## Изменение толщины смачивающих водных пленок в неоднородном электрическом поле

## © Д.В. Тихомолов, Д.А. Богачев, В.А. Лучкан

03:12

Санкт-Петербургский государственный университет, 199124 Санкт-Петербург, Россия

## (Поступило в Редакцию 5 декабря 2007 г. В окончательной редакции 19 июня 2008 г.)

Исследовано явление увеличения толщины водной пленки, находящейся у внутренней поверхности стеклянного капилляра, заполненного раствором NaCl и одной дисперсной частицей октана в форме столбика, ограниченного на торцах округлыми менисками, происходящее под действием внешнего электрического поля постоянного тока. Получены экспериментальные данные по определению толщины пленки в зависимости от характеристик поля. Проведен анализ и показано соответствие данных эксперимента ранним модельным представлениям авторов. Произведена оценка значения проекции постоянного дипольного момента молекулы воды на направление поля, следующая из этих представлений.

PACS: 47.15.Rq

Целью настоящей работы являлось накопление экспериментальных данных, апробация модельных представлений [1–3] экспериментом.

Эксперименты проводились над системами (рис. 1, b), состоящими из стеклянного капилляра, заполненного водным раствором электролита и одной дисперсной частицей октана ("каплей"), в форме столбика, ограниченного на торцах округлыми менисками, которые в нижеследующих оценках будут приниматься полусферическими. Изучалось явление увеличения толщины (*r*<sub>f</sub>) тонкого водного слоя "пленки" (слоя, смачивающего гидрофильную поверхность капилляра, образующегося при последовательном заполнении капилляра жидкостями вода-октан-вода и находящегося в равновесии с остальными компонентами системы), находящегося между внутренней поверхностью капилляра и внешней цилиндрической поверхностью капли (рис. 1, b, c – область I), происходящее при замыкании электрической цепи от внешнего источника питания [4-7].

Экспериментальная часть работы включала:

 наблюдения изменений оптических характеристик в системе;

— измерение изменений силы тока (I), протекающего через систему во времени (t) после замыкания электрической цепи;

 измерение вольт-амперных зависимостей методом ступенчатого изменения напряжения.

На рис. 1 приведена принципиальная схема рабочей установки. Изучаемая система (измерительная ячейка) состояла из тонкостенного стеклянного капилляра длиной  $l_k \sim 15-25$  сm, внутренним радиусом  $r_k \sim 100-200\,\mu\text{m}$  (толщина стенки  $\sim 30-40\,\mu\text{m}$ ), заполненного водным раствором NaCl удельной электропроводности  $\chi \sim 0.6-1.2$  S/m (концентрацией  $\sim 10^{-1}$  M) и одной каплей октана в форме столбика (длиной  $l_c \sim 4$  до  $12r_k$ ), ограниченного на торцах менисками (радиусом  $r_c$ ). В торцы капилляра на глубину 2–4 сm вводились электроды — медная проволока диаметром  $100\,\mu\text{m}$ .

Сила тока *I* измерялась комбинированным прибором B7-46 (предел изменения по постоянному току — до 100 nA). Напряжение  $(U_k)$  на клеммах стабилизированного источника питания Б5-49 контролировалось вольтметром DT-832. Для оптических наблюдений использовался поляризационный микроскоп (МИН-5, МИН-8, Полам P-112 и т. д.) — увеличение ~  $100^x - 80^x$ . Удельная электропроводность  $\chi$  водного раствора NaCl измерялась кондуктометром "Анион-410". Внутренний радиус капилляров  $r_k$  определялся электрометрическими измерениями; конусность и цилиндричность капилляра контролировались с помощью микрометрической



**Рис. 1.** Принципиальная схема измерения, микрофотографии системы и геометрическая схема модели: *a* — *1* — капилляр, *2* — электроды, *A* — комбинированный прибор, *V* — вольтметр, *M* — поляризационный микроскоп; *b* — система в отсутствие электрического поля; *c* — система в электрическом поле (здесь напряжение на электродах 220 V, частота 50 Hz).



