



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ПРИОРИТЕТНЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ
"ОБРАЗОВАНИЕ"



Проект «Инновационная образовательная среда в классическом университете»

Пилотный проект № 22 «Разработка и внедрение
инновационной образовательной программы «Прикладные математика и физика»»

Физический факультет

Научно-образовательный центр «Электрофизика»

Ю.К.Стишков, А.М.Шапошников

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

Раздел 1. Механизмы электропроводности и зарядообразования в жидких диэлектриках

Учебно-методическое пособие

УДК 536.2, 53.04, 53.05

- Рецензент: д.ф.м.н. проф. Ключарёв А.Н.
- Печатается по решению методической комиссии физического факультета СПбГУ.
- Рекомендовано Ученым советом физического факультета СПбГУ.

Ю.К.Стишков, А.М.Шапошников
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ.
РАЗДЕЛ 1. Механизмы электропроводности и зарядообразования в жидких диэлектриках – СПб., 2007

Учебно-методическое пособие к курсам лекций «Физико-химическая гидродинамика» и «Введение в электрофизику». Пособие посвящено рассмотрению вопросов проводимости жидкостей, относимых к классу электроизолирующих, а также физических механизмов образования объемного электрического заряда. Проведен анализ экспериментальных данных по изучению этих процессов, рассмотрены различные физико-математические модели описания процессов зарядообразования. В заключительной части рассмотрены компьютерные модели и оригинальные программные продукты, позволяющие проводить анализ, процессов высоковольтной проводимости жидких диэлектриков. В пособии использованы программные продукты и результаты исследований студентов направления ПМФ.

Пособие предназначено для студентов 4-6-го курсов и аспирантов направления «Прикладные математика и физика» специализирующихся в области электрофизики.

Оглавление

Оглавление	3
1. Введение	4
2. Экспериментальное исследование процессов образования объемного заряда в жидком диэлектрике.	13
3. Исследование структуры электрического поля в слабопроводящих жидкостях капельным методом [2].	24
4. Причины появления объемного заряда в «диэлектрической» жидкости.	30
5. Анализ устойчивости гидростатических распределений объемного заряда.	37
6. Электролитический механизм проводимости и зарядообразования в электролитах.	48
7. Окислительно-восстановительные системы [1,2,11,12].	53
8. Моделирование процессов ионной проводимости средствами Фемлаб.	63
9. Биполярная проводимость.	70
10. Компьютерное моделирование процессов ионной проводимости жидких диэлектриков с учетом диссоционно-рекомбинационных процессов [14-32].	74
11. Разностная схема	84
12. Результаты расчетов в плоском одномерном случае и их анализ.	98
13. Результаты расчетов для цилиндрических электродов.	122
Литература	142

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОСТЯХ И ГАЗАХ

Раздел I

Механизмы электропроводности и зарядообразования в жидких диэлектриках

1. Введение

Электрофизические свойства диэлектриков [1-12] определяются молекулярным строением, взаимодействием и характером теплового движения составляющих их частиц – электронов, ионов, атомов, молекул. Интенсивность хаотического теплового движения этих частиц возрастает с повышением температуры, вследствие чего вещество при температуре плавления переходит из твердого в жидкое, а затем при температуре кипения — в газообразное состояние.

Все вещества в газообразном состоянии являются диэлектриками. Расстояние между молекулами (атомами) газа достаточно велико по сравнению с их размерами, и взаимодействие молекул происходит лишь в моменты столкновений. Тепловое движение в этом случае проявляется в виде хаотического поступательного движения молекул (атомов) газа, а также в виде вращательно-колебательного движения многоатомных молекул. Движение электронов в пределах каждого атома или молекулы определяется законами квантовой механики.

Среди жидкостей имеются и диэлектрики (электроизоляционные масла, простые органические жидкости), и полупроводники (расплавленные германий, кремний), и металлы (железо, алюминий, медь в расплавленном состоянии). Законы теплового движения атомов и молекул в жидкостях особенно сложны. С одной стороны, расстояние между молекулами (атомами) жидкости почти такое же, как в твердом теле, поэтому поступательные перемещения ограничены и тепловое движение носит главным образом колебательный характер. С другой — в отличие от твердого тела при определенных условиях в жидкостях появляется возможность кооперативного перемещения одних групп молекул относительно других, что обуславливает ее текучесть.

Твердые вещества могут иметь кристаллическую либо аморфную структуру. Кристаллическим строением обладают все металлы, большинство полупроводников и многие диэлектрики (алмаз, сера, щелочно-галогидные кристаллы, различные неорганические кислородсодержащие соединения, органические кристаллы, сульфиды, селениды и др.). При таком строении в пределах каждого кристаллика наблюдается строгий порядок в расположении молекул или атомов, ионов, образующих кристаллическую решетку (трансляционная симметрия). Тепловое движение в твердых телах проявляется в виде согласованных колебаний атомов — колебаний решетки и в виде диффузионного

движения по кристаллу точечных нарушений кристаллической решетки (междоузельных ионов, или ионных вакансий). Многие вещества имеют поликристаллическую структуру, т.е. состоят из мелких кристалликов или зерен, разделенных межкристаллитными прослойками с нарушенной структурой, в сильной степени влияющими на электрические свойства.

Аморфное строение имеют стекла с диэлектрическими (силикатные, боратные) или полупроводниковыми (халькогенидные) свойствами. Для них характерен только ближний порядок— определенное расположение соседних атомов, однако трансляционная симметрия при этом отсутствует. Вместо строго упорядоченной кристаллической решетки связанные между собой атомы входят в состав стеклообразующей сетки. Тепловое движение при аморфном строении вещества проявляется в виде согласованных колебаний атомов (колебаний стеклообразующей сетки) и диффузионного движения слабо закрепленных ионов примесей.

