01;05

Модель сверхчувствительности сжимаемых кристаллогидратов в сверхнизкочастотных электрических полях

© *Е.Г. Фатеев*

Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск
E-mail: fateev@ipm.uni.udm.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2000 г.

Предложена новая модель, объясняющая существенное падение механической устойчивости сильно сжимаемых кристаллогридратов в весьма слабых сверхнизкочастотных электрических полях. Модель основана на расссмотрении дегидратирующихся при сильном сжатии кристаллогидратов в виде дисперсных систем, которые можно описывать посредством потенциалов взаимодействия неточечных электрических осцилляторов с сильно переменными дипольными моментами. Расчеты свидетельствуют о реалистичности предложенных модельных представлений.

Недавно в экспериментах с эффектом Бриджмена (взрывоподобная неустойчивость диэлектрических твердых тел при их сильном одноосном сжатии в области высоких давлений) обнаружено значительное падение порога устойчивости кристаллогидратов на весьма слабое воздействие сверхнизкочастотным (СНЧ) $\omega < 10^3$ Hz электрическим полем в весьма узких СНЧ диапазонах [1–5]. Причем падение устойчивости наблюдается в СНЧ полях в $> 10^3$ раз более слабых, чем реально необходимо для электрического пробоя таких сред. Этому эффекту предшествует гигантский всплеск диэлектрической восприимчивости на СНЧ, который, очевидно, связан с кратковременным возникновением в сильно сжимаемых кристаллогидратах неоднородных структур типа непроводящих микровключений с тонкими жидкими оболочками с подвижными ионами [3–5]. Существующие модели описываемых явлений основываются на достаточно экзотических условиях, которые, как предполагается в [3], могут привести к появлению СНЧ максимума в спектре плотности энергии, вводимой в пробой, а значит, и к по-

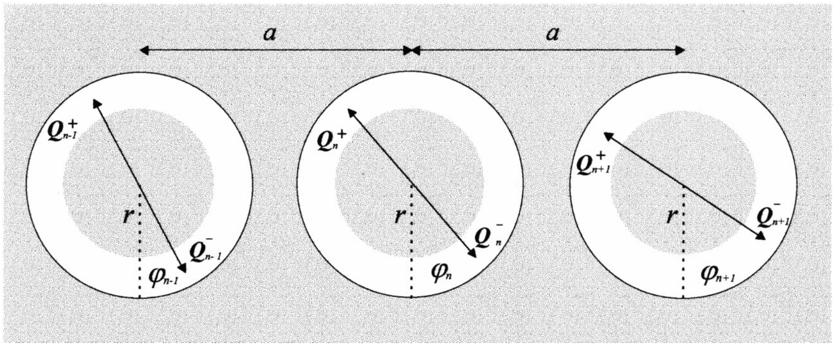

Рис. 1. Схематичное представление модельной системы в виде цепочки дипольных осцилляторов, изображающих колебания зарядов в оболочках (реальная толщина которых может быть порядка $\sim 30 \div 300\,\text{Å}$), вокруг частиц с диаметрами $2r$, расположенных друг от друга на расстоянии a.

явлению особенности в СНЧ спектре сверхчувствительности. Причем этот максимум мог бы проявляться [3], если времена релаксаций зарядов в жидких оболочках вокруг диэлектрических частичек микронных размеров окажутся порядка $\tau \sim 10^{-2}\,\text{s}$. Но в действительности существующие времена релаксаций в описанных системах, определяемые по характерной частоте максимума диэлектрических потерь $\Omega \sim 5 \cdot 10^4\,\text{Hz}$, имеют порядок $\tau = 1/\Omega \sim 10^{-5}\,\text{s}$. Поэтому для понимания реальной возможности существования эффектов сверхчувствительной неустойчивости и локализации электрических возбуждений в узких диапазонах СНЧ, очевидно, инициирующих эти эффекты, рассмотрим здесь такую модель твердофазной дисперсной системы, в которой бы учитывалась неточечность осциллирующих диполей в цепочке и переменность их моментов.

При нахождении потенциальной энергии цепочки осцилляторов учтем возможность расположения неточечных диполей в ячейках радиуса r с переменным моментом в цепочке на минимальном расстоянии друг от друга $a \geqq 2r$, как показано на рис. 1. Рассмотрим взаимодействия между диполями в кулоновском приближении. Пусть некоторые углы φ_{n-1}, φ_n, φ_{n+1} у соответствующих осцилляторов *1–3* характеризуют отклонения осей диполей от положений неустойчивого равновесия (рис. 1). Тогда общий вид потенциальной энергии системы осцилляторов с диполь-дипольными взаимодействиями запишем в виде