Рис. 2. Зависимость  $I = f(t)_{U_k=\text{const}}$  для системы:  $r_k = 115 \,\mu\text{m}$ ,  $l_c = 1184 \,\mu\text{m}$ ,  $l_k = 224 \,\text{mm}$ ,  $\chi = 1.145 \,\text{S/m}$ . Значки — экспериментальные данные, кривые — аппроксимация:  $I_1 + \dots + U_k = 6$ ;  $2, \times \dots = 15$ ;  $3, \blacksquare \dots = 30$ ;  $4, \bullet \dots = 40$ ;  $5, \blacktriangle \dots = 50$ ;  $6, \lor \dots = 60$ ;  $7, \blacklozenge \dots = 70$ ;  $8, \bigstar \dots = 80 \,\text{V}$ .

шкалы микроскопа. Длина столбика октана  $l_c$  измерялась по микрометрической шкале микроскопа. При заполнении системы значение  $l_c$  подбиралось таким образом, чтобы оно в 4–20 раз превышало  $r_k$ .

При наблюдении объектов под микроскопом видно (рис. 1, *b*, *c*), что при замыкании электрической цепи на источник постоянного или даже низко переменного электрического тока (частота до 50 Hz), ширина и яркость оптической полоски, соответствующей на границе между октаном и стеклом, равномерно увеличивались по длине капли [6] со временем (t) — в течение секунд. Оптические характеристики полоски оставались постоянными до тех пор, пока не размыкалась цепь.

При сравнении изображений b и c на рис. 1 становится очевидным, что эта световая (спектральная) полоска несет информацию [6] о толщине водной пленки  $(r_f)$ . Можно предположить: чем ярче полоска, тем толще пленка. Правомерность этого предположения может быть проверена измерением иных (не оптических) свойств системы, например — электрических. В таком случае следует ожидать, что:

— чем ярче полоска, тем меньше электрическое (омическое) сопротивление системы;

 уменьшение сопротивления системы должно происходить за время, по крайней мере не меньшее, чем время изменения оптических характеристик полоски.

Из приведенных на рис. 2 данных электрических измерений зависимости  $I = f(t)_{U_k}$  видно, что при замыкании

электрической цепи (при постоянном значении  $U_k$ ) сила тока I некоторое время (I этап) резко возрастала, в последующие десятки—первые сотни секунд (II этап) достигала насыщения и сохраняла практически постоянные значения I, затем уменьшалась (III этап).

Нами проведена аппроксимация данных измерения зависимостью

$$I = a \, \frac{t^n}{k^n + t^n},$$

где a, k, n — эмпирические коэффициенты, по начальным (до 40 s) точкам измерений. Заметим, что  $I_{\infty} \rightarrow a$ . Несмотря на очевидность наличия связи между скоростью достижения равновесия и значением  $U_k$  вероятность совершения достаточно грубой числовой ошибки при экстраполяции данных участка кривой на бесконечности, поэтому здесь используется уравнение регрессии лишь для разделения происходящих, возможно, одновременно нескольких процессов.

Учитывая отмеченные ранее изменения оптических характеристик системы, а также корреляцию по времени между видимыми изменениями оптических характеристик полоски и периодом быстрого роста значений силы тока на I этапе — общий вид кривых зависимости  $I = f(t)_{U_k}$  был связан со следующими процессами, происходящими в системе после ее помещения во внешнее электрическое поле.

На I этапе рост *I* во времени является следствием увеличения толщины пленки. На II этапе толщина плен-

ки достигали равновесия. На III этапе можно предположить, что уменьшение силы тока во времени не имеет причинно-следственной связи с изменением толщины пленки. Наблюдаемый в некоторых случаях, на III этапе рост *I*, имеющий вероятностный, случайный характер, связан с внедрением в область пленки линзовидных прослоек электролита (димплов) [6]. По нашему мнению, флуктуации тока на этом этапе вызваны сложением нескольких процессов, протекающих одновременно. Заметим, что непосредственного интереса для изучаемого явления III этап не представляет, поскольку является следствием развития процессов (помех), не являющихся объектом изучения настоящей работы.

По соответствию положения кривых регрессии точкам измерений на рис. 2 можно приблизительно выделить все три этапа изменения *I*. С возрастанием  $U_k$  на I этапе период времени  $(t_{rel})$ , за который наблюдаются изменения силы тока, уменьшается. Отметим, что зависимость  $t_{rel} = f(U_k)$ , очевидно, не является линейной. На II этапе время сохранения  $(t_{st}) \sim$  стабильных значений *I* также уменьшается с повышением значений  $U_k$ .

