

03

Гистерезис и отрицательное дифференциальное сопротивление вольт-амперной характеристики водного мостика

© В.Б. Ошурко,¹ А.Н. Федоров,¹ А.А. Ропяной,¹ М.В. Федосов²

¹ Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115409 Москва, Россия
e-mail: ball_lightning@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 ноября 2013 г.)

Экспериментально обнаружено, что обсуждавшиеся в последнее время свойства нанопористых ионно-обменных мембран (гистерезис вольт-амперной характеристики в растворе и отрицательное дифференциальное сопротивление) не связаны со свойствами мембраны. Показано, что эти эффекты наблюдаются также в парящем водном мостике и в трубках, заполненных водой, и, по-видимому, обусловлены геометрической формой жидкого проводника. Предложено качественное объяснение наблюдаемых явлений.

В последнее время большое внимание уделяется свойствам микро- и нанопористых мембран с ионно-обменными поверхностями [1,2]. Это связано с возможностью пространственного разделения положительных и отрицательных ионов, контролируемого полем, и, как следствие, возможностью управления pH среды и протеканием реакций на уровне микрочипов. В недавней работе [3] обнаружено, что на отрицательной ветви вольт-амперной характеристики (ВАХ, $U < 0$) такой мембраны в растворе соли при последовательном увеличении и уменьшении напряжения возникает гистерезис и имеется участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. В работе [3] это явление связывается со специфическими свойствами мембраны, в частности, с возникновением сильных электрических полей на поверхности мембраны и возможностью эффекта Вина. Эффект Вина состоит в электролитической диссоциации дипольной молекулы (в [3] — молекулы воды), помещенной в электрическое поле с высокой напряженностью ~ 10 MV/cm. Этот эффект приводит к появлению новых зарядов, и, как показывает численная модель, предложенная в [3] обеспечивает появление гистерезиса ВАХ и отрицательного сопротивления.

Однако, как будет показано в настоящей работе, сходные явления — гистерезис ВАХ и участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением — возникают и в значительно более простой системе — „парящем“ водном мостике с напряженностью поля в нем порядка $\sim 5\text{--}15$ kV/cm, которое значительно ниже, рассмотренного в работе [3]. Отсюда ясно, что сложная модель, предложенная в [3], не является необходимой. Такой водный „мостик“ — цилиндрическое образование из воды — возникает между двумя сосудами, наполненными дистиллированной водой и находящимися на расстоянии несколько миллиметров, при подаче напряжения $\sim 5\text{--}15$ kV на погруженные в воду электроды [4]. В водном мостике, как известно, обнаружен целый ряд неожиданных эффектов (не возникающих в мостиках других жидкостей): осцилляции уровней воды в

сосудах, одновременное существование противоположенных потоков воды [4], различие структуре воды в „сердцевине“ и в „оболочке“ мостика [5] и др.

Ниже представлены результаты, которые позволяют рассмотреть гораздо более простой механизм разделения зарядов, гистерезиса ВАХ и отрицательного дифференциального сопротивления, нежели предложенный в [3]. Именно этот простой механизм, очевидно, и должен использоваться при создании чипов для управления химическими реакциями.

Методика экспериментов

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки. Установка состояла из блока регулируемого высокого напряжения 7, подключенного к двум электродам из нержавеющей стали, которые были помещены в цилиндрические стеклянные химические сосуды. Питающее постоянное напряжение в экспериментах изменялось в пределах $U_0 = 0\text{--}5000$ V. Измерение тока проводилось путем включения в цепь миллиамперметра, последовательно с блоком питания. При подаче напряжения между сосудами устанавливался водный мостик 4. В ряде экспериментов вместо мостика использовалась полностью заполненная водой стеклянная трубочка диаметром 2 или 4 mm. Второй измерительный прибор — высоковольтный вольтметр 5, измеряющий падение напряжения на мостике (трубочке) U , — состоял из включенного параллельно с мостиком (стеклянной трубочкой) микроамперметра с суммарным ограничительным сопротивлением 100 M Ω . Подключение в цепь производилось при помощи двух подведенных к краям мостика (или стеклянной трубочки) зондов диаметром 0.5 mm из нержавеющей стали. Длина трубочек, как и мостика, составляла 20 mm. Во всех экспериментах использовалась бидистиллированная вода с удельным сопротивлением $7.4 \cdot 10^6$ M Ω /cm. Измерение вольт-амперной характеристики производилось следующим образом. Вначале