Особое место среди веществ занимают полимеры, молекулы которых имеют длинноцепочечное строение. Большинство полимерных веществ обладает диэлектрическими свойствами. В настоящее время особое внимание уделяется поискам и изучению полимеров с полупроводниковыми свойствами. Полимеры могут иметь аморфное либо частично кристаллическое строение. При температуре ниже температуры стеклования они находятся в стеклообразном состоянии, когда тепловое движение проявляется только в виде колебаний отдельных атомов или небольших групп атомов (боковых привесков к цепи). При температуре выше температуры стеклования аморфные полимеры пребывают в высокоэластическом состоянии. Большие обратимые деформации их в этом случае объясняются сегментальным тепловым движением — вращением целых сегментов молекул вокруг осей, проходящих через связи между атомами. Полимерные цепочки имеют вид клубков, обратимо растягиваемых под действием внешних сил.

Современные представления о проводимости диэлектрических жидкостей состоят в следующем [1-12]. Здесь носителями заряда являются ионы, т.к. электроны легко прилипают к нейтральным молекулам жидкости и не могут существовать в свободном состоянии. Кроме того, в жидкости заряды могут переноситься частицами и даже пузырьками. Ионизация облегчена по сравнению с газами за счет большей диэлектрической проницаемости, ибо высота потенциального барьера (энергия ионизации) понижена в ϵ раз. Это можно показать рассматривая кулоновскую энергию взаимодействия двух зарядов $+e$ и $-e$, разошедшихся на расстояние r : $W = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}$. Рекомбинация носителей заряда в жидкости затруднена, поскольку заряды взаимодействуют со средой, а именно, легко окружаются соседними молекулами, ориентированными

соответствующими концами постоянных или индуцированных диполей к ионам. Эффект взаимодействия со средой называется **сольватацией**. Ионы в жидкости окружены сольватными оболочками, затрудняющими рекомбинацию.

Ионизироваться могут молекулы основной жидкости, или примесей, если они являются **ионофорами**, т.е. имеющими преимущественно ионную связь между частями молекулы. Характерный пример ионофора - молекула NaCl, которую можно представить состоящей из ионов Na^+ и Cl^- . В жидкости молекула NaCl может растворяться и существовать сразу в виде ионов, либо ионных пар (Na^+Cl^-). Превращение молекулы в пару ионов называется **диссоциацией**. Помимо ионофоров, в жидкости могут существовать **ионогены**, т.е. вещества, образующие ионы только при взаимодействии друг с другом. Например, вода, растворенная в диэлектрической жидкости, может облегчать ионизацию других примесей, растворенных в жидкости. Оценка степени ионизации примеси с потенциалом ионизации 4 В, растворенной в жидкости с $\epsilon = 2$ в количестве 1 % с учетом рекомбинации (коэффициент рекомбинации $K_r \sim 10^{-15} \text{ м}^3/\text{сек}$) дает, что практически вся примесь оказывается диссоциированной на ионы.

Ионизационная проводимость жидкостей [6]. Влияние естественного космического излучения на электропроводность жидкостей наблюдается только в случае высокой степени чистоты при естественной проводимости $\gamma \approx 10^{-17} \div 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Помещая жидкость в экранированную камеру, можно значительно уменьшить силу измеряемого тока. Космическое излучение обеспечивает проводимость жидкости на уровне $10^{-17} \div 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Измерение самостоятельного тока в гексане показало, что за 1 с в 1 см^3 вследствие воздействия космического и радиоактивного излучения образуется 420 пар ионов.

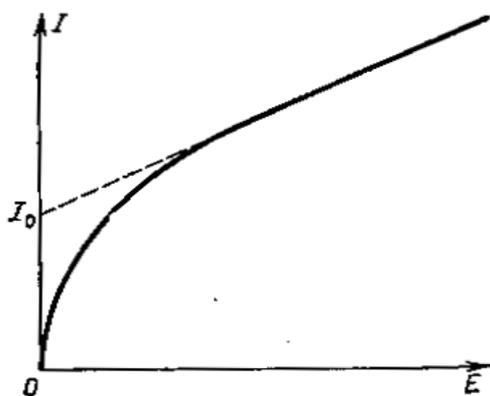


Рис.1.1. Зависимость силы тока от напряженности электрического поля в жидкости при внешнем источнике ионизации.

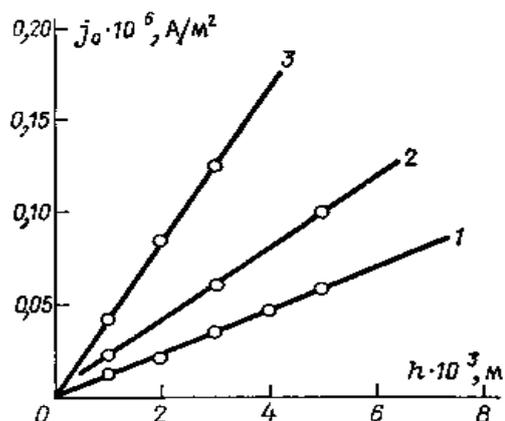


Рис.1.2. Зависимость $j_0 = f(h)$ при разных напряжениях на электродах рентгеновской трубки. 1 — 30; 2 — 35; 3 — 41 кВ.

Вольтамперные характеристики тщательно очищенной жидкости при наличии внешнего источника ионизации характеризуются кривой, представленной рис.1.1. Сила тока, начиная с некоторого значения E , с увеличением напряженности поля линейно возрастает:

$$I = I_0 + cE. \quad (1.1)$$

Зависимость $j_0 = f(h)$ также имеет линейный характер (рис.1.2), т.е. ионизация происходит в объеме жидкого диэлектрика.

