно ожидать значительной зависимости электрокинетических эффектов в жидкой ртути от температуры и примесей.

Представляется существенным открывавшаяся возможность изучения аномалий вязкости вблизи границ твердое тело — жидкость с помощью исследования электрокинетических эффектов.

Поступила в Редакцию 15/VIII 1962 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Thomson. Proc. Camb. Phil. Soc., 11, 429 (1901).
2. K. Fuchs. Proc. Camb. Phil. Soc., 34, 100 (1938).
3. H. Dingle. Proc. Roy. Soc., A291, 545 (1950).
4. R. Chambers. Proc. Roy. Soc., A292, 378 (1950).
5. R. Chambers. Nature, 165, 239 (1950).
6. E. Andrew. Proc. Phys. Soc., A62, 77 (1949).
7. А. Р. Регель, В. И. Кайдалов. «Изв. техн. физ.», 28, 407 (1958).
8. Г. Е. Пикус, В. Б. Фликс. «Физика твердого тела», 1, 1062 (1959); В. Б. Фликс, Г. Е. Пикус. Там же, 1, 1147 (1959).
9. A. Kleim. Z. Naturforsch. 13^a, 1039 (1958).
10. Liquid Metals Handbook, Washington, AEC, 1950.
11. P. Kendal, N. Cusack. Phil. Mag., 6, 419 (1961).
12. И. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
13. О. А. Геращенко, М. М. Назарчук. «Изв. техн. физ.», XXVII, 12 (1957).
14. Д. М. Толстой. «Докл. АН СССР», LXXXV, № 5, 1039 (1952).
15. Б. В. Дерягин, В. В. Парасев, З. М. Зорин. Строение и физические свойства веществ в жидком состоянии. Изд. Киевского университета им. Т. Г. Шевченко, 1954, стр. 144.



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