Исходя из полученных данных выдвинуто предположение, что равновесная толщина пленки находится в функциональной зависимости от величины внешнего поля (вне зависимости от причины), и целесообразном для определения значения  $r_f$  в зависимости от  $U_k$  провести измерения вольт-амперных характеристик системы  $I = f(U_k)_t$ .

Здесь проведенные измерения вольт-амперных характеристик приводим для трех экспериментально исследованных систем:

— система 1 —  $r_k = 136 \ \mu \text{m}$ ,  $l_c = 1008 \ \mu \text{m}$ ,  $l_k = 220 \ \text{mm}$ ,  $\chi = 0.62 \ \text{S/m}$ ;

— система 2 —  $r_k = 128 \ \mu \text{m}$ ,  $l_c = 600 \ \mu \text{m}$ ,  $l_k = 172 \ \text{mm}$ ,  $\chi = 0.636 \ \text{S/m}$ ;

— система 3 —  $r_k = 136 \ \mu \text{m}$ ,  $l_c = 926 \ \mu \text{m}$ ,  $l_k = 225 \ \text{mm}$ ,  $\chi = 1.11 \ \text{S/m}$ .

При проведении измерений зависимости  $I = f(U_k)_t$ напряжение  $U_k$  изменялось ступенчато с шагом 3-5 V от значений  $U_k = 3$  до 90 V. Время нахождения системы под током на каждой из ступеней  $U_k$  составляло 30 s. На тридцатой секунде на каждой очередной ступени  $U_k$ снимались показания силы тока *I*. Между переходом от предыдущей ступени  $U_k$  к последующей электрическую цепь на некоторое время (~ 10 s) размыкали. После достижения наибольшего значения  $U_k = 90$  V цепь размыкали на 20–30 min. Для контроля повторяемости получаемых данных опыт повторяли 2–4 раза (цикла).

В качестве примера в таблице приведены результаты измерений  $(I-U_k)_t$  для системы 2. Полученные для всех трех систем зависимости  $I = f(U_k)_t$  имели нелинейный характер. Контрольные измерения вольт-амперных характеристик тех же капилляров (систем 1–3), но заполненных только электролитом (не содержащих столбик углеводорода) показали, что полученные в этом случае зависимости были линейными. Таким образом, отклонения от закона Ома связаны с наличием в капилляре столбика неполярного флюида и в определяющей степени вызваны изменением  $r_f$  [8].

Результаты измерений вольт-амперных характеристик для системы 2

|                   | Система 2                          |          |   |          |          |
|-------------------|------------------------------------|----------|---|----------|----------|
|                   | без капли $(l_k = 172 \text{ mm})$ |          | с каплей октана $(l_c=600\mu{ m m},l_k=172{ m mm})$ |          |          |
|                   | 1-й цикл                           | 2-й цикл | 1-й цикл  | 2-й цикл | 3-й цикл |
| $U_k, \mathbf{V}$ | Ι, μΑ                              | Ι, μΑ    | Ι, μΑ   | Ι, μΑ    | Ι, μΑ    |
| 3                 | 0.515                              | 0.521    | 0.322   | 0.324    | 0.307    |
| 6                 | 1.028                              | 1.033    | 0.709   | 0.617    | 0.603    |
| 9                 | 1.537                              | 1.543    | 1.135   | 0.988    | 0.986    |
| 12                | 2.058                              | 2.053    | 1.376   | 1.286    | 1.393    |
| 15                | 2.557                              | 2.567    | 1.870   | 1.744    | 1.774    |
| 18                | 3.065                              | 3.087    | 2.291   | 2.221    | 2.232    |
| 21                | 3.578                              | 3.602    | 2.604   | 2.599    | 2.602    |
| 24                | 4.114                              | 4.121    | 3.264   | 3.113    | 2.973    |
| 27                | 4.603                              | 4.635    | 3.493   | 3.452    | 3.530    |
| 30                | 5.108                              | 5.153    | 3.908   | 3.999    | 3.810    |
| 35                | 5.966                              | 6.004    | 4.771   | 4.727    | 4.560    |
| 40                | 6.819                              | 6.870    | 5.197   | 5.300    | 5.298    |
| 45                | 7.652                              | 78.702   | 6.186   | 6.162    | 6.139    |
| 50                | 8.524                              | 8.592    | 7.094   | 6.675    | 7.120    |
| 55                | 9.397                              | 9.452    | 8.370   | 7.753    | 7.601    |
| 60                | 10.241                             | 10.274   | 8.698   | 8.273    | 8.410    |
| 65                | 11.098                             | 11.223   | 9.152   | 9.098    | 9.165    |
| 70                | 11.924                             | 12.141   | 9.812   | 9.927    | 9.666    |
| 75                | 12.825                             | 12.942   | 10.996  | 10.954   | 10.844   |
| 80                | 13.676                             | 13.916   | 11.310  | 11.870   | 11.641   |
| 85                | 14.568                             | 14.718   | 12.651  | 12.289   | 12.521   |
| 90                | 15.431                             | 15.590   | 13.406  | 13.488   | 13.405   |