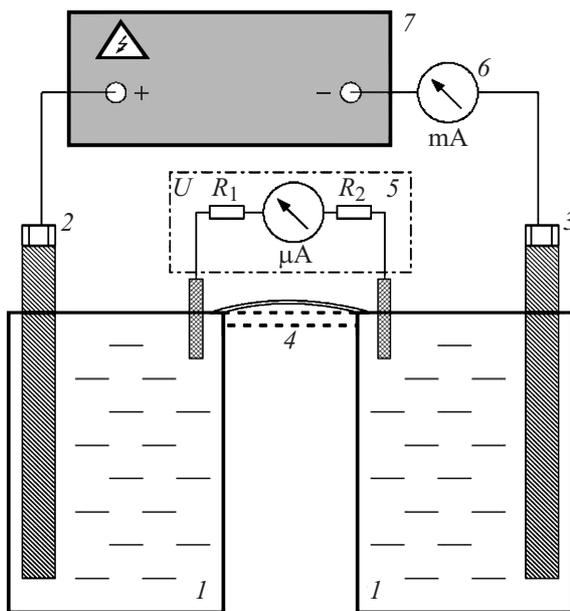


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — сосуды с дистиллированной водой, 2 — анод (нержавеющая сталь), 3 — катод (нержавеющая сталь), 4 — область водного мостика или стеклянной трубки с водой (2–4 мм) с погруженными электродами для измерения разности потенциалов, 5 — высоковольтный вольтметр, 6 — миллиамперметр, 7 — блок регулируемого высокого напряжения (0–30 кВ).

на электроды быстро (1–2 с) подавалось высокое напряжение ($\sim 4\text{--}5\text{ кВ}$), необходимое для образования водного мостика. Затем напряжение, подаваемое блоком 7, плавно уменьшалось до срыва мостика. При этом регистрировались напряжение U на краях мостика (или стеклянной трубки) и протекающий ток I при уменьшении напряжения питания. Очевидно, в этом случае мостик образуется только при уже поданном высоком напряжении и зарегистрировать всю прямую ветвь ВАХ (т.е. ветвь с увеличением напряжения от нуля), а также всю обратную ветвь (после срыва мостика) не представляется возможным. В экспериментах со стеклянными трубками такой проблемы нет и возможна регистрация как прямой, так и обратной ветвей ВАХ во всем диапазоне 0–5000 В.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена вольт-амперная характеристика (т.е. зависимость тока от напряжения) в водном мостике, полученная при снижении напряжения U_0 источника питания. Как можно видеть, зависимость имеет сложную форму, далекую от линейной. Заметный разброс экспериментальных точек связан, вероятно, с некоторой нестабильностью самого водного мостика. Видно, что при снижении внешнего напряжения U_0 напряжение на краях мостика U и ток вначале падают, а затем при дальнейшем уменьшении тока напряжение на краях, напротив, начинает возрастать. В случае, если вода имеет

большее количество примесных ионов (т.е. меньшее удельное сопротивление), как видно из рис. 2, *b* картина качественно сохраняется. В области токов, меньших 1 мА, при снижении тока напряжение возрастает, т.е. наклон кривой $I(U)$ отрицательный и имеет место отри-

