

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI 2
—o0o—

TRẦN THỊ NHÀN

**NGHIÊN CỨU MỘT SỐ VẤN ĐỀ ĐỘNG LỰC HỌC VI MÔ
CỦA NƯỚC**

Chuyên ngành: Vật lý lý thuyết và Vật lý toán

Mã số: 9 44 01 03

Người hướng dẫn: PGS. TS. Lê Tuấn

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SỸ VẬT LÝ

Hà Nội - 2020

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Nước là đối tượng nghiên cứu của khoa học liên ngành Lý, Hóa, Sinh ... Nghiên cứu về nước thu hút được sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học và đã đạt được nhiều thành tựu quan trọng. Tuy nhiên, chúng ta vẫn còn chưa hiểu đầy đủ và thấu đáo một số đặc tính động lực học phi tuyến của nó.

Mô phỏng động lực học phân tử thực hiện năm 1974 cho thấy, có sự đồng tồn tại của hai loại dao động trong nước lỏng: âm nhanh với vận tốc 3050 m/s và âm thường (1500 m/s). Hàng loạt nghiên cứu thực nghiệm được tiến hành cho phép quan sát sự lan truyền của hai loại dao động mật độ trên. Sự tồn tại của hai nhánh này đã được lý giải hoặc bằng lý thuyết nhớt cổ điển hoặc bằng mô hình tương tác giữa hai nhánh. Mô hình nhớt cổ điển cho rằng, khi tần số dao động mật độ $\Omega > 1/\tau_F$, sự hình thành hay phá vỡ liên kết hidro hầu như không thể xảy ra. Cấu trúc của nước lỏng ổn định giống như ở trạng thái băng, cho phép hai loại dao động mật độ lan truyền. Mô hình tương tác giữa hai nhánh cho rằng, sự tương tác giữa các kích thích có tần số phụ thuộc tuyến tính vào véc tơ sóng và các kích thích của nhánh không tán sắc dẫn đến sự tồn tại của âm nhanh và âm thường. Mô hình này còn đưa ra biểu thức tán sắc của hai nhánh dựa trên kết quả thực nghiệm có chứa hệ số tương tác $\beta(Q)$ giữa chúng. Mặc dù các nhà khoa học đã rất cố gắng tập trung nghiên cứu, nhưng nguồn gốc của âm nhanh, độ rộng dải phổ và cơ chế phân tách của hai loại dao động mật độ trên vẫn còn là ẩn số.

Khi đo điện môi của nước theo nhiệt độ trong dải tần số dưới 1 MHz, Sherman và Uriber (2011) phát hiện thấy sự tồn tại của điểm đẳng nhiệt tại tần số $\omega_{iso} \approx 3000$ Hz. Cho đến nay, cơ chế vi mô của sự

tán sắc đó vẫn còn chưa được hiểu đầy đủ. Ngoài ra, sự phụ thuộc vào tần số của độ dẫn điện dung dịch điện phân trong dải GHz đã được xác định (2014) dựa trên sự kết hợp lý thuyết Debye-Drude và kết quả thực nghiệm. Tuy nhiên, nghiên cứu về cơ chế vi mô của sự tán sắc trên vẫn chưa được quan tâm nhiều.

Đối với dung dịch điện phân loãng, các hiện tượng điện động lực học liên quan đến tương tác với điện trường tĩnh thể hiện đặc tính tuyến tính và được nghiên cứu khá kỹ lưỡng. Tuy nhiên, đối với dung dịch điện phân nồng độ cao, các hiện tượng điện động lực học tĩnh thể hiện đặc tính phi tuyến. Cơ chế vi mô của các hiện tượng điện động lực học phi tuyến đó vẫn còn chưa được hiểu thấu đáo.

Rõ ràng còn nhiều vấn đề về động học phi tuyến của nước liên quan đến tương tác giữa nước lỏng và điện từ trường cần phải được nghiên cứu thêm. Nhằm góp phần làm rõ hơn cơ chế vi mô của một số đặc tính động lực học phức tạp của hệ nước, chúng tôi chọn **“Nghiên cứu một số vấn đề động lực học vi mô của nước”** là đề tài nghiên cứu trong luận án này.

2. Mục tiêu, đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Luận án tập trung nghiên cứu một số vấn đề động lực học vi mô của nước liên quan đến tương tác giữa nước lỏng và điện từ trường, cụ thể như sau:

- Xây dựng mô hình lý thuyết mô tả sự tán sắc của dao động tập thể trong nước lỏng ở dải tần số THz và làm sáng tỏ cơ chế động lực học vi mô liên quan.
- Đưa ra mô hình mô tả sự tán sắc của điện môi nước ở dưới 1 MHz và làm rõ cơ chế dẫn đến sự tồn tại của điểm đẳng nhiệt.
- Phát triển lý thuyết mô tả sự phụ thuộc độ dẫn điện riêng trong

vùng vi sóng của dung dịch điện phân vào tần số và làm rõ cơ chế điện động lực học của nó.

- Nghiên cứu sự giảm phi tuyến của điện môi và sự tăng phi tuyến độ dẫn điện riêng của dung dịch điện phân khi đặt trong điện trường tĩnh.

Hy vọng nghiên cứu của chúng tôi có những đóng góp nhất định để thúc đẩy các nghiên cứu một số loại tương tác trong hệ hóa học và sinh học.