В недостаточно очищенных жидкостях воздействие ионизирующих излучений ослабляется влиянием электролиза примесей.

Собственная ионная электропроводность, обусловленная диссоциацией молекул, наблюдается у жидкостей с ионным типом связей в молекулах. Степень диссоциации (отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул в жидкости) возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости.

В неполярных или слабополярных жидких диэлектриках с невысокой диэлектрической проницаемостью (бензол, жидкие углеводороды, минеральные и растительные масла) ионная электропроводность определяется в основном примесями, так как диссоциация основных молекул маловероятна. Степень диссоциации молекул примесей зависит от их природы, концентрации и диэлектрической проницаемости жидкости.

Электроочистка жидких диэлектриков. Примеси резко повышают удельную проводимость σ жидкостей. Наиболее часто встречающимися примесями являются растворенные газы, вода, электролитические загрязнения и мелкие твердые частицы. Для уменьшения удельной проводимости жидкие диэлектрики подвергают тщательной очистке.

При обычной промышленной очистке жидких диэлектриков $\sigma \approx 10^{-8} \div 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. В настоящее время существуют несколько новых технологий очистки жидкостей, например **электродиализ**, благодаря которым некоторые жидкости очищали до проводимости, не хуже лучших образцов твердых диэлектриков, типа янтарь, т.е. до проводимости менее $10^{-19} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, т.е. уменьшали ее значение в 10^8 раз.

Наряду с ионным механизмом проводимости в жидких диэлектриках существенную роль может играть катафоретический механизм.

Коллоидные частицы абсорбируют свободные ионы из жидкости, вследствие чего и приобретают заряд. Такие частицы подобно ионам двигаются в направлении электрического поля, внося вклад в электрический ток. Подробно этот механизм рассмотрен в следующей части. В связи с этим различают два типа электропроводности жидких диэлектриков — ионную и катафоретическую.

Дополнительная очистка жидкого диэлектрика может быть произведена длительным пропусканием тока (электроочистка). Значение тока при этом, спустя некоторое время после подключения источника напряжения к электродам, уменьшается в сотни раз. Основной причиной спада тока с течением времени является удаление примесных ионов и заряженных коллоидных частиц к электродам и их последующая нейтрализация. В результате происходит необратимое изменение удельного сопротивления диэлектрика по всей его толщине, и при замыкании электродов накоротко после отключения источника напряжения обратного броска тока не наблюдается.

Удельная проводимость жидких диэлектриков в технических устройствах с течением времени может существенно возрасти вследствие поглощения влаги, образования кислот, различных ионов, продуктов полимеризации и разложения масел под действием кислорода и частичных электрических разрядов в газовых включениях.

Естественная проводимость жидких диэлектриков в слабых электрических полях [1-6]. Зависимость плотности тока от времени при естественной проводимости (рис.1.4) может состоять из двух участков, соответствующих двум процессам. Первый участок характеризует процесс очистки жидкости от загрязнений, происходящий сравнительно быстро и описываемый соотношением $I_1 = I_{01} \exp(-t/\tau)$, где $\tau = 180—200$ мин — постоянная времени. Второй — соответствует более медленному процессу спада тока со временем, связанному, как полагает И.Адамчевский, с изменением структуры жидкости. Уменьшение силы тока в этом случае продолжается десятки часов.

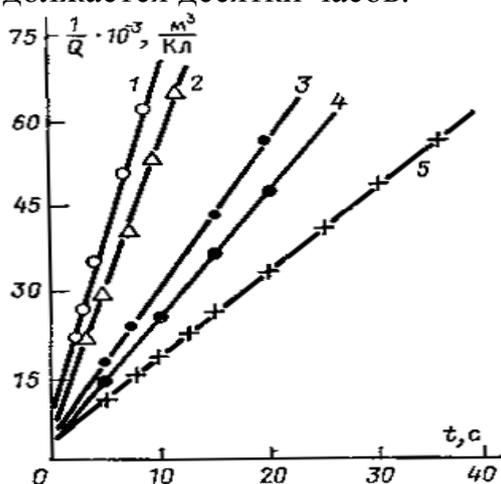


Рис.1.3. Зависимость $1/Q = f(t)$ для пентана (1), гексана (2), гептана (3), октана (4) и нонана (5).

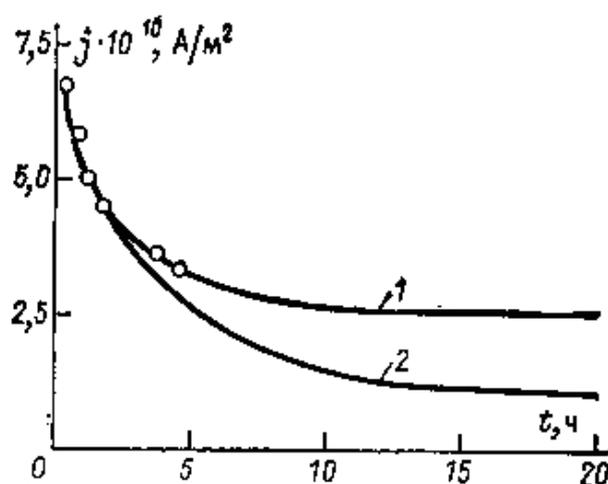


Рис.1.4. Зависимость плотности тока естественной проводимости от времени. 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая.