Нами была предложена [9] геометрическая модель объекта исследования, в которой проводящий ток канал состоит из трех характеристических участков (рис. 1, b): пленки — I, области полусферических менисков — II, области вне столбика — III. Из этой модели следует формула (1) [1], в которой сопротивление системы представлено в виде суммы сопротивлений проводящих каналов этих участков. Она позволяет численными методами (вне зависимости от причины возникновения явления) исключительно по экспериментальным данным, получаемым путем измерения вольт-амперных характеристик системы, количественно с приемлемой точностью определять толщину пленки —  $r_f$ .

$$\frac{U_k}{I} = \frac{l_c - 2(r_k - r_f)}{\chi_{\rm I} \pi [r_k^2 - (r_k - r_f)^2]} + \frac{2}{\chi_{\rm II} \pi \sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} \\
\times \operatorname{arctg} \frac{(r_k - r_f)}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} + \frac{l_k - l_c}{\chi_{\rm III} \pi r_k^2}, \quad (1)$$

где  $\chi$  — удельная электропроводность водного раствора нижние индексы: I — в пленке, II — в области мениска, III — вне столбика.

Входящие в (1) значения электропроводности водного раствора, находящегося в разных частях капилляра вне

столбика ( $\chi_{III}$ ), в пленке ( $\chi_I$ ) и в области мениска ( $\chi_{II}$ ), в принципе, могут отличаться от  $\chi$  из-за наличия двойных электрических слоев у границ раздела фаз, соответствующих разным участкам (рис. 1, *b*) [10]. Для проверки существенности этих отличий на базе использования основных формул классического варианта теории электроповерхностных свойств — теории Гуи для индифферентных электролитов, были проведены соответствующие расчеты.

Расчет средней концентрации (c) для наших систем показал, что (при  $r_f \approx 40$  nm) значения  $c_1$  отличаются от c не более чем на 1%. В наших экспериментах толщина пленки под током в большинстве случаев была больше 40 nm и, следовательно, разница между  $c_1$  и c была менее 1%. Очевидно, что отличие  $\chi_{III}$  и  $\chi_{II}$  от  $\chi_I$  было пренебрежимо мало, т.е. в изучаемых нами системах  $\chi_I \approx \chi_{II} \approx \chi_{II} \approx \chi$ .

Зависимость  $U_k/I = f(r_f)$  (1) содержит одну неизвестную величину —  $r_f$ , все остальные параметры могут быть независимо определены с использованием стандартных методов измерений. Расчет толщины пленки производится численным решением (1) относительно  $r_f$ при условии  $\chi_I = \chi_{II} = \chi_{III} = \chi$ . Полученные результаты расчета толщин пленок по результатам измерений  $(I-U_k)_t$  для систем 1–3 графически отображены на рис. 3.

Наши наблюдения показывают, что и в электрическом поле цилиндрическая поверхность капли остается существенно параллельной продольной оси капилляра вне зависимости от значения  $U_k$  (например, это видно на микрофотографии рис. 1, *c*). Поскольку известно [7], что



Рис. 3. Зависимость  $r_f = f(U_k)$ . Значки — данные полученные из (1) на базе экспериментальных данных, кривые теоретические (3): система 1:  $I - w = \text{const} = 3.3 \cdot 10^{-4}$ ,  $I' - w = f(U_k)$  и ×; система 2:  $2 - w = \text{const} = 2.7 \cdot 10^{-4}$ ,  $2' - w = f(U_k)$  и ×; система 3:  $3 - w = \text{const} = 3.45 \cdot 10^{-4}$ ,  $3' - w = f(U_k)$  и  $\Delta$ .