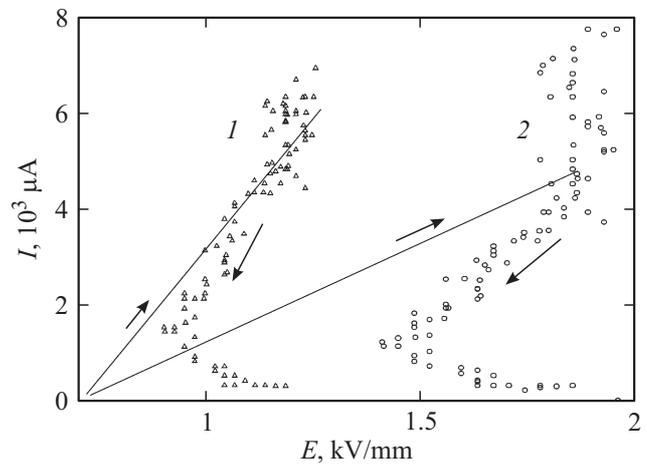


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика водного мостика (снижение внешнего напряжения). Ограничения по току и напряжению (сверху и снизу) связаны со срывом или пробоем мостика. 1, 2 — разное начальное удельное сопротивление (количество ионов, в том числе примесных) дистиллированной воды. Видны участки отрицательного дифференциального сопротивления (области отрицательного наклона $I(U)$).

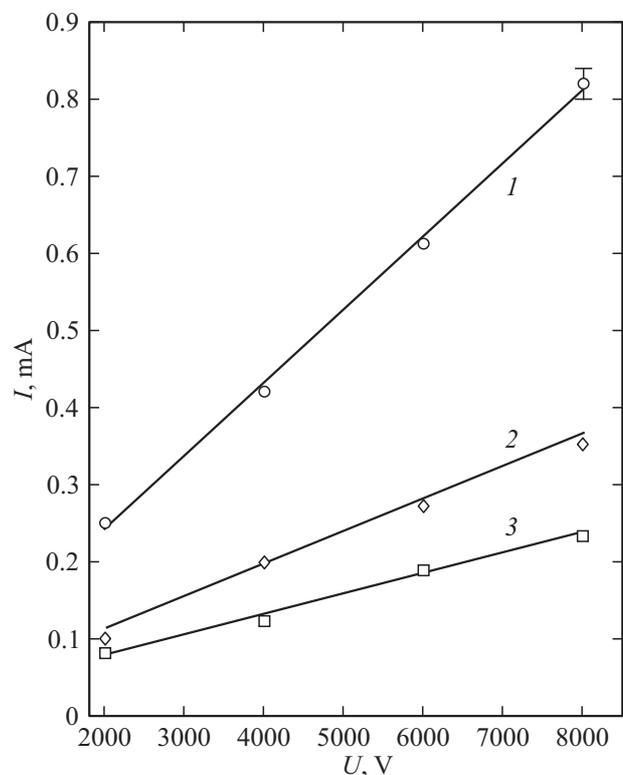


Рис. 3. Контрольные вольт-амперные характеристики источника питания на резисторах (1) — 1.0, (2) — 3.0 и (3) — 5.0 МΩ.