Однако не все экспериментальные данные подтверждают предположение о существовании двух процессов спада тока. В некоторых случаях для тщательно очищенной жидкости зависимость его от времени не содержит двух участков и определяется соотношением $I_t = \frac{I_0}{1+bt}$, где b — постоянная; I_0 — начальный ток.

Таким образом, временная зависимость тока в жидких диэлектриках изучена еще недостаточно полно.

Подвижность носителей зарядов в жидкостях определяют разными методами. Значения подвижности некоторых ионов в водных растворах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Катионы	$\mu \cdot 10^8 \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$	Анионы	$\mu \cdot 10^8 \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$
H^+	33,6	OH^-	18,7
K^+	6,6	Cl^-	7,0
Na^+	4,4	NO_3^-	6,2

Ионы H^+ и OH^- по сравнению с другими ионами обладают повышенной подвижностью в воде и других растворителях, молекулы которых образуют водородные связи, что обусловлено прыжковым механизмом перемещения протонов в присутствии водородных связей.

Что касается подвижности при высоких напряжениях, то в этой области появляется еще один механизм подвижности, связанный с электрогидродинамическим движением жидкости. Этот механизм может оказаться определяющим. Подвижность, связанная с движением жидкости, называется **электрогидродинамической подвижностью [1-5]**. При этом собственные подвижности различных ионов в определенных условиях перестают влиять на процесс прохождения тока, т.к. ионы "вмораживаются" в жидкость (т.е. имеют большие сольватные оболочки) и переносятся струйками жидкости. В жидкостях обычно высоковольтная проводимость больше, чем в газах и твердых телах за счет облегченной ионизации и затрудненной рекомбинации.

В электролитах заряды появляются в жидкости за счет электролитической диссоциации молекул на ионы. Условно все вещества, растворенные в жидкости и частично диссоциирующие на ионы делят на два типа: сильные электролиты и слабые. Сильные электролиты - вещества полностью диссоциирующие на ионы. Это соли типа NaCl , сильные кислоты типа HCl . Выше, при рассмотрении проводимости диэлектрических жидкостей они назывались ионофорами. Слабые электролиты - малодиссоциирующие вещества, т.е. они растворяются в

виде молекул, только малая часть молекул диссоциирует на ионы. Пример - спирты, органические кислоты (например, уксусная кислота). Число ионов зависит от концентрации растворенных веществ. Подвижность ионов - невелика, обычно она составляет порядка $10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. За счет большой растворяющей способности воды, обычно электропроводность влажных сред оказывается достаточно велика, т.к. растворенные вещества зачастую содержат соли, которые сильно диссоциируют. Причиной электропроводности увлажненных диэлектриков является растворение в воде различных примесей с их последующей диссоциацией на ионы. Поэтому обычно самым большим "врагом" электрической изоляции является вода, попадание которой в диэлектрик ухудшает электрофизические (конкретно - диэлектрические) характеристики материала.

Корреляция между электропроводностью и вязкостью жидкостей [6,10]. С повышением давления или понижением температуры вязкость жидкостей η возрастает, и вещество постепенно переходит в стеклообразное состояние либо кристаллизуется.

Связь между подвижностью ионов и вязкостью жидкости, установленная Р.Вальденом и И.Писаржевским, может быть проиллюстрирована на основе простых модельных представлений о движении ионов, как заряженных шариков в вязкой среде. Электростатическая сила, действующая на такой шарик, должна быть равна силе трения:

$$eE = 6\pi\eta r v, \text{ где } r, e, v \text{ — радиус, заряд и скорость иона.}$$

Отсюда при $v = \mu E$ (μ - подвижность иона) получаем $\eta\mu = e/(6\pi r)$, т.е. произведение вязкости жидкости на подвижность иона оказывается величиной постоянной. Если концентрация носителей n не меняется с изменением температуры, то поскольку $n\mu e = \sigma$, то должно соблюдаться правило Вальдена — Писаржевского $\eta\sigma = \text{const}$.

Эти условия выполняются для глицерина, пропилового спирта и парафинового масла, однако для трансформаторного масла и силикатных стекол обнаружено заметное отклонение от правила Вальдена-Писаржевского. В ряде случаев соотношение между подвижностью и вязкостью удовлетворяет формуле $\eta^{-n}\mu = \text{const}$. Для гексана $n = 2$, а для бензола $n = 1,5$.

Согласно теории Френкеля [9] перемещение ионов в жидкости следует анализировать на основе тех же представлений, что и в случае твердого тела, т.е. на основе модели периодических потенциальных барьеров. В этом случае зависимость удельного сопротивления от температуры должна быть экспоненциальной, т.е. зависимость $\lg\rho = f(1/T)$ следует изображать прямой линией. Криволинейный характер зависимостей $\lg\rho = f(1/T)$ и $\lg\eta = f(1/T)$ для жидкости можно объяснить двумя причинами:

1. Процессы переноса в жидкостях связаны не с единичными перескоками отдельных молекул (ионов, полярных групп) из одного положения равновесия в другое, а с кооперативным процессом переупаковки соседних молекул относительно друг друга.

2. С изменением температуры (или давления) в результате переупаковки молекул жидкости (изменение ближнего порядка) меняется высота потенциального барьера U между соседними положениями равновесия, что искажает линейную форму указанных зависимостей.