3. Phương pháp nghiên cứu

Chúng tôi sử dụng kết hợp các phương pháp như hiệu chỉnh các lý thuyết đã sử dụng trong vật lý chất rắn, mô hình hóa, tính số, thống kê, tương tự hóa, phân tích số liệu...

4. Cấu trúc luận án

Bên cạnh các phần mở đầu, kết luận và tài liệu trích dẫn, luận án được phân thành 4 chương:

Chương 1: *Đặc tính phức tạp của nước*

Chương 2: *Một số đặc tính động lực học của nước lỏng*

Chương 3: *Điện động lực học vi sóng của dung dịch điện phân*

Chương 4: *Tĩnh điện học phi tuyến của dung dịch điện phân*

Chương 1

ĐẶC TÍNH PHỨC TẠP CỦA NƯỚC

Trong chương này, chúng tôi cố gắng hệ thống lại các nội dung liên quan đến cấu trúc và một số đặc tính phức tạp của nước và các dung dịch nước nhằm tìm ra các vấn đề có thể tiếp tục nghiên cứu.

1.1 Đặc tính bất thường của nước

Theo số liệu thống kê, nước có khoảng 72 đặc tính bất thường. Những đặc tính này liên quan đến các tính chất độc đáo của liên kết hydro, cấu trúc phân tử nhỏ, sự phân cực phân tử...

1.2 Điện môi của nước

Có khá nhiều số liệu thực nghiệm về điện môi của nước trong dải tần số từ MHz đến THz, được đo đạc bằng các kỹ thuật khác nhau. Một số mô hình bán thực nghiệm mô tả sự tán sắc của điện môi đã được đề xuất. Một trong các mô hình được biết đến nhiều nhất đó là mô hình Debye, mô tả sự tán sắc điện môi trong đó bỏ qua sự tương tác giữa các lưỡng cực. Thực tế, luôn tồn tại tương tác giữa các lưỡng cực. Vì vậy, để mô tả chính xác hơn sự tán sắc điện môi, người ta phải hiệu chỉnh lý thuyết Debye bằng cách đưa thêm vào các thông số thực nghiệm như mô hình Cole-Cole, Cole-Davidson và Havriliak-Negami. Cơ chế điện động lực học vi mô và cấu trúc vi mô của nước được thấy rõ dựa vào thông tin mà các hệ thức tán sắc này đem lại. Cơ chế điện động lực học vi mô liên quan đến sự tán sắc điện môi của nước và dung dịch nước vẫn đang được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu bằng nhiều cách tiếp

cận khác nhau với những kết quả khá bất ngờ và thú vị.

1.3 Sơ bộ về động lực học vi mô của nước

Do các phân tử nước liên kết với nhau bằng liên kết hydro, chuyển động của các hạt trong nước mang tính tập thể bên cạnh chuyển động khuếch tán. Chuyển động khuếch tán khá phức tạp, bao gồm khuếch tán quay và khuếch tán nhảy.

Các phân tử nước phân cực mạnh nên có thể coi nước như một plasma chứa cation $H^{+\delta}$ và anion $O^{-2\delta}$ (δ - độ lớn điện tích). Các hạt mang điện trong nước khi dao động có thể bức xạ ra điện trường. Điện trường này tương tác với sóng vật chất trong hệ làm nước có những đặc tính phức tạp. Sử dụng lý thuyết về plasma, plasmon, Phonon Polariton (PP) có thể giúp chúng ta hiểu rõ hơn các đặc tính động lực học vi mô của hệ.

Chương 2

MỘT SỐ ĐẶC TÍNH ĐỘNG LỰC HỌC CỦA NƯỚC LỎNG

Trong chương này, chúng tôi nghiên cứu cơ chế vi mô liên quan đến sự tán sắc của âm thường và âm nhanh trong nước trên cơ sở lý thuyết PP. Ngoài ra, chúng tôi phát triển mô hình lý thuyết đơn giản với hai đối số phân biệt, mô tả sự tán sắc điện môi nước lỏng ở tần số thấp và làm sáng tỏ cơ chế dẫn đến sự tồn tại của điểm đẳng nhiệt trong phổ điện môi. Nội dung của chương được công bố trong bài báo (2) và (4) trong danh mục các bài báo liên quan đến luận án.

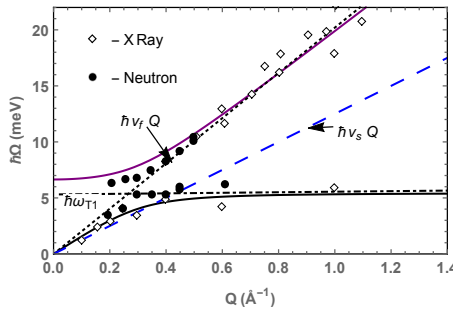
2.1 Mô hình PP hiệu chỉnh

Động lực học nước liên quan mật thiết với dao động của các phân tử, chuyển động khuếch tán, tương tác giữa các phân tử, sự hình thành và đứt gãy liên kết hydro. Khi tần số dao động lớn hơn tần số Frenkel $\omega_F = 1/\tau_F$, cấu trúc nước lỏng ổn định như ở trạng thái đóng băng và do đó sẽ tồn tại phonon trong hệ. Vì nước có thể xem như một plasma nên các lưỡng cực nước dao động có thể phát ra sóng điện từ tần số ω cỡ THz với bước sóng cỡ $10 \mu\text{m}$. Sóng điện từ nội tại tương tác với các phonon ngang dẫn đến sự tồn tại của nhánh năng lượng cao tán sắc mạnh và nhánh năng lượng thấp hầu như không tán sắc, tuân theo lý thuyết PP