$$U_{int} = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0}\sum_n\Bigg\{\Bigg(\frac{Q^+_{n-1}Q^+_n\mathbf{R}^{++}_{n-1,n}}{(R^{++}_{n-1,n})^2} + \frac{Q^-_{n-1}Q^-_n\mathbf{R}^{--}_{n-1,n}}{(R^{--}_{n-1,n})^2}$$
$$- \frac{Q^-_{n-1}Q^+_n\mathbf{R}^{-+}_{n-1,n}}{(R^{-+}_{n-1,n})^2} - \frac{Q^+_{n-1}Q^-_n\mathbf{R}^{+-}_{n-1,n}}{(R^{+-}_{n-1,n})^2}\Bigg)$$
$$+ \Bigg(\frac{Q^+_nQ^+_{n+1}\mathbf{R}^{++}_{n,n+1}}{(R^{++}_{n,n+1})^2} + \frac{Q^-_nQ^-_{n+1}\mathbf{R}^{--}_{n,n+1}}{(R^{--}_{n,n+1})^2}$$
$$- \frac{Q^-_nQ^+_{n+1}\mathbf{R}^{-+}_{n,n+1}}{(R^{-+}_{n,n+1})^2} - \frac{Q^+_nQ^-_{n+1}\mathbf{R}^{+-}_{n,n+1}}{(R^{+-}_{n,n+1})^2}\Bigg)\Bigg\}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{R}^{++}_{n-1,n}$, $\mathbf{R}^{--}_{n-1,n}$, $\mathbf{R}^{-+}_{n-1,n}$, $\mathbf{R}^{+-}_{n-1,n}$, $\mathbf{R}^{++}_{n,n+1}$, $\mathbf{R}^{--}_{n,n+1}$, $\mathbf{R}^{-+}_{n,n+1}$, $\mathbf{R}^{+-}_{n,n+1}$ — радиус-векторы между соответствующими зарядами в цепочке. Здесь ε — диэлектрическая проницаемость среды между частицами и ε_0 — диэлектрическая постоянная.

Для построения одномерной модели системы неточечных дипольных осцилляторов с переменными моментами необходимо учесть, что величины зарядов в ячейке n должны зависеть от напряженности внешних и локальных полей, создаваемых движущимися соседними зарядами в ячейках $n-1$ и $n+1$. Предположим, что влияние не соседних диполей друг на друга эффективно экранируются и лишь опосредуются через цепочку. Рассматривая явление поляризации в осцилляторах достаточно формально, игнорируем все остальные возможные (см., например, [6–8]) физико-химические процессы в них и вокруг них. Вклад внешних и всех локальных полей в поляризацию любого из зарядов Q^+_n, Q^-_n, Q^+_{n-1}, Q^-_{n-1} подчиним принципу суперпозиции с учетом их эффективного влияния в зависимости от частоты. Причем зависимость поляризации от частоты локального ω_n или внешнего Ω возбуждения для отдельной частицы достаточно формально подчинить, например, дисперсионному уравнению Дебая [6–8]. Тогда для величины положительных зарядов (учтем, что $|Q^+_n| = |Q^-_n|$ на концах диполей в ячейках $n-1$, n и $n+1$

соответственно запишем

$$Q_n^+ = \beta\left(\frac{c_0 e(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\mathbf{R}^{++}_{n,n-1}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(1+(\tau\omega_{n-1})^2)(R^{++}_{n,n-1})^3}\right.$$

$$+\frac{c_0 e(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\mathbf{R}^{++}_{n,n+1}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(1+(\tau\omega_{n+1})^2)(R^{++}_{n,n+1})^3} - \frac{c_0 e(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\mathbf{R}^{+-}_{n,n-1}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(1+(\tau\omega_{n-1})^2)(R^{+-}_{n,n-1})^3}$$

$$\left.-\frac{c_0 e(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\mathbf{R}^{+-}_{n,n+1}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0(1+(\tau\omega_{n+1})^2)(R^{+-}_{n,n+1})^3} + \frac{E_n^{ext}}{1+(\tau\Omega)^2}\right). \tag{2}$$

Подобные выражения можно записать и для Q^+_{n-1}, Q^+_{n+1}. Здесь τ — время релаксации связанных зарядов в оболочках, ε_s и ε_∞ — максимальное СНЧ и минимальное высокочастотное значения диэлектрической проницаемости соответственно. Значение c_0 представляет собой такое количество элементарных зарядов e на концах диполей, которое обеспечивает в процессах поляризации частиц изменение диэлектрической проницаемости системы на единицу. Внешнее однородное гармоническое возмущающее поле (для простоты направленное вдоль оси цепочки диполей) в окрестности частицы n запишем

$$E_n^{ext} = 2\varepsilon^{-1}E\sin(2\pi\Omega t)\cos(\varphi_n). \tag{3}$$

Аналогичные выражения для возмущающего поля можно записать и для окрестностей $n-1$ и $n+1$ ячеек. При нахождении полей E_n, E_{n-1} и E_{n+1} предполагалось, что заряды на концах n и $n-1$ диполей могут принимать для $\omega_n \to \infty$ величину $Q_\infty = c_0 e\varepsilon_\infty$ и при $\omega_n \to 0$ значение $Q_0 = c_0 e(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$. Считаем, что у всех частиц в цепочке $c_0 = \mathrm{const}$. Коэффициент пропорциональности β соответствует величине заряда на концах диполей, индуцируемого в поле с единичной напряженностью.