**Рис. 4.** Зависимость  $P_f = f(U_k)$ . Кривая получена для системы 2.

деформированное состояние жидкой капли на любом участке поверхности раздела цилиндрической формы (область I на рис. 1, b) определяется условием механического равновесия Лапласа—Юнга, то несложно показать, что только для случая формы капли (цилиндра, ограниченного с торцов полусферами)

$$P_f = \frac{\sigma}{r_c} = \frac{\sigma}{r_k - r_f} \tag{2}$$

— равняется половине величины статического давления жидкости внутри капли, при условии  $\sigma = \text{const}$  вдоль цилиндрической поверхности. Здесь  $P_f$  — статическое давление жидкости в пленке в области I,  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе октан-вода в области I. Решением системы уравнений (1) и (2) можно определить значение  $P_f$  в зависимости от величины  $U_k$  и других характеристик конкретной системы. Для системы 2 график зависимости  $P_f = f(U_k)$ , рассчитанный указанным образом, приведен на рис. 4.

Известно из опыта [11,12], что при помещении эмульсии типа "масло в воде" в постоянное плоскопараллельное внешнее электрическое поле каждая из сферических капель неполярной фазы деформируется, приобретая форму сфероида, вытянутого в направлении электрических сил внешнего поля. Известно также, что при повышении напряженности электрического поля до  $\sim 10^7 \, \text{V/m}$  сфероидальные капли вытягиваются в "устойчивые нити". Существуют теории [11,12], основанные на макроскопическом описании поляризации диэлектриков в электростатическом поле. В соответствии с этими представлениями причина деформации капли в электрическом поле сводится в конечном счете к вызванному накоплению заряда неравномерно распределенного по поверхности масло-вода, и как следствие, к изменению вдоль поверхности величины межфазного натяжения, что справедливо только в том случае, если поверхность раздела имеет кривизну в направлении вектора напряженности внешнего электрического поля. Известно [11], что эта типовая модель не объясняет вытягивания жидкого диэлектрика в цилиндрическую форму (нити). При попытках объяснения образования фигуры, содержащей структурные элементы цилиндрической формы, невозможно согласовать принцип постоянства давления в каждой из объемных фаз и выполнение требований закона Лапласа—Юнга. Таким образом, для объяснения деформации упругой поверхности цилиндрической формы (в том числе в состоянии равновесия в отсутствие действия электрического поля [7]) необходимо привлечение параметра давления, действующего на цилиндрическую часть (от цилиндрической части) поверхности капли.

В [1–3] нами была предложена модель процесса, построенная на базе силовой (ньютоновской) аксиоматики<sup>1</sup> [13,14] и объясняющая феномен расширения пленок в электрическом поле с привлечением представлений из микрофизической теории поляризации вещества [15] в поле, созданном движущимися зарядами [6]. Основываясь на приведенных выше основаниях, для теоретического описания общих закономерностей равновесного процесса была выведена зависимость, связывающая характеристики внешнего электрического поля с изменением величины статического давления жидкости внутри капли. Вывод этой формулы ранее подробно изложен в [2].

$$\frac{\sigma}{(r_k - r_f)} = \frac{U_k w_f \frac{\mu \rho_M N_A}{M[r_k^2 - (r_k - r_f)^2]} \ln\left(\frac{r_k^2}{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}\right)}{\frac{2}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} \arctan \frac{(r_k - r_f)}{\sqrt{r_k^2 - (r_k - r_f)^2}} + \frac{l_c - 2(r_k - r_f)}{r_k^2 - (r_k - r_f)^2} + \frac{l_k - l_c}{r_k^2}},$$
(3)

где  $U_k$  — напряжение на электродах,  $\mu$  — дипольный момент молекулы воды,  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho_M$  — массовая плотность воды, M — молекулярная масса воды,  $\sigma$  — пограничное натяжение на границе вода—октан,  $w_f$  — фиктивное отношение проекции среднего дипольного момента молекулы воды на направление силового поля в области II (рис. 1) к ее постоянному дипольному моменту.

Результаты расчета толщины пленок, полученные численным решением (3), приведены на рис. 3. Из сопоставления кривых с соответствующими данными измерений следует, что предсказанная теорией толщина пленки, находящейся в механическом равновесии в поле действия электрических сил (3), хорошо согласуется с измеренной экспериментально (1).