$$\Omega_{\pm}^2(Q) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{c_0^2}{\epsilon_{\infty 1}} Q^2 + \omega_{L1}^2 \pm \left[\left(\frac{c_0^2}{\epsilon_{\infty 1}} Q^2 + \omega_{L1}^2 \right)^2 - 4 \frac{c_0^2}{\epsilon_{\infty 1}} Q^2 \omega_{F1}^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.1)$$

với $\epsilon_{\infty 1}$ là hằng số điện môi ở tần số cao, ω_{L1} và ω_{T1} lần lượt là tần số cộng hưởng dọc và ngang, Q - véc tơ sóng và c_0 - vận tốc ánh sáng trong chân không.

2.2 Các kết quả thu được từ mô hình PP hiệu chỉnh

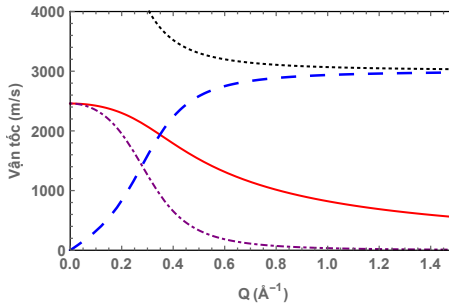


Hình 2.1. Sự phụ thuộc của năng lượng dao động mật độ tập thể trong nước lỏng theo Q : Nhánh liền nét phía trên - âm nhanh; Nhánh liền nét dưới - âm thường; Đường chấm gạch - phonon ngang có tần số ω_{T1} ; Chấm hình tròn và hình thoi - số liệu thực nghiệm.

Mô hình PP hiệu chỉnh mô tả khá tốt sự tán sắc của hai nhánh dao động tập thể lan truyền trong nước, dao động lan truyền với vận tốc $v_f \approx 3050$ m/s khi Q lớn và $v_s \approx 1500$ m/s khi Q nhỏ, phù hợp với dữ liệu thực nghiệm (hình 2.1). Theo lý thuyết PP, vùng phổ ứng với sự tồn tại hai nhánh là từ ω_F cho tới tần số Debye $\omega_D \approx 40$ meV. Ngoài ra, cũng dễ dàng chỉ ra được vùng véc tơ sóng ứng với dải phổ của 2 nhánh từ Q_F tới Q_D (cỡ 0.4 \AA^{-1} tới 1.2 \AA^{-1} ở nhiệt độ phòng). Tăng nhiệt độ T kéo ω_F tăng theo. Do đó, dải phổ trên sẽ thu hẹp hơn khi tăng nhiệt độ. Dựa vào lý thuyết PP, chúng tôi dự đoán phổ năng lượng của nước có vùng cấm nằm giữa tần số ω_{T1} và ω_{L1} .

Sự chuyển từ trạng thái có cấu trúc giống như chất lỏng sang trạng thái có cấu trúc giống như băng diễn ra tại tần số ω_F dẫn đến sự thay đổi một loạt các thông số động lực học của nước. Dưới tần số ω_F , mô đun ngang bằng không. Khi nước ở trạng thái có cấu trúc giống băng, sự xuất hiện hai nhánh dao động âm là minh chứng cho sự xuất hiện mô đun tần số thấp và mô đun tần số cao, $G_m = \rho_d v_s^2$ và $M_m = \rho_d v_f^2$ (ρ_d - khối lượng riêng của nước). Trong mô hình, độ nhớt của nước ở tần số thấp và cao, $\eta_s = G_m \tau_F$ và $\eta_f = M_m \tau_F$, có thể dễ dàng ước lượng được.

Dựa vào biểu thức tán sắc và hệ thức Lyddane- Sachs-Teller, chúng tôi cũng xác định được điện môi nước $\epsilon_{\infty} = c_0^2/v_f^2 \approx 5.46$ ở tần số cỡ 10 THz và $\epsilon_{01} \approx 8.05$ tại tần số 1 THz. Tần số thay đổi làm điện môi thay đổi là minh chứng cho sự tương quan giữa dao động âm và dao động điện trong nước lỏng. Sự lan truyền dao động mật độ tập thể trong nước làm cho sự phân bố electron xung quanh nguyên tử hydro và oxi biến đổi một cách tuần hoàn. Do đó, sự phân cực của các lưỡng cực thay đổi và làm điện môi nước phụ thuộc vào tần số.



Hình 2.2. Vận tốc pha - đường đứt nét và vận tốc nhóm - đường chấm đối với nhánh tần số cao; Vận tốc pha - đường chấm gạch và vận tốc nhóm - đường liền nét đối với nhánh âm tần số thấp.

Vận tốc pha nhóm và pha của dao động tập thể ứng với âm nhanh xác định bởi $v_{gf}(Q) = \frac{d\Omega_+(Q)}{dQ}$, $v_{pf}(Q) = \frac{\Omega_+(Q)}{Q}$. Vì $v_{gf}(Q) = v_{pf}(Q) \approx$

3050 m/s ở điều kiện phòng (hình 2.2), chúng tôi đoán rằng dao động mật độ tần số cao ứng với véc tơ sóng lớn có thể thực hiện chức năng lan truyền thông tin trong tế bào sống. Ngoài ra vận tốc pha và nhóm của nhánh âm thường cũng được xác định theo cách tương tự.

