

Трансляционная симметрия примесных атомов слабопроводящих органических жидкостей

И. И. Берил, М. К. Болога

Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: mbologa@phys.asm.md

Методом термостимулированного разряда применительно к слабопроводящим органическим жидкостям показана их кластерно-кристаллическая структура. Получены зависимости тока термостимулированного разряда от температуры и времени разрядки, имеющие δ -образный вид. Термоионизация примесных центров происходит при строгих температурах по всему объему предварительно заряженной инъекцией жидкости, что возможно при эквивалентном пространственном расположении примесных центров и окружающих их атомов. Примененный метод позволяет анализировать весь объем жидкости.

Ключевые слова: термостимулированный разряд, органические жидкости, структура, примесные центры, трансляционная симметрия.

УДК 665.347.8

Доказательство трансляционной симметрии примесных атомов слабопроводящих органических жидкостей (растительные нефтяные масла и их фракции) основано на постоянстве энергии термической ионизации при эквивалентном пространственном расположении примесных атомов. В исследованиях использовался метод термостимулированного разряда (ТСР) заряженной суспензии минеральный воск–рафинированное подсолнечное масло (воск – органическое соединение, растворяющееся при 60–65°C в масле, дающее примесные атомы в жидкости). Экспериментальная установка (рис. 1) содержит экранирующую камеру, ячейку с исследуемой средой, камеру нагрева, источник высокого напряжения, сосуд Дьюара с жидким азотом и измерительные приборы. Электрическая схема включает цепь высокого напряжения для инъекции заряда в жидкость и цепь ТСР для регистрации тока и других характеристик.

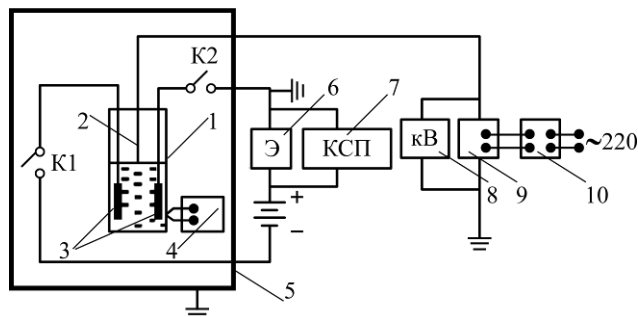


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – ячейка; 2 – высоковольтный электрод; 3 – электроды цепи ТСР; 4 – термopара; 5 – экран; 6 – электрометр; 7 – потенциометр; 8 – киловольтметр; 9 – источник высокого напряжения; 10 – вариатор.

Рабочий участок (рис. 2) состоит из цилиндрического прозрачного сосуда, в котором по

центру сквозь фторопластовый изолятор установлен заостренный высоковольтный электрод. Острие расположено на 1 мм над поверхностью исследуемой суспензии. Два электрода цепи ТСР установлены в жидкости в цилиндрическом сосуде.

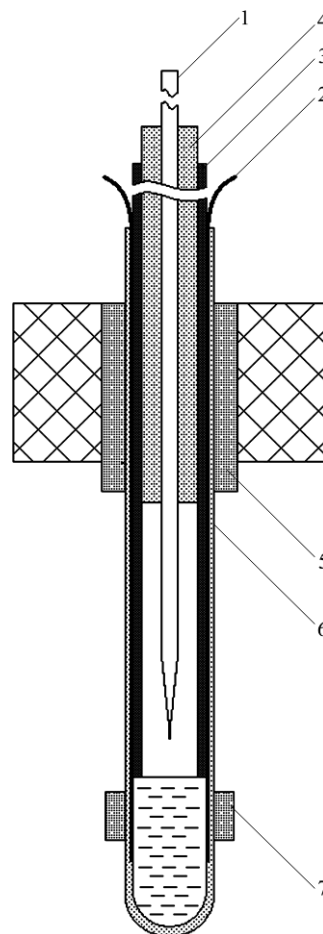


Рис. 2. Рабочий участок. 1 – высоковольтный электрод; 2 – электроды ТСР; 3 – трубка; 4 – держатель; 5 – изолятор; 6 – цилиндрический сосуд; 7 – кольцо.