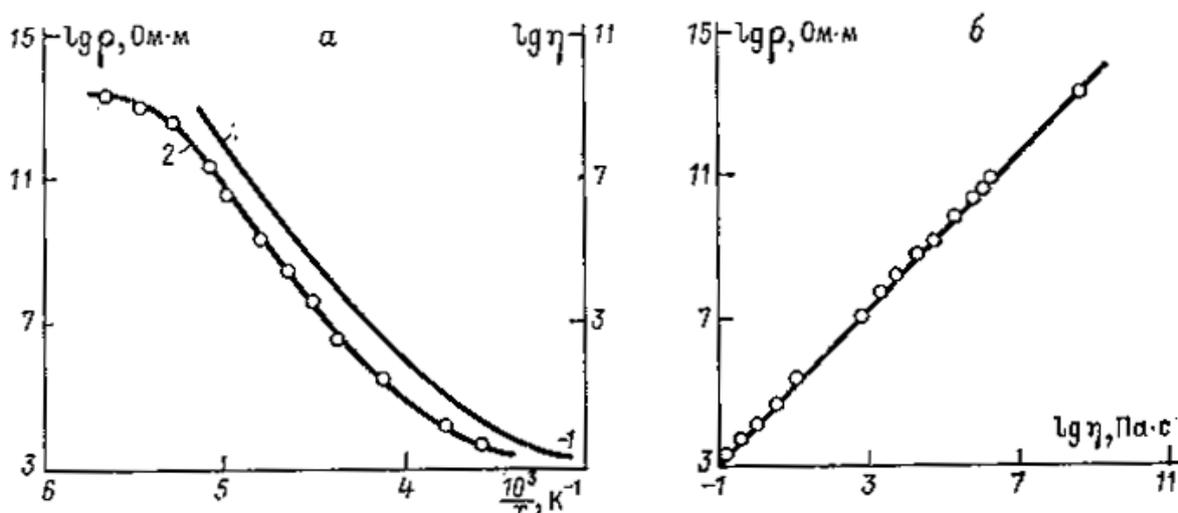


Рис.1.5. Зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ и $\lg \eta = f(1/T)$ (а) и корреляция (б) между логарифмами этих величин. 1 — $\lg \rho = f(1/T)$; 2 — $\lg \eta = f(1/T)$.

Электропроводность жидкостей в сильных электрических полях. В сильных электрических полях ($E \approx 5 \cdot 10^4$ — $6 \cdot 10^4$ кВ/м) обнаруживаются существенные отклонения от закона Ома, и сила тока резко увеличивается с возрастанием напряженности поля.

К нелинейной зависимости $\sigma = f(E)$ приводит ряд причин:

1) рост концентрации ионов в жидких диэлектриках в сильных электрических полях может быть обусловлен диссоциацией молекул, что отмечено в теории Онзагера. В этом случае удельная проводимость возрастает с увеличением напряженности поля:

$$\gamma = \gamma_0 \exp \left(\sqrt{\frac{e^3 E}{\varepsilon_0 \varepsilon}} \frac{1}{kT} \right) \quad (1.2)$$

2) увеличение подвижности ионов в сильных электрических полях может быть объяснено на основе модели периодических потенциальных барьеров. В этом случае

$$j = ne\mu E = \frac{nebv}{3} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) sh \frac{eEb}{2kT} \quad (1.3)$$

При $eEb \gg 2kT$ плотность тока экспоненциально возрастает с увеличением E :

$$j \approx j_0 \exp\left(\frac{eEb}{2kT}\right) \quad (1.4)$$

3) электропроводность тщательно очищенных жидких диэлектриков в сильных электрических полях может определяться автоэлектронной эмиссией электронов с катода и ударной ионизацией электронами в газе.

Плотность электронного тока у катода выражается уравнением Фаулера-Нордгейма:

$$j_k = aE_k^2 \exp\left(-\frac{b}{E_k}\right) \quad (1.5)$$

где a и b – постоянные, зависящие от работы выхода электронов из металла; E_k – напряженность электрического поля у поверхности катода.

Обобщенный вид вольтамперной характеристики жидких диэлектриков, известный под названием кривой Никурадзе [9], приведен на рис.1.6

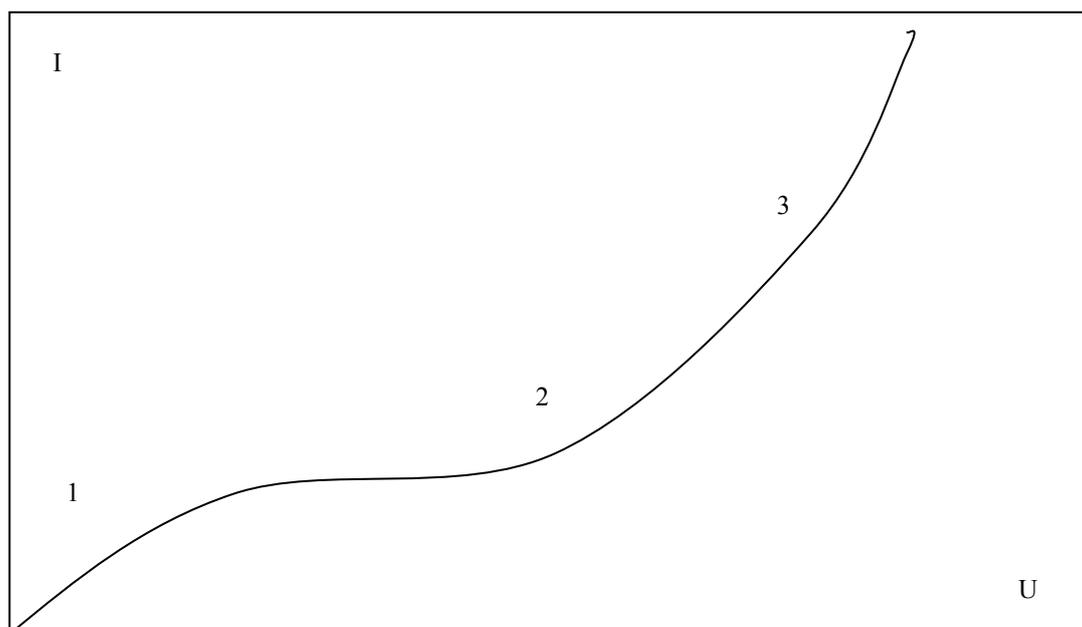


Рис.1.6 Типовой вид ВАХ в жидкости: 1-омический участок, 2-участок насыщения, 3-высоковольтный участок