2.3 Mô hình vi mô về điện môi tần số thấp

Chúng tôi xây dựng một mô hình lý thuyết mô tả sự tán sắc điện môi nước lỏng ở dải tần số thấp gồm hai đối số phân biệt. Đối số thứ nhất liên quan đến sự phân cực của các lưỡng cực trong điện trường, phụ thuộc vào T . Do nhiễu nhiệt làm các lưỡng cực khó phân cực. Khi nhiệt độ càng tăng, giá trị của thành phần này càng giảm. Chúng tôi cho rằng

$$\epsilon_{dip}(T) = D_1 \exp\left(v_1 \frac{T_0 - T_i}{T - T_i}\right) + \rho_\infty, \quad (2.2)$$

với ρ_∞ , D_1 và v_1 là các hằng số, $T_i = 273\text{K}$, và $T_0 = 293\text{K}$ là nhiệt độ phòng. Đối số thứ hai liên quan đến chuyển động của các cặp ion được tạo ra từ hiệu ứng Maxwell-Wagner-Sillars đi về các điện cực, phụ thuộc cả vào T và tần số điện trường ω

$$\epsilon_{ion}(\omega, T) = B_{ion}(T) \exp[-\beta_{ion}(T)\omega]. \quad (2.3)$$

Trong biểu thức (2.3), chúng tôi cho rằng

$$B_{ion}(T) = \alpha_{ion} + \theta_{ion} \exp\left(-\eta_{ion} \frac{T_0 - T_i}{T - T_i}\right)$$

$$\beta_{ion}(T) = a_{ion} + b_{ion} \frac{T_0 - T_i}{T - T_i},$$

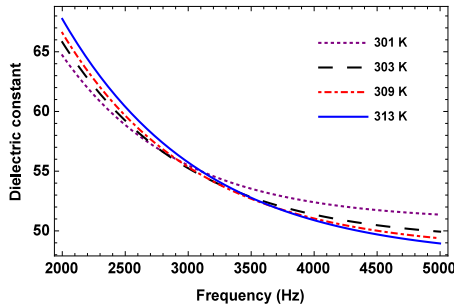
α_{ion} , θ_{ion} , η_{ion} , a_{ion} , và b_{ion} đều là hằng số. Sự xuất hiện của $B_{ion}(T)$ và $\beta_{ion}(T)$ trong $\epsilon_{ion}(\omega, T)$ thể hiện sự giảm độ pH khi tăng T , và do đó, thành phần điện môi này cũng giảm theo.

Biểu thức điện môi ở dải tần số thấp có dạng

$$\epsilon(\omega, T) = \epsilon_{dip}(T) + \epsilon_{ion}(\omega, T). \quad (2.4)$$

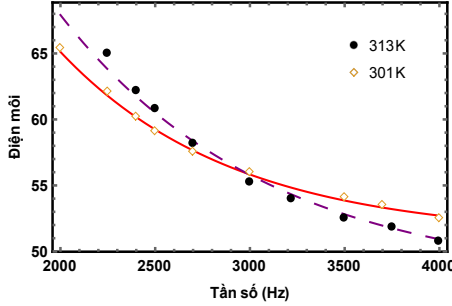
Dựa vào lý thuyết chung về điểm đẳng nhiệt và số liệu thực nghiệm, mọi hằng số trong biểu thức (2.4) hoàn toàn được xác định.

2.4 Điểm đẳng nhiệt và cơ chế động lực học vi mô



Hình 2.3. Sự tán sắc của $\epsilon(\omega, T)$ trong mô hình.

Biểu thức $\epsilon(\omega, T)$ có giá trị giảm khi tăng tần số và ngược lại tại một nhiệt độ xác định. Ngoài ra, mô hình thể hiện sự tồn tại của điểm đẳng nhiệt ở tần số ω_{iso} giống như đã quan sát trong thực nghiệm với độ thăng giáng khá nhỏ (hình 2.3 và 2.4). Khi tăng T , thành phần thứ nhất trong hàm điện môi tăng trong khi thành phần thứ hai giảm ở dưới tần số ω_{iso} và ngược lại ở trên giá trị ω_{iso} . Tại ω_{iso} , hai thành phần này bù trừ lẫn nhau dẫn đến sự tồn tại của điểm đẳng nhiệt.



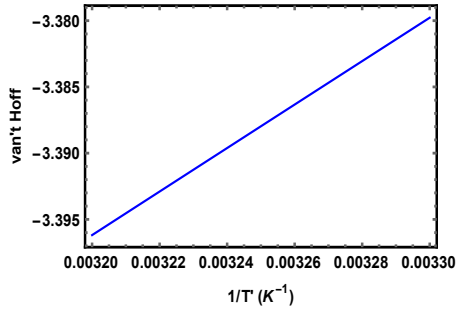
Hình 2.4. Điện môi trong mô hình tại 301K (liền nét) và 313K (đứt nét) và dữ liệu thực nghiệm (chấm hình thoi và vuông).