Выражение для кинетической энергии с зарядами массой $M_n = c_n m$, сосредоточенных на концах диполей, имеет вид

$$T_k = \frac{1}{2}\sum_n J_n\dot{\varphi}_n^2. \tag{4}$$

Здесь $J_n = c_n m r^2$ — момент инерции, c_n — количество нескомпенсированных зарядов (например, катионов или анионов) с массой m в оболочке n ячейки.

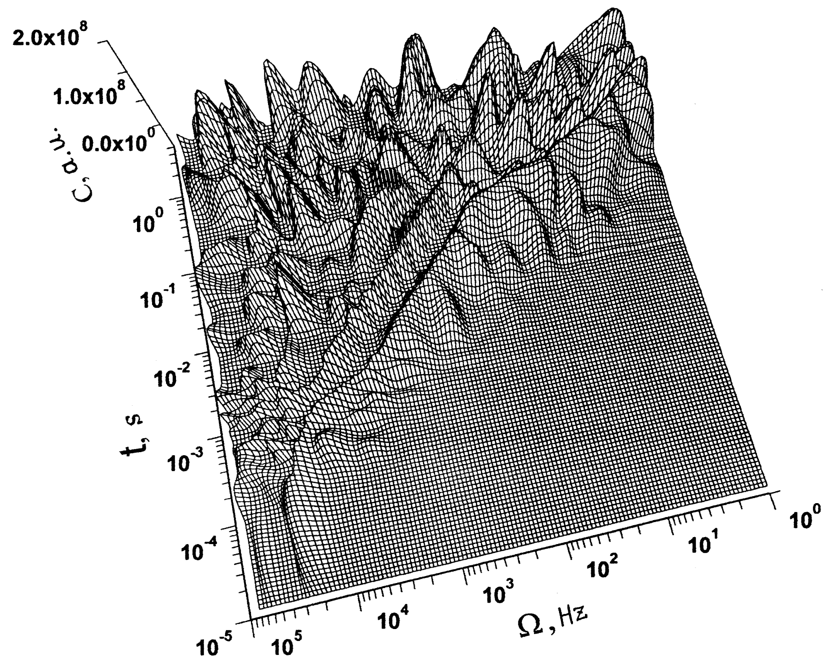

Рис. 2. Временна́я эволюция сверхнизкочастотных спектров максимальных значений поляризации зарядов при действии на цепочку осцилляторов длиной $l = 10^{-3}$ m весьма слабым гармоническим электрическим полем при следующих параметрах: $E_0 = 10^4 \div 10^5$ V/m, $r = 10^{-6}$ m, $a = 2.1 \cdot 10^{-6}$ m, $\tau = 1.6 \cdot 10^{-5}$ s, $\varepsilon_\infty = 8$, $\varepsilon_s = 650$, $c_0 = 10^5$, $\beta = 1$, $\xi = 10^{-33}$ и $m = 1.6 \cdot 10^{-27}$ kg.

Допустим, что диссипативные силы находятся в линейной зависимости от угловой скорости движения зарядов. Тогда соответствующая диссипативная функция для цепочки с параметром диссипации ξ_n приобретет форму

$$D = \frac{1}{2} \sum_n c_n \xi_n r^2 \dot{\varphi}_n^2. \tag{5}$$

Силу взаимодействия внешнего поля с цепочкой осцилляторов можно записать в виде

$$F_n = 2\varepsilon^{-1} E \sin(2\pi\Omega t) \sum_n Q_n \cos(\varphi_n), \tag{6}$$

где величина зарядов на концах диполей аддитивно зависит от локальных и внешних полей в соответствии с отношением (7).