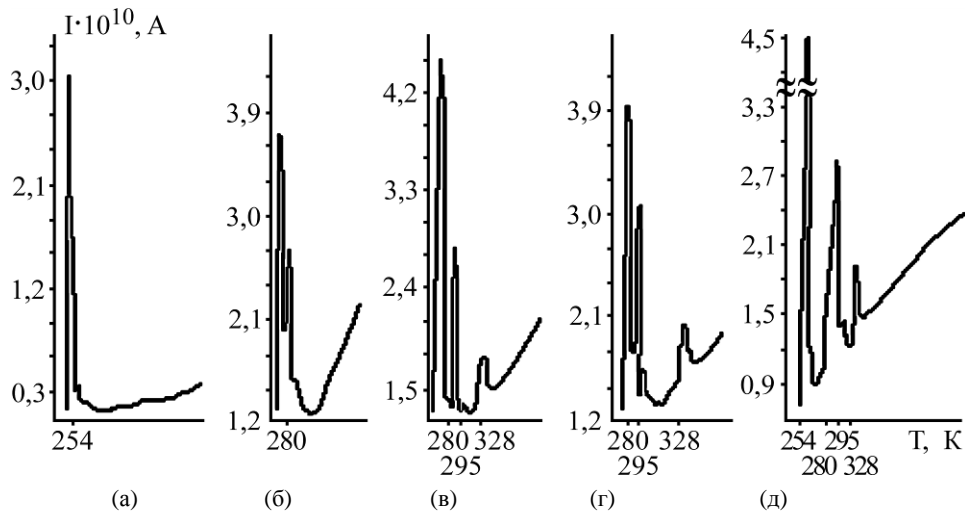


Рис. 3. Термоотограмма ТСР заряженной суспензии, φ : (а) – 0; (б) – 0,001; (в) – 0,004; (г) – 0,006; (д) – 0,01.

Для обеспечения полной релаксации заряда суспензию воск–масло первоначально нагревали до 100°C , затем инжестировали заряд и охлаждали до минус 18°C . После зарядки отключали цепь высокого напряжения, включали цепь ТСР и постепенно нагревали суспензию, регистрируя токи. Темп нагрева сохраняли постоянным.

На термоотограммах (рис. 3) наблюдаются характерные пики, определяющие энергии ионизации примесных центров и пик релаксации ионного заряда (первый), наблюдаемый при различных температурах. При отсутствии примесей или малой их концентрации (рис. 3а,б) количество и высота пиков ионизации электронных ловушек малы. С ростом концентрации дисперсной фазы возрастает количество примесных микроцентров, ответственных за захват инжеструемых электронов. Площади под пиками характеризуют концентрацию зарядов.

Из представленных термоотограмм следует, что при концентрации воска $C > 1\%$ электродный заряд сопоставим или превосходит ионный.

Ранее [1] была получена максимальная плотность инжестрированного заряда, составляющая $3,6 \cdot 10^{-2}$ Кл/м³ в постоянном пульсирующем поле отрицательной полярности при средней напряженности поля $E = 3 \cdot 10^5$ В/см. Измерение отношения площади под ионным пиком (первый на рис. 3д) к суммарной площади под двумя электродными пиками на термоотограмме показывает, что отношение ионного заряда к электронному равно 0,8, то есть электронных носителей заряда на 20% больше, чем ионных. Если примесные атомы занимают в жидкости неэквивалентные пространственные положения, то энергия ионизации захваченных ими электронов будет различной. Так как энергии взаимодействия с соседними атомами будут различными, то и примесные атомы ионизируются при различных температурах.