Апробация теории [2] показала, что числовые значения физических констант, использованные в расчетах по (3), как правило, существенных возражений оппонентов не вызвала. Дискуссионным оказалось численное значение параметра  $w_f$ . Дело в том, что подставляемое нами значение коэффициента  $w_f$  при решении (3) численно расходится с параметром  $\bar{\mu}/\mu_0$ , характеризующим отношение среднего момента молекулы воды ( $\bar{\mu}$ ) к ее постоянному моменту ( $\mu_0$ ) в зависимости от напряженности электрического поля и температуры (T), получаемой из зависимости Ланжевена

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} = \operatorname{cth}\left(\frac{\mu_0 E}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu_0 E},\tag{4}$$

где *k* — постоянная Больцмана, *E* — напряженность электрического поля.

Надо сказать, что функция (4) была использована Дебаем в созданной им фундаментальной теории поляризации диэлектриков, состоящих из полярных молекул [16]. Добавим, что в настоящее время широко распространены экспериментальные методы определения дипольного момента полярных молекул, основанные на измерениях диэлектрической проницаемости в парах и разбавленных растворах полярных веществ в неполярных растворителях, в основе которых лежит статистическая теория Дебая.

Кроме того, формула Дебая оказывается к настоящему времени, по-видимому, единственной, где в явном виде предполагается наличие частной связи между степенью ориентации молекул полярной жидкости в вызванном электрическом поле и напряженностью поля. Заметим, что, несмотря на то что вскоре после создания теория Дебая была подвергнута серьезной и обоснованной критике, опровергнута данными опыта [15,16], и в дальнейшем были сделаны попытки улучшить теорию поляризации жидких полярных диэлектриков, однако полученные "модифицированные" уравнения не имели каких-либо преимуществ перед уравнением Дебая. Сложность выведенных уравнений, неопределенность входящих в эти уравнения констант, часто не поддающихся экспериментальному и теоретическому определению, затрудняет их применение для вычисления дипольного момента молекул полярных жидкостей. Отсутствие в модифицированных формулах параметрической связи, выраженной в явном виде, делает невозможным производить расчет величины проекции постоянного дипольного момента молекулы воды на направление поля.

Таким образом, хотя теория Дебая не смогла установить связи между степенью ориентации полярной жидкости и величиной дипольного момента ее молекул [16], оценка степени ориентации полярных молекул жидких сред в зависимости от напряженности внешнего поля, следующая из решения (4), до настоящего времени достаточно часто используется в большом числе работ. Используется, невзирая на все сомнения в надежности аналитической связи между параметрами и соответственно в достоверности порядка величины  $\bar{\mu}/\mu_0$ , определенной по формуле (4) для случая полярных жидкостей, тем более для воды. Был проведен расчет по (4) для условий и характеристик наших систем. Например, для системы 2, при средней напряженности поля в области II  $E \approx 5000 \text{ V/m}$  (для наших систем эта напряженность соответствует значению  $U_k \approx 60 \,\mathrm{V}$ ), значение  $\bar{\mu}/\mu_0 \approx 2 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Возможно, явление той же природы объяснено в [11] моделью, построенной на базе макрофизической теории поляризации.



**Рис. 5.** Зависимость  $w_f = f(U_k)$ . Значки — экспериментальные данные, кривые — теоретические при  $w = f(U_k)$ :  $1, \times$  — система 1; 2, + - 2;  $3, \Delta - 3$ . Средние значения для систем:  $4, \bullet$ .

В связи с тем что возможно рассчитать по формуле (1) толщину пленок только по результатам эксперимента, использована гипотеза (уравнение (3)) для расчета параметра  $w_f$  с целью сверки значения  $w_f$ , следующего из модели (3), со значением параметра  $\bar{\mu}/\mu_0$ , получаемого из зависимости (4). Подстановкой фактических (экспериментальных) значений  $r_f$ , рассчитанных из данных эксперимента по формуле (1), в (3) и решено уравнение численно относительно  $w_f$ . Числовые значения  $w_f$ , полученные эти способом, отображены графически на рис. 5.