2.5 Điểm đẳng nhiệt và hiệu ứng van't Hoff

Tại điểm đẳng nhiệt, hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt và tuân theo phương trình van't Hoff $\Delta G_{equil} = -RT \ln K_{equil}$ (ΔG_{equil} - độ biến thiên năng lượng tự do) với hệ số cân bằng $K_{equil} = \frac{\epsilon_{dip}(T)}{\epsilon_{ion}(\omega, T)}$. Đường van't Hoff là đồ thị hàm

$$y(1/T) = \ln K_{equil} = \frac{\Delta G_{equil}}{RT} = \frac{\Delta H_{equil}}{RT} - \frac{\Delta S_{equil}}{R}. \quad (2.5)$$

trong đó ΔH_{equil} và ΔS_{equil} lần lượt là độ biến thiên enthalpy và entropy. Vì đường van't Hoff là đường thẳng (hình 2.5) nên ΔH_{equil} không phụ thuộc vào T , tức hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt, dẫn đến sự tồn tại của điểm đẳng nhiệt. Từ đặc tính của đường van't Hoff, dễ dàng có $\Delta H_{equil} \approx T \Delta S_{equil}$, tức $\Delta G_{equil} \approx 0$ tại ω_{iso} trong vùng 301–313K. Điều này cho thấy hệ chỉ đạt trạng thái cân bằng nhiệt trong vùng hẹp của nhiệt độ.



Hình 2.5. Đường van't Hoff trong mô hình

Chương 3

ĐIỆN ĐỘNG LỰC HỌC VI SÓNG CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN PHÂN

Trong chương này, lý thuyết jellium được áp dụng để ước lượng tần số plasmon của dung dịch điện phân. Kết hợp giữa lý thuyết jellium và Drude, chúng tôi đưa ra biểu thức mô tả sự phụ thuộc vào tần số của độ dẫn điện trong dải vi sóng và làm rõ hơn cơ chế động lực học liên quan. Nội dung của chương nằm trong bài báo thứ nhất trong danh mục các bài báo liên quan đến luận án.

3.1 Tần số plasmon của dung dịch điện phân

Chúng tôi áp dụng lý thuyết jellium để xác định tần số plasmon của dung dịch điện phân. Tần số plasmon là nghiệm hai phương trình Lagrange viết cho các anion và cation đối với bước sóng dài

$$\omega_{pso}^2 = \sum_i \frac{N_i z_i^2 e^2}{\epsilon_0 m_i}, \quad (3.1)$$

trong đó ion thứ i có mật độ N_i , điện tích $z_i e$ (z_i - hóa trị và e là điện tích của điện tử) và khối lượng m_i , ϵ_0 là hằng số điện. Cụ thể, đối với dung dịch NaCl có nồng độ ion dương N_{ion} , tần số plasmon xác định bởi

$$\omega_p^2 = \frac{N_{ion} e^2}{m^* \epsilon_0}, \quad (3.2)$$

m^* - khối lượng hiệu dụng của ion, $\omega_p \approx 10^{12}$ Hz.

3.2 Mô hình Drude-jellium về độ dẫn điện vi sóng

Trong dung dịch điện phân, các ion đóng vai trò như các electron tự do trong kim loại. Vì vậy, chúng tôi có thể dùng lý thuyết Drude mô tả sự tán sắc điện môi của kim loại áp dụng cho dung dịch điện phân trong trường hợp tần số ω nhỏ hơn nhiều hệ số tắt γ_0 , $\epsilon_D(\omega) = \epsilon_D''(\omega) = j\sigma_m^0/(\epsilon_0\omega)$. Độ dẫn điện tĩnh đối với dung dịch NaCl được viết như sau

$$\sigma_{solu}^0 = \frac{N_{ion}e^2}{\gamma_0 m^*}. \quad (3.3)$$

Trong dải tần số cỡ vài GHz, các ion không thể khuếch tán do chúng có khối lượng khá lớn, không theo kịp được sự biến thiên của trường. Vì vậy, hệ số tắt γ_i sẽ nhỏ hơn khi hệ đặt trong điện trường tĩnh. Kết quả là, độ dẫn điện trong dải tần số cỡ vài GHz trở thành

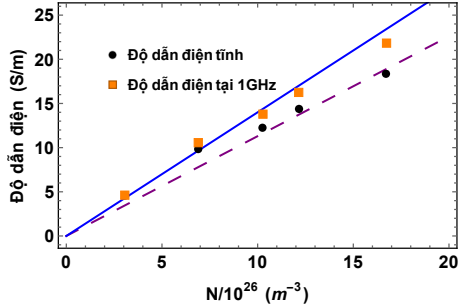
$$\sigma_{max}^0 = \frac{N_{ion}e^2}{\gamma_i m^*}. \quad (3.4)$$

So sánh với số liệu thực nghiệm (hình 3.1), chúng tôi có $\gamma_i \approx 0.78 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \approx 0.8\gamma_0$.

Các ion tự do không thể đáp ứng kịp với sự thay đổi của điện trường ở tại các tần số có giá trị lớn hơn tần số cắt ω_c vì khối lượng khá lớn. Do thăng giáng nhiệt, số ion có thể đáp ứng kịp sự biến đổi của điện trường giảm từ từ khi tần số tăng và tuân theo thống kê logistic. Vì vậy, sự phụ thuộc vào tần số của độ dẫn điện vi sóng cũng tuân theo hàm logistic

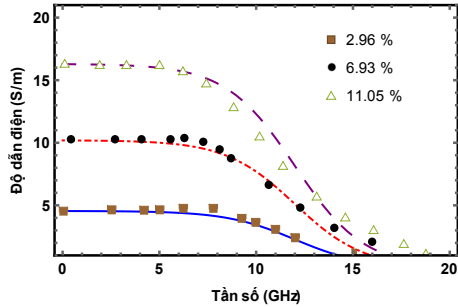
$$\sigma_{solu}(\omega) = \frac{N_{ion}e^2}{\gamma_i m^*} \frac{1}{1 + \exp[\alpha_L(\omega - \omega_c)]}, \quad (3.5)$$

với $\alpha_L = \frac{8.38h}{k_B T_0}$ (k_B - hằng số Boltzmann) thể hiện độ dốc của đồ thị.