Эта зависимость очень похожа на вольтамперную характеристику газового разряда, хотя физические причины лежащие в основе механизмов проводимости газов и жидкостей, существенно различны. Омический участок ВАХ, обозначенный (1), соответствует полям ниже 100 В/см. Участок насыщения характерен для сильных электролитов, в слабых электролитах, к коим следует отнести жидкие диэлектрики этот участок слабо выражен. Участок нелинейной высоковольтной проводимости сопутствует движению жидкости в электрическом поле (появлению электрогидродинамической подвижности). Механизмы высоковольтной проводимости могут иметь различные причины, которые подробно будут рассмотрены позже.

2. Экспериментальное исследование процессов образования объемного заряда в жидком диэлектрике.

В настоящее время известно несколько методов обнаружения и исследования объемного заряда в диэлектрических жидкостях. Это прямые методы, связанные с взятием проб жидкости и измерением ее заряда и косвенные, связанные с измерением распределений напряженности поля и потенциала. Рассмотрим некоторые из них.

Зондовые исследования

Зондовые методы исследования распределения потенциала широко обсуждаются в литературе - см., например, работы [2,6,11,12]. Наиболее полный анализ зондовых методов приведен в работе [6], там же анализируется метод подвижного зонда, предложенный авторами этой работы. Как известно, существует несколько модификаций зондовых измерений: прямые зондовые замеры (рис.2.1,а); компенсационный принцип (рис.2.1, б); конденсаторный принцип (рис.2.1, в); мостовая схема измерений (рис.2.1, а).

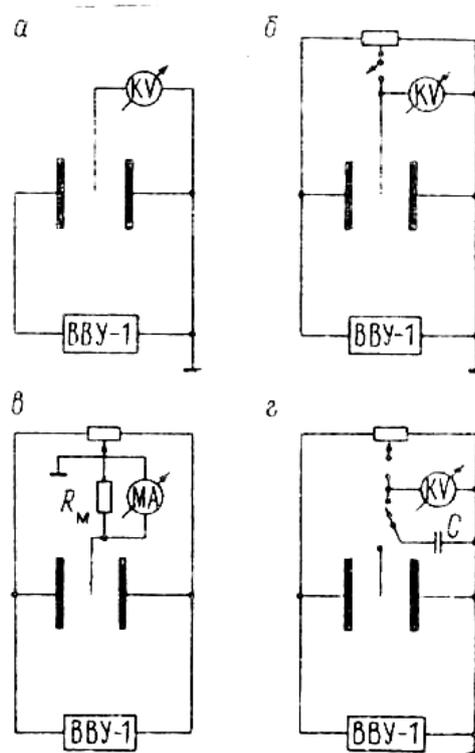


Рис.2.1

При измерениях в слабопроводящих жидкостях в качестве измерительного вольтметра можно использовать вольтметры с внутренним сопротивлением, превышающим сопротивление промежутка зонд - электроды. В общем случае при отсутствии объемного заряда и измерениях в плоском конденсаторе (межэлектродное расстояние равно l_0) потенциал (φ) в точке x определяется по формуле:

$$\frac{\Delta\varphi_x}{\Delta\varphi} = \left(\frac{l_0}{l_0 - x} + \frac{xR_x}{l_0R_B} \right) \quad (2.1)$$

Здесь $\Delta\varphi$ - разность потенциалов; R_x - сопротивление участка жидкости толщиной x , R_B - внутреннее сопротивление киловольтметра. Если $R_x \ll R_B$, то в отсутствие объемного заряда распределение потенциала линейно:

$$\frac{\varphi_x}{\Delta\varphi} = \frac{l_0 - x}{l_0} \quad (2.2)$$

При наличии в жидкости объемного заряда в распределении потенциала появляются нелинейности, связанные с объемным зарядом

через уравнение Пуассона:

$$-\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \rho(x) \quad (2.3)$$

Экспериментально внутреннее сопротивление вольтметра определяется по времени саморазряда последнего.

Дадим краткую характеристику схем зондовых измерений. Непосредственное измерение (см. рис.2.1,а) применяется чрезвычайно редко из-за очень большого времени зарядки зонда при измерениях в слабопроводящих жидкостях (порядка нескольких десятков минут или даже часов в зависимости от проводимости среды). Следует отметить также, что зависимость заряда зонда от времени при наличии в жидкости объемного заряда не экспоненциальна, что не позволяет экстраполировать результаты измерений, полученные за малое время. Поэтому чаще используется компенсационная схема (рис.2.1,б). В этом случае время измерений снижается до нескольких минут. При отсутствии киловольтметра с качественной изоляцией ($R_x \ll R_b$) его можно заменить конденсатором с хорошей изоляцией. При этом должно соблюдаться условие $R_x \ll R_k$ (R_k - сопротивление изоляции конденсатора). Потенциал зонда в этой схеме определяется по времени разряда конденсатора на киловольтметр с известным внутренним сопротивлением.

Наиболее современной является схема зондовых измерений, где в качестве нуль-инструмента применены электрометрический усилитель и высоковольтная установка с незаземленными выходами. Для измерений в слабопроводящих жидкостях чувствительность такого усилителя должна быть не менее $10^{-14} - 10^{-16}$ А.