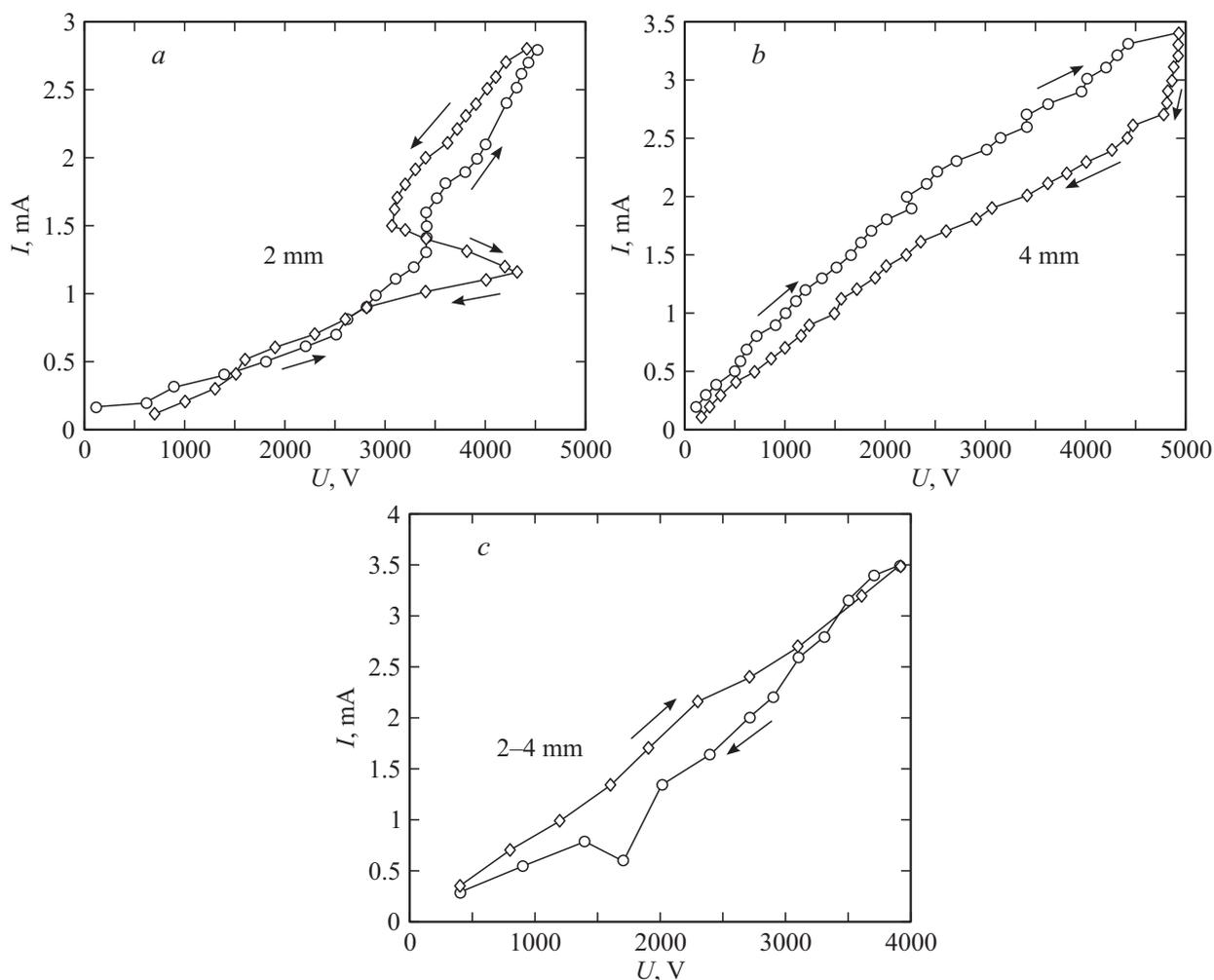


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики дистиллированной воды, заключенной в стеклянную трубку диаметром a — 2, b — 4, c — 2–4 mm („усеченный конус“).

цательное дифференциальное сопротивление $dI/dU < 0$. Это выглядит так, как будто при снижении внешнего напряжения включается дополнительный источник ЭДС.

Чтобы выявить возможные эффекты, вызванные особенностями используемой аппаратуры, были проведены измерения аналогичных вольт-амперных характеристик на модельных сопротивлениях (высоковольтных резисторах КЭВ-5) с близкими сопротивлениями (рис. 3). Как можно видеть, вольт-амперные характеристики не имеют каких-либо особенностей и полностью совпадают с омическими. Кроме того, прямые на рис. 3 подтверждают, что использованный высоковольтный источник являлся стабилизированным источником напряжения, а не тока. Таким образом, можно полагать, что эффекты отклонения ВАХ от линейной на рис. 2 связаны именно со свойствами воды в условиях водного мостика, а не с особенностями экспериментальной установки.

Как указывалось, в случае водного мостика практически невозможно измерить вольт-амперную характеристику за пределами диапазона рис. 2 по причине срыва мостика. Однако водный мостик можно смодели-

ровать, используя стеклянные трубки соответствующего диаметра, заполненные водой. Кроме того, возникает другой вопрос: как связаны эффекты на рис. 2 с чисто геометрическими характеристиками такой системы, как водный мостик? Заметим, что при регистрации ВАХ воды в большом сосуде подобных явлений до сих пор не наблюдалось. Для выявления эффектов геометрии системы и регистрации ВАХ как при возрастании напряжения, так и убывания ниже, чем на рис. 2, была проведена серия экспериментов, в которых водный мостик заменялся стеклянными трубками различного диаметра, заполненными водой.