Hình 3.1. σ_{max}^0 của dung dịch NaCl trong mô hình Drude-jellium theo số ion tại 1 GHz được biểu diễn bằng đường liền nét, khá phù hợp với dữ liệu thực nghiệm (chấm tròn và vuông). Đường đứt nét- độ dẫn điện tĩnh.

3.3 Kết quả và thảo luận



Hình 3.2. Phổ độ dẫn điện vi sóng của dung dịch NaCl trong mô hình Drude-jellium ứng với các nồng độ 2.96 %, 6.93 % và 11.05 % (các đường từ dưới lên), phù hợp tốt với dữ liệu thực nghiệm (các chấm tam giác, tròn và vuông).

Hàm logistic mô tả khá tốt sự phụ thuộc vào tần số của độ dẫn điện vi sóng dung dịch điện phân ở các nồng độ khác nhau (hình 3.2). Ngoài ra, chúng tôi có thể đưa ra biểu thức xác định hệ số khuếch tán

của dung dịch dựa trên mô hình lý thuyết Drude-jellium

$$D_d = \frac{k_B T}{m^* \gamma_i}, \quad (3.6)$$

thể hiện sự phụ thuộc tuyến tính vào T giống như phương trình Stokes–Einstein.

Lý thuyết cũng cho thấy $\omega_C = 10^{-2} \omega_p$, khá khác với kim loại. Do đó, chúng tôi cho rằng nên mở rộng lý thuyết này có tính đến ảnh hưởng của nền nước lên chuyển động của các ion.

Chương 4

TÍNH ĐIỆN HỌC PHI TUYẾN CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN PHÂN

Trong chương này, chúng tôi hiệu chỉnh thống kê Langevin để mô tả sự giảm phi tuyến hằng số điện môi tĩnh của dung dịch điện phân, từ đó có cơ sở khảo sát cẩn thận hơn sự giảm của độ dài chắn Debye theo nồng độ. Ngoài ra, mô hình lý thuyết mô tả sự tăng phi tuyến của độ dẫn điện riêng tĩnh theo nồng độ cũng được đưa ra dựa trên việc xem xét sự chuyển đổi đặc tính của trường nội tại do các ion trong hệ sinh ra. Nội dung của chương nằm trong bài báo thứ (3) và (5) trong danh mục các bài báo liên quan đến luận án.

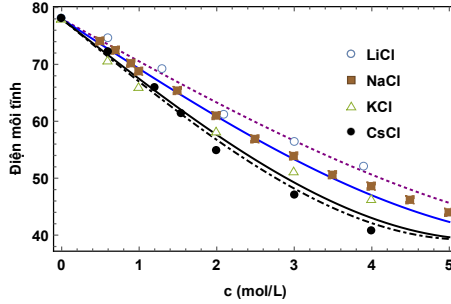
4.1 Mô hình thống kê cho điện môi tĩnh

Độ phân cực của nước tinh khiết khi đặt trong điện trường xác định bởi

$$P = N_0 \bar{\mu}_F, \quad (4.1)$$

với N_0 là mật độ phân tử nước và $\bar{\mu}_F$ là mô men lưỡng cực trung bình của phân tử nước - tuân theo thống kê Langevin thường được sử dụng để nghiên cứu vật liệu từ. Đối với dung dịch điện phân nồng độ c

$$P(c, E) = N^* \bar{\mu}_F, \quad (4.2)$$



Hình 4.1. Sự phụ thuộc vào nồng độ của điện môi tính của một số dung dịch điện phân ở 298K (các đường) trong mô hình, phù hợp khá tốt với thực nghiệm (các chấm tròn, vuông...).

trong đó $N^* = N_0\{1 - \gamma(c)\}$. Hệ số $\gamma(c)$ là hàm hiệu chỉnh do sự thay thế lưỡng cực nước bằng các ion tự do và ảnh hưởng của hiệu ứng chắn của trường địa phương sinh bởi các ion lên sự quay định hướng của các lưỡng cực, tuân theo phân bố Langevin $\gamma(c) = L(\alpha c)$ (α - hằng số).

Điện môi của dung dịch xác định bởi

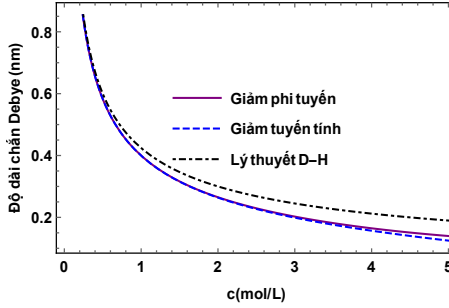
$$\epsilon_s(c) = \epsilon_d + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{P(c, E)}{E}, \quad (4.3)$$

với ϵ_d là điện môi phát sinh bởi sự phân cực khác. Do đó

$$\epsilon_s(c) = \epsilon_w \left\{ 1 - \frac{\alpha c}{3} + \frac{(\alpha c)^3}{45} - \frac{(\alpha c)^5}{945} + \dots \right\}, \quad (4.4)$$

ϵ_w - điện môi tính của nước. Mô hình thể hiện được sự giảm phi tuyến của điện môi tính theo nồng độ mặc dù nó ở dạng thức toán học đơn giản (hình 4.1). Đối chiếu mô hình lý thuyết thu được và dữ liệu thực nghiệm cho các dung dịch điện phân khác nhau với nồng độ tới 5 mol/L, thông số α liên quan tới kích thước ion được xác định.