Все упомянутые методы являются косвенными, т.е. позволяют определить лишь потенциал измеряемой точки. Напряженность электрического поля и плотность объемного заряда определяются путем пересчета по формулам

$$E(x) = \frac{\Delta\varphi}{\Delta x}, \quad \rho(x) = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\Delta E}{\Delta x} \quad (2.4)$$

при этом минимальные погрешности определения E и ρ весьма велики.

Для повышения точности измерений локальной разности потенциалов на малых базовых расстояниях был разработан дифференциальный зондовый метод [2,12,13] (рис.2.2).

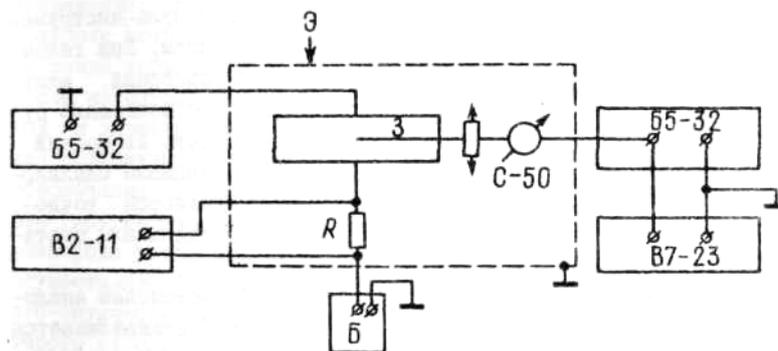


Рис.2.2

Как мы уже отмечали сравнительно малая точность обычных зондовых методов была обусловлена тем, что мы были вынуждены измерять локальные изменения потенциала на базовых расстояниях менее чем $0,1 \cdot l_0$ при помощи прибора с пределом измерения, соответствующим разности потенциалов между электродами. Для устранения указанного недостатка нами введен в компенсационную схему измерений дополнительный электростатический вольтметр С-50, включенный между зондом (3) и компенсационным источником питания Б5-32. Введение этого вольтметра (предел измерения 75 В), используемого в качестве нуль-инструмента, позволяет существенно повысить точность получаемых данных. Напряжение компенсационного источника питания измеряется при помощи цифрового шестизначного вольтметра постоянного тока типа В7-23.

Включение нуль-инструмента требуется для электрической развязки цепи зонда от цепи источника компенсационного напряжения. Для этой цели необходимы приборы электростатической системы, обладающие внутренним сопротивлением 10^{16} Ом. Вследствие нелинейности шкалы прибора повышенная точность измерения достижима лишь в квазилинейной части шкалы (30 – 75 В). Для осуществления постоянного сдвига в цепь введен батарейный источник напряжения 30 В. В качестве источника питания и компенсационного источника применены высокостабилизированные источники питания типа В5-32 с коэффициентом пульсаций не более 0,03%.

Особенностью схемы является то, что корпус нуль-инструмента изолирован от земли и находится под напряжением. При таком включении можно применять приборы с пределом измерений, меньшим, чем разность потенциалов на электродах. Это позволило существенно (более чем на порядок) повысить точность измерений потенциала. В установке точность измерений потенциала одинакова по всему межэлектродному промежутку и определяется точностью совмещения риски светового зайчика и деления шкалы статического вольтметра С-50, что составляет 0,1 В.

Процесс измерений потенциала в описанной установке аналогичен

измерениям компенсационным методом. Зонд устанавливается в нужную точку межэлектродного промежутка x , где он заряжается от окружающей жидкости в течение некоторого времени t_0 . Это время определяется емкостью измерительной цепи и подводящих проводов, которая в нашей установке сведена к минимуму и не превышает 5 пФ. Внутреннее сопротивление вольтметра С-50 при этом должно быть не менее 10^{16} Ом. Такая величина может быть реализована при тщательной очистке изоляторов спиртом с последующим высушиванием. Следует заметить, что при влажности воздуха в помещении более 60% зондовые измерения становятся невозможными, так как из-за осаждения атмосферной воды на поверхности изоляторов внутреннее сопротивление нуль-инструмента снижается. Контроль состояния изоляции вольтметра С-50 осуществляется по времени саморазряда прибора не внутреннее сопротивление. Емкость прибора равна 0,2 пФ. $R_{в} = 10^{16}$ Ом при $t_0 = 2 \cdot 10^3$ с. Снижение сопротивления изоляции нуль-инструмента происходит также при ионизации воздуха в помещении коронным разрядом или другими источниками ионизации (ртутными лампами, космическим излучением и т.д.).

Для устранения наводок измерительная часть установки размещена за двойным электростатическим экраном. Возможными источниками систематической погрешности являются искажения электрического поля, обусловленные конечными размерами зонда, а также влияние отверстий и крепежных стоек зонда. Источниками случайных погрешностей могут быть качество натяжения зонда, степень параллельности зонда электроду, наличие в жидкости механических примесей, ЭГД-процессы, флуктуации внешнего и компенсационного напряжения. При проведении измерений нами были учтены и по возможности устранены все перечисленные факторы. Для этого, размеры зонда выбирались минимально возможными (из соображений прочности на разрыв) – 3 мкм; размеры отверстий под стойки держателей и диаметр стоек брались много меньше длины зонда, измерения проводились у нижнего электрода (кроме контрольных); для обеспечения постоянного натяжения зонда в ячейке был предусмотрен упругий элемент; параллельность зонда поверхности нижнего электрода устанавливалась перед каждым измерением, контроль осуществлялся при помощи измерений расстояния между зондом и его оптическим изображением в нижнем электроде (поверхность которого отполирована) в двух точках. Измерение проводилось инструментальным микроскопом с точностью 1 мкм; для устранения механических примесей жидкость многократно фильтровалась через керамический фильтр с размером пор менее 1 мкм, а измерительная кювета тщательно промывалась отфильтрованной жидкостью. При случайном попадании в кювету пылинок их наличие сразу обнаруживалось по появлению характерных флуктуации показаний нуль-инструмента, В этом случае процесс