В опытах (рис. 3в–д) наблюдаются пики тока (второй, третий) при одинаковых температурах. Максимумы пиков имеют дельтообразный вид и при наложении пиков температуры совпадают, что свидетельствует о равенстве их энергии ионизации и эквивалентном пространственном положении, то есть выполняется трансляционная симметрия примесных атомов. Так как окружение примесных атомов (ближайшее) одинаково, то выполняется трансляционная симметрия и для ближайших соседних атомов жидкости. Слабопроводящие органические жидкости состоят из мелких кристаллических структур – кластеров, определяющих микро- и макроскопические характеристики вещества. В частности, изотропность слабопроводящих органических жидкостей по электрофизическим характеристикам можно объяснить ориентацией атомов в кластерах по направлению поля, то есть атомы поляризуются и обладают дипольным моментом.

Экспериментальное доказательство кластерно-кристаллического строения жидкости требует переопределения ее вязкости, меняет механизм электропроводности, по-новому объясняет большинство явлений кинетической теории жидкости, переводя ее из молекулярно-кинетической в кластерно-кинетическую. «Прыжки» в жидкости совершают не атомы и молекулы, а кластеры.

Кластерная структура особенно проявляется в органических жидкостях и полимерах. Рентгеноструктурным анализом исследованы структуры ряда полимерных систем в широком интервале температур (вплоть до превышающих температуру плавления полимера на 100°C и более) [2]. Анализ дифракционных картин и кривых распределения электронной плотности показывает, что при плавлении, например полиэтилена, происходит изменение ромбической упаковки до гексагональной в жидком полимере, то есть кри-

сталличность полимера сохраняется в жидком состоянии.

Для слабопроводящих жидкостей, таких как дистиллированная вода с простыми молекулами, рентгенографическими исследованиями [3, 4] показано, что они имеют тетраэдрическую структуру при температурах до 4°C и ближний порядок кристалличности. С повышением температуры происходят изменение структуры и переход от тетраэдрической к более плотной упаковке молекул. Так как при плотной упаковке тетраэдров кластеры занимают больший объем, чем при плотной упаковке кубов, то плотность воды больше, чем плотность льда.

Кластерно-кристаллическая структура наблюдается и при достаточно высоких температурах. Например, в жидких металлах, относящихся к проводящим жидкостям, что свидетельствует о том, что механизм формирования кристаллических структур одинаков для всех жидкостей [5].

Таким образом, разработана новая методика исследований трансляционной симметрии атомов слабопроводящей жидкости. Получены зависимости тока термостимулированного разряда от температуры и времени в слабопроводящей суспензии воск–подсолнечное масло.

В зависимости от тока разрядки максимумы (пики) электронного тока наблюдаются при одинаковых температурах, что свидетельствует об эквивалентных положениях ионизирующихся примесных атомов, а это возможно только при соблюдении трансляционной симметрии атомов.

Электронный ток сопоставим по величине с ионным и при концентрации воска 1 вес.% он превосходит ионный на 20%.

Введение промежуточной кластерно-кристаллической структуры позволяет адекватно опре-

делить микрофизические характеристики жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Берил И.И., Цуляну К.И. Кинетика зарядки суспензии воски–подсолнечное масло в поле инжектирующих электродов. *Электронная обработка материалов*. 1991, (5), 57–59.
2. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Физическая кинетика*. М.: Наука, 1979.
3. Данилов В.И. *Избранные труды*. Киев: Изд-во УССР, 1971. 600 с.
4. Скрышевский А.Ф. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.
5. Мельников Г.А., Вервейко В.Н., Буданов А.Ю. Акустические свойства жидких металлов в рамках кластерной модели. *Сборник научных трудов Курского госуниверситета «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики»*. 2012, (38), 57–67.

Поступила 06.07.12

Summary

The cluster-crystalline structure of weakly conducting organic liquids has been demonstrated using the thermostimulated discharge (TSD) method. The dependences of the TSD current on the temperature and discharge time are presented in a δ -like shape. The thermal ionization of the impurity centers occurs at the specified temperatures over the entire volume of the liquids charged previously by the charge injection, which is possible only when the impurity centers and adjacent atoms occupy the equivalent space positions. The applied methods allow one to analyse the total volume of the liquid studied.

Keywords: thermostimulated discharge; organic liquids; structure; impurity centers; translational symmetry.