4.2 Độ dài chắn Debye



Hình 4.2. Độ dài chắn Debye theo nồng độ của dung dịch NaCl tại 298K theo lý thuyết D-H và trong mô hình thống kê khi coi điện môi là hàm tuyến tính và phi tuyến theo nồng độ.

Nghịch đảo độ dài chắn Debye K được xác định bởi

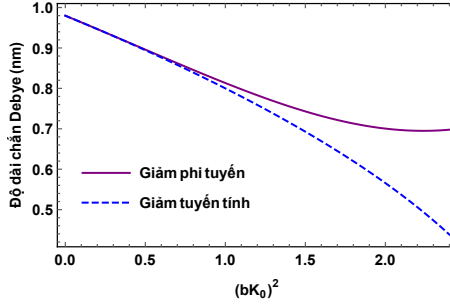
$$K = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N_A}{\epsilon_s \epsilon_0 k_B T} \sum_i c_i z_i^2}, \quad (4.5)$$

với N_A là số Avogadro. Từ mô hình thống kê, ta có

$$K^2(c) = \frac{K_0^2}{1 - \frac{\alpha c}{3} + \frac{(\alpha c)^3}{45} - \frac{(\alpha c)^5}{945} + \dots}, \quad (4.6)$$

với $K_0 = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N_A}{\epsilon_w \epsilon_0 k_B T} \sum_i c_i z_i^2}$.

Coi điện môi là hàm giảm phi tuyến theo nồng độ, sự chênh lệch giữa độ dài chắn Debye trong mô hình và độ dài chắn Debye trong lý thuyết Debye-Hückel (D-H) là khá lớn (hình 4.2).



Hình 4.3. Sự phụ thuộc độ dài chấn Debye theo $(bK_0)^2$ khi coi điện môi của nước là hàm phi tuyến và tuyến tính theo nồng độ.

Năm 2015, khi coi điện môi tĩnh như hàm tuyến tính của nồng độ, hệ số hoạt động của dung dịch điện phân được xác định theo hệ thức

$$\varepsilon_s = \varepsilon_w f(K_0). \quad (4.7)$$

Việc tìm ra được dạng cụ thể của $f(K_0)$ có thể làm cho việc tính toán trong nghiên cứu đó đơn giản hơn và cải thiện sự chính xác của kết quả. Theo mô hình thống kê, dễ dàng đưa ra

$$f(K_0) = 1 - \frac{(bK_0)^2}{3} + \frac{(bK_0)^6}{45} - \frac{(bK_0)^{10}}{945} + \dots! \quad (4.8)$$

với $(bK_0)^2 = \alpha c$ (b - bán kính trung bình của các ion) mà không có bất kể một tham số fitting nào.

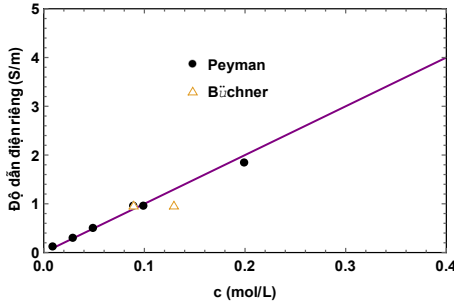
K cũng có thể biểu diễn theo K_0

$$K^2 = \frac{K_0^2}{1 - \frac{(bK_0)^2}{3} + \frac{(bK_0)^6}{45} - \frac{(bK_0)^{10}}{945} + \dots}. \quad (4.9)$$

Áp dụng hệ thức (4.9), độ dài chấn Debye khi coi điện môi là hàm giảm phi tuyến và hàm tuyến tính chênh lệch khá nhiều (hình 4.3). Có thể đây là nguyên nhân dẫn đến sự sai lệch giữa kết quả tính toán và số liệu thực nghiệm liên quan đến hệ số hoạt động ở vùng nồng độ cao trong

nghiên cứu mở rộng thuyết D-H năm 2015.

4.3 Mô hình đơn giản về độ dẫn điện tĩnh của dung dịch điện phân

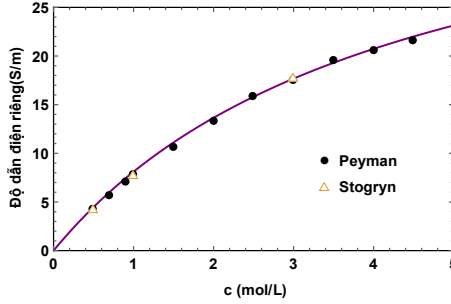


Hình 4.4. Độ dẫn điện riêng của dung dịch NaCl loãng theo nồng độ trong lý thuyết (đường thẳng) so sánh với dữ liệu thực nghiệm

Độ dẫn điện tĩnh tăng tuyến tính theo nồng độ đối với dung dịch loãng nhưng là phi tuyến tính đối với dung dịch nồng độ cao. Trong dung dịch loãng, điện trường riêng do các ion điện ly sinh ra chỉ chiếm một phần nhỏ không gian của hệ. Do đó, trường nội tại khá yếu, giống như điện trường riêng trong nước tinh khiết. Đối với dung dịch nồng độ cao, trường riêng chiếm hầu hết không gian của hệ nên nó khá mạnh so với trường riêng của nước tinh khiết. Có nhiều bằng chứng thực nghiệm cho thấy xảy ra sự chuyển từ cơ chế tương tác yếu sang tương tác mạnh ở nồng độ cỡ 0.4 mol/L.