Далее были подобраны относительно простые регрессионные уравнения вида  $w_f = a + b \exp(-U_k/c)$  для каждой из систем 1–3 и для средних значений систем 1–3 (где a, b, c — эмпирические коэффициенты). Существенно, что эти функции имеют горизонтальную асимптоту при значениях  $w_{f(U_k \rightarrow 80)} = a$ . К примеру, в функции  $w = 0.00031 + 0.00065 \exp(-U_k/20)$  — для средних значений систем 1–3 —  $a = 3.1 \cdot 10^{-4}$ . Для систем 1, 2, 3 величина a составила:  $3.4 \cdot 10^{-4}$ , 2.7 · 10<sup>-4</sup> и  $3.3 \cdot 10^{-4}$  соответственно, т.е. оказалась приблизительно равной  $3 \cdot 10^{-4}$ .

Несмотря на то что определенное нами значение  $w_f \approx 3 \cdot 10^{-4}$  (при напряженности поля в области II ~  $10^3 - 10^4$  V/m) находится в значительно лучшем соответствии, чем в [1–3], с величиной проекции длины диполя на направление поля, принятой Дебаем, расхождение величин остается существенным, выходя за пределы случайных ошибок, связанных с погрешностью измерений. Тем не менее полученные данные в первом приближении свидетельствуют о совместимости значений, полученных при использовании формул (3) и (4). Заметим, что величина  $w_f \approx 3 \cdot 10^{-4}$  при напряженности поля  $1 \cdot 10^4$  V/m, приведенная нами, практически совпадает с данными (по величине  $\bar{\mu}/\mu_0$ ), приведенными

в работе [15]: "В воде, например, поле в 1000 V/ст обеспечивает поляризацию, эквивалентную правильному расположению только одной молекулы из трех тысяч. Но даже такая поляризация гораздо эффективней поляризации неполярного вещества в таком же поле, и это объясняет чрезвычайно большую диэлектрическую проницаемость воды", т.е. 81 против 36 рассчитанной самим Дебаем [16]. Такое расхождение между значениями  $\bar{\mu}/\mu_0$ , приводимыми в разных источниках, не дает полной уверенности в удовлетворительной степени достоверности значения, следующего из теории Дебая.

В связи с расхождением значений проекции постоянного диполя молекулы воды на направление поля, данных Дебаем и полученных из других работ [2,15,17], а также учитывая отсутствие надежной связи между диэлектрической проницаемостью, величиной постоянного дипольного момента и его ориентацией в электрическом поле для случая полярных жидкостей, считаем, что попытки получения соответствующих оценок  $\bar{\mu}/\mu_0$ с применением методов, не связанных с измерением диэлектрической проницаемости вещества, имеют перспективы для получения новых сведений научного плана.

Работа поддержана грантом президента РФ "Ведущие научные школы", проект НШ 4241.2006.3.

## Список литературы

- [1] Тихомолов Д.В., Сляднева О.С. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 24–30.
- [2] Тихомолов Д.В. // ЖПХ. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 519-524.
- [3] Tikhomolov D.V., Slyadneva O.N. // Int. J. Multiphase Flow. 2000. Vol. 26. P. 1891–1893.
- [4] Кусаков М.М., Мекеницкая Л.И. // ДАН СССР. 1956. Т. 7. С. 555–557.
- [5] Тихомолов Д.В., Красиков Н.Н., Марморштейн Л.М. // Коллоидн. журн. 1986. Т. 48. № 5. С. 1034–1037.
- [6] Красиков Н.Н., Тихомолов Д.В. // Коллоидн. журн. 1986. Т. 48. № 6. С. 1164–1169.
- [7] Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.П. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
- [8] Хьюз В. Нелинейные электрические цепи. М.: Энергия, 1967. 336 с.
- [9] Тихомолов Д.В., Возная Э.Е. // Коллоидн. журн. 1989.
   Т. 51. № 6. С. 1150–1155.
- [10] Tikhomolova K.P. Electroosmosis. Chichester: Ellis Horwood. London, 1993. 173 p.
- [11] Шерман Ф. Эмульсии. М.: Химия, 1972. 448 с.
- [12] Taylor A.J., Woods F.W. // J. Trans. Farad. 1953. Vol. 53. P. 523–529.
- [13] Фейнман Р. Характер физических законов. М.: Мир, 1968. 232 с.
- [14] Кричевский И.Р. Понятие и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 440 с.
- [15] *Парселл* Э. Электричество и магнетизм. М.: Наука, 1983. 416 с.
- [16] Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.