Результаты приведены на рис. 4. Как можно видеть, в случае трубки диаметром 2 mm возникает сложная кривая с явно заметным гистерезисом и участком с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Можно заметить, что возрастающая ветвь ВАХ также имеет нелинейный (усиливающийся) характер. При увеличении диаметра трубки до 4 mm, как видно из рис. 4, b , гистерезисный характер кривой сохраняется, однако область с отрицательным дифференциальным

сопротивлением уже исчезает. В случае трубки с диаметром, меняющимся от 2.0 до 4.0 mm вольт-амперная характеристика приведена на рис. 4, с. Отметим, что в отличие от работы [3], где наблюдалась N -образная характеристика, в нашем случае характеристика имеет S -образный вид.

Дополнительно, используя теньевую съемку, в стеклянных трубочках были обнаружены электрогидродинамические течения. На прямой ветви ВАХ наблюдался преимущественный поток воды от сосуда, в который помещен катод к сосуду с анодом. Поток несколько ускорялся с увеличением напряжения. При уменьшении напряжения поток сохранял свое преимущественное направление, но в момент выхода ВАХ на участок отрицательного дифференциального сопротивления, S -участок, поток скачком изменялся на противоположный.

Детальный анализ полученных результатов пока не проведен. Однако сразу можно предложить качественное объяснение большинства наблюдаемых явлений. Во-первых, из приведенных результатов ясно, что гистерезисный характер кривой связан прежде всего с геометрией (уменьшением и увеличением сечения) проводника по ходу тока. Как известно, носителями заряда в дистиллированной воде являются в основном ионы гидроксила OH^- и протоны H^+ (ионы гидроксония H_3O^+) в объеме жидкости. В случае, например, уменьшения сечения проводника в направлении движения зарядов, плотность зарядов в этом направлении, очевидно, возрастает. В силу различной подвижности и разного направления движения этих ионов может возникнуть область нескомпенсированного заряда (в районе уменьшения сечения проводника). Очевидно, что с разных краев области сужения могут образоваться заряды разных знаков. Эти две области и могут являться источником ЭДС, приводящим к гистерезису и отрицательному дифференциальному сопротивлению.

Очевидно, такая область при ее образовании будет иметь такой градиент концентрации ионов, что он будет препятствовать протеканию тока. Тем самым формирование области нескомпенсированного заряда, очевидно, должно вызывать тенденцию к уменьшению тока, т.е. нелинейность прямой (возрастающей) ветви ВАХ должна иметь характер „насыщения“. В эксперименте оказывается наоборот: нелинейность имеет усиливающийся характер (рис. 3). Это можно объяснить, скорее всего, каким-то механизмом генерации носителей зарядов, т.е. электролитической диссоциации молекул воды. Предложенный в [3] механизм Вина, очевидно, в нашем случае все-таки маловероятен. Действительно, этот механизм требует напряженностей электрического поля в десятки мегавольт на метр; в наших экспериментах напряженности поля были на несколько порядков меньше. Гораздо более вероятным выглядит механизм электролитической диссоциации, например, предложенный в [6].

В заключение отметим: 1) в отличие от модели [3] наличие ионно-обменной мембраны и раствора соли

вовсе не является необходимым для возникновения гистерезиса вольт-амперной характеристики водной среды, а также возникновения участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением. 2) природа этих явлений (гистерезиса и отрицательного сопротивления), по-видимому, связана с переменным сечением жидкого проводника с ионными носителями заряда. 3) маловероятно, что именно эффект Вина является причиной электролитической диссоциации молекул воды (т.е. источником новых зарядов) в наших условиях.

Список литературы

- [1] Cheng L.-J., Chang H.-C. // *Biomicrofluidics*. 2011. Vol. 5. P. 046 502.
- [2] Tanaka Y. // *J. Membr. Sci.* 2010. Vol. 350. P. 347.
- [3] Conroy D.T., Craster R.V., Matar O.K., Cheng L.-J., Chang H.-C. // *Phys. Rev. E*. 2012. Vol. 86. P. 056 104.
- [4] Fuchs E.C., Gatterer K., Holler G., Woisetschlager J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. P. 185 502-7.
- [5] Ошурко В.Б., Ропяной А.А., Федоров А.Н., Федосов М.В., Шелаева Н.А. // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. Вып. 11. С. 126.
- [6] Manykin E.A., Oshurko V.B. // *Laser Physics*, 2007. Vol. 17. N 6. P. 842–852.