Dưới 0.4 mol/L, độ nhớt của dung dịch giống như độ nhớt của nước η_0 . Vì vậy, độ linh động b_i của ion thứ i với nồng độ c_i có dạng $b_i = z_i e / 6\pi \eta_0 r_i$ (r_i bán kính). Các ion phân ly có vai trò như điện tử tự do trong kim loại nên độ dẫn điện riêng của dung dịch loãng có dạng tuyến tính theo nồng độ (hình 4.5)

$$\sigma_{dilu}^0(c) = \sum_i \frac{N_A c_i z_i^2 e^2}{6\pi\eta_0 r_i}. \quad (4.10)$$



Hình 4.5. Độ dẫn điện riêng của dung dịch NaCl nồng độ cao trong mô hình (đường cong) đối chiếu với dữ liệu thực nghiệm

Trên 0.4 mol/L, độ nhớt dung dịch là η phụ thuộc vào c , $\eta = \eta_0(1 + C_0\sqrt{c} + D_0c)$ (C_0 và D_0 là hằng số). Độ dẫn điện riêng $\sigma_{solu}^0(c)$ được viết như sau

$$\sigma_{solu}^0(c) = \sum_i \frac{N_A c_i z_i^2 e^2}{6\pi r_i \eta_0 (1 + C_0\sqrt{c_i} + D_0c_i)}. \quad (4.11)$$

Hàm này thể hiện sự tăng phi tuyến của độ dẫn điện riêng (hình 4.5), giống như kết quả thực nghiệm đã thu được.

KẾT LUẬN

Trong luận án này, chúng tôi đã nghiên cứu một số vấn đề về động lực học vi mô của hệ nước và đã đạt được các kết quả như sau:

- Mô hình PP hiệu chỉnh đã được đưa ra để mô tả sự tán sắc của hai loại dao động mật độ tập thể trong nước, chỉ ra dải phổ, vùng véc tơ sóng của chúng và ước tính một số tham số động lực học liên quan.
- Xây dựng được mô hình lý thuyết gồm hai đối số, làm sáng tỏ hơn cơ chế động lực học liên quan đến sự tán sắc của điện môi nước ở tần số thấp và sự tồn tại của điểm đẳng nhiệt.
- Kết hợp giữa lý thuyết jellium và Drude, chúng tôi đưa ra mô hình toán học mô tả sự tán sắc của độ dẫn điện vi sóng tại nhiệt độ phòng và làm rõ hơn đặc tính của động lực học vi mô ở dải vi sóng.
- Chúng tôi hiệu chỉnh lý thuyết thống kê Langevin để mô tả sự giảm phi tuyến của điện môi tĩnh của dung dịch điện phân. Áp dụng kết quả thu được từ mô hình đã cho phép đánh giá cẩn thận hơn sự phụ thuộc độ dài chắn Debye theo nồng độ và giải thích sự sai lệch giữa kết quả lý thuyết và dữ liệu thực nghiệm về hệ số hoạt động trong tính toán gần đây.
- Phát triển mô hình đơn giản mô tả sự tăng phi tuyến của độ dẫn điện riêng theo nồng độ của dung dịch điện phân dựa trên quan điểm có sự chuyển cơ chế tương tác của trường riêng do ion sinh ra.

ĐỀ XUẤT VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Áp dụng lý thuyết PP tiếp tục nghiên cứu dao động mật độ tập thể trong các chất lỏng khác và các đặc tính nhiệt động lực học của nước, nghiên cứu tương tác trong vật liệu hóa học và sinh học, điện động lực học phi tuyến của dung dịch điện phân khi nhiệt độ thay đổi.

CÁC BÀI BÁO LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Tran Thi Nhan, Luong Thi Theu, Le Tuan and Nguyen Ai Viet (2018), “Drude-jellium model for the microwave conductivity of electrolyte solutions”, *Journal of Physics: Conference Series* **1034**(1), 012 006.
2. Tran Thi Nhan, Le Tuan and Nguyen Ai Viet (2019), “Modified phonon polariton model for collective density oscillations in liquid water”, *Journal of Molecular Liquids* **279**, 164-170.
3. Trần Thị Nhân và Lê Tuấn (2019), “Độ dẫn điện riêng của dung dịch điện phân theo nồng độ”, *Tạp chí khoa học - Đại học sư phạm Hà Nội* **64**(3), 61-77.
4. Tran Thi Nhan and Le Tuan (2019), “Microscopic approach for water dielectric constant at low frequencies”, xuất bản trực tuyến trên *Physics and Chemistry of Liquids*. DOI: 10.1080/00319104.2019.1675156.
5. Tran Thi Nhan and Le Tuan (2019), “Debye Screening length and the non-linear decrement in static permittivity of electrolyte solutions”, đang trong quá trình xuất bản ở *Communications in Physics*.