Используя уравнение Эйлера–Лагранжа с учетом диссипации (5) и внешнего возбуждения (6), найдем для Лагранжиана

$$L = T_k - U_{int}, \tag{7}$$

полагая, что переменные φ_n в один и тот же момент времени слабо отличаются у соседних диполей, т.е. в континуальном приближении $\varphi_n - \varphi_{n-1} \sim \delta$, когда имеет место переход $na \to x, \varphi_n(t) \to \varphi(x, t)$, следующее нелинейное уравнение, напоминающее уравнение синус-Гордона [9–11]:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + \nu_0^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \theta_0^2 \sin(\varphi) - \eta \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \gamma(x, t). \tag{8}$$

Здесь аналог максимальной скорости распространения возмущений в описываемой системе

$$\nu_0 = \sqrt{X_1(x, t)/W_1(x, t)}. \tag{9}$$

Коэффициент

$$\theta_0 = \sqrt{\Gamma_1(x, t)/W_1(x, t)} \tag{10}$$

— аналог плазменной частоты. В (8) коэффициент, ответственный за уровень диссипации,

$$\eta = Dis(x, t)/W_1(x, t) \tag{11}$$

и возмущение

$$\gamma(x, t) = [F(x, t) - W_2(x, t) - X_2(x, t)]/W_1(x, t). \tag{12}$$

Здесь $X_1(x, t)$, $X_2(x, t)$, $\Gamma_1(x, t)$, $\Gamma_2(x, t)$, $W_1(x, t)$, $W_2(x, t)$, $Dis(x, t)$, $F(x, t)$ — весьма громоздкие выражения, полностью представленные в [12].

Для анализа характера СНЧ возбуждений в таких системах и возможности проявления некоторых других эффектов с учетом ограниченности систем по размерам проведем соответствующие для уравнения (8) численные расчеты. Граничные условия для цепочки осцилляторов длиной l запишем в виде

$$\varphi(0,t) = \varphi(l,t) = 0. \tag{13}$$

Для численного решения (8) используем соответствующий конечно-разностный метод (см., например, [13,14]). В итоге, используя соответствующие уравнению (8) аппроксимации [12], можно найти эволюцию частотных спектров положительных ветвей амплитуд возбуждений (рис. 2) при действии на цепочку осцилляторов (с параметрами, указанными под рис. 2) весьма слабым гармоническим электрическим полем. Величины ε_∞, ε_s и τ_1 являются характерными для дисперсных систем, с которыми, как нам известно, впервые экспериментально наблюдались эффекты [1–5], являющиеся следствием СНЧ электрических возбуждений. Значения же r и a подобраны и, очевидно, являются вполне реалистичными для исследованных в [1–5] кристаллогидратных систем.

Как оказалось, описанная здесь модельная система демонстрирует гипервозбуждаемость на СНЧ в широком диапазоне времен релаксации $\tau \sim 10^{-5} \div 10^{-0}$ s. Ясно видно, что при СНЧ накачке в начальные моменты времени ($t < 1$ s) модельная система имеет участок с резонансным типом возбуждений, переходящим с течением времени ($t > 1$ s) к дисперсной зависимости дебаевского типа. Причем пики основного резонанса и появляющихся при $t > 10^{-3}$ s сателлитных с течением времени ($t \to 1$ s) смещаются в область ультранизких частот (УНЧ) $\Omega < 10$ Hz. Конечно, конкретный вид эволюции спектров возмущений для других параметров возбуждений, ячеек и т.п. меняется, но их характерные детали подобны спектру, представленному на рис. 2, и устойчиво локализуются на СНЧ, в том числе и для других длин цепочек и времен релаксации τ.

Экспериментальным свидетельством возможности существования именно такой динамики колебаний, которая найдена в численных расчетах для нашей модели, как здесь представляется, является эффект сверхчувствительности сжимаемых кристаллогидратов к воздействию на них весьма слабыми СНЧ электрическими полями в довольно узком диапазоне частот $20 < \Omega < 40$ Hz [1–5]. Более полная информация о результатах расчетов и их интерпретация будет опубликована позднее.

Список литературы

[1] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 10. С. 48–52.
[2] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 20. С. 83–88.
[3] *Фатеев Е.Г.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. В. 6. С. 93–105.
[4] *Фатеев Е.Г.* // Докл. РАН. 1997. Т. 354. В. 2. С. 252–254.
[5] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65. В. 12. С. 876–880.
[6] *Дебай П.* Полярные молекулы / Пер. с нем. ГНТИ. М.-Л., 1931. 247 с.
[7] *Хагедорн Р.* // УФН. 1967. Т. 91. В. 1. С. 151–165.
[8] *Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, 1977. 232 с.
[9] *Давыдов А.С.* Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наук. думка, 1988. 216 с.
[10] *Солитоны* в действии / Под ред. К. Лонгрен и Э. Скотт. М.: Мир, 1981. 312 с.
[11] *Додд Р., Эйлбек Дж., Гиббон Дж., Моррис Х.* Солитоны и нелинейные волновые уравнения. М.: Мир, 1988. 694 с.
[12] *Фатеев Е.Г.* Деп. в ВИНИТИ 15.06.99, № 1911-В 99. 32 с.
[13] *Марчук Г.И.* Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1989. 608 с.
[14] *Ames W.F.* Numerical Methods for Partial Differential Equations. New York: Academic, 1977. 52 p.