промывки и фильтрации продолжался до полного устранения механических включений. Контроль отсутствия примесей осуществлялся также визуальным путем при боковой подсветке. Влияние ЭГД-течений являлось постоянным источником случайных погрешностей при измерениях в области напряжений более чем 1 – 2 кВ. При напряжениях 10 кВ измерения становятся невозможными. Благодаря этому диапазон исследований ограничен сверху напряжением 1 – 2 кВ. При измерениях до порога возникновения течений мелкомасштабные временные флуктуации показаний зонда практически не возникали; в послепороговой области возникающие флуктуации учитывались при определении погрешности измерений. Для снижения флуктуации внешнего и компенсационного напряжений в экспериментах использовались сухие батареи типа 315ПМЦГ-80, а так же высоко стабилизированные источники питания типа Б5-32. Точность отсчета перемещения зонда при движении его в одном направлении от нижнего электрода (или к нижнему электроду) определяется точностью стрелочной микрометрической головки и составляла 5 мкм. Для устранения люфта системы перемещения измерения проводились при движении зонда только вверх и только вниз. Момент касания зонда с нижним электродом устанавливается путем контрольного измерения низкоомного сопротивления контакта зонд – электрод. При соприкосновении зонда с электродом низкоомное сопротивление скачкообразно изменяется. Положение, соответствующее отрыву зонда от поверхности нижнего электрода, регистрировалось точностью ± 5 мкм.

На рис.2.3 приведены результаты измерений выполненных прямым зондовым методом в очищенном скипидаре (пинене). Как видим, на большей части межэлектродного промежутка распределение потенциала линейно, что соответствует примерно одно родному распределению напряженности электрического поля. Наиболее существенные отклонения от линейного распределения имеют место в приэлектродных областях. Эти, а также не приведенные здесь многочисленные исследования различных жидких диэлектриков показывают, что распределение напряженности поля на большей части промежутка между электродами практически однородно. Особенности имеют место в приэлектродных областях толщиной менее 1 мм.

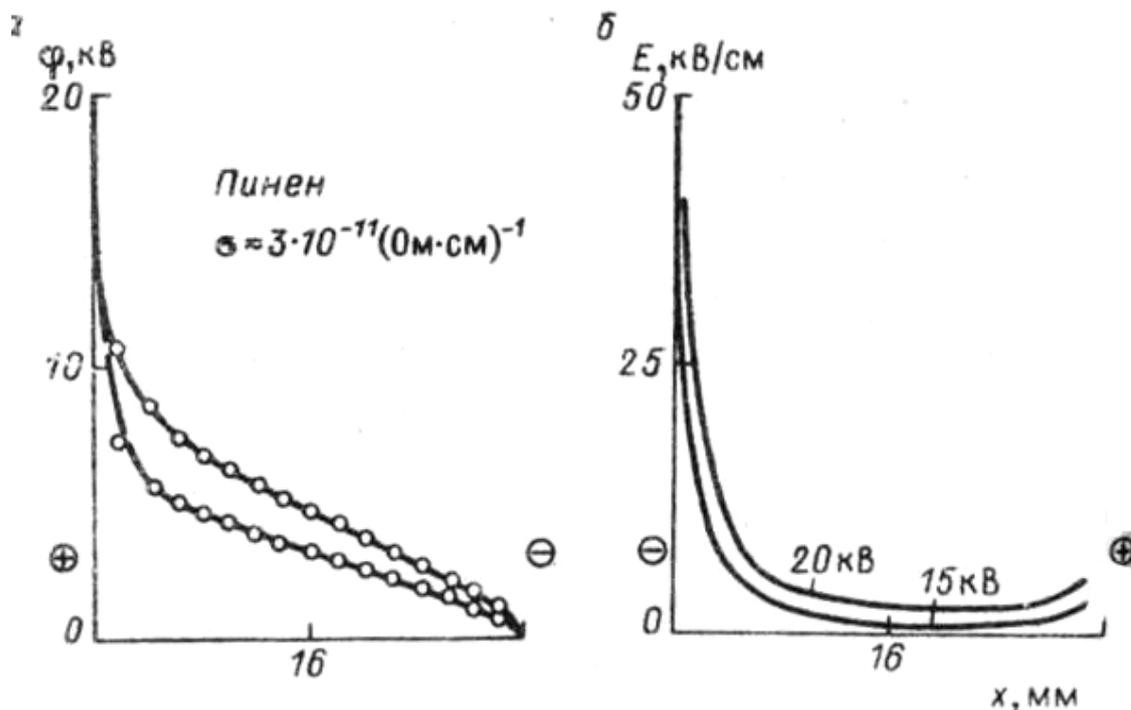


Рис.2.3

Пересчет распределений $\varphi(x)$ в $\rho(x)$ по формуле Остроградского - Гаусса свидетельствует о том, что в разных слабопроводящих средах у одного либо у каждого из электродов регистрируется заряд противоположного с электродом знака (гетерозаряд). Такая картина наблюдается как в области низких напряжений, когда ЭГД-течения еще не существуют, так и в области высоких, когда имеют место интенсивные ЭГД-процессы. Наличие в жидкости противозаряда у электродов соответствует, как известно, повышенной механической устойчивости и не может привести к возникновению ЭГД-течений, и в то же время течения наблюдаются. Это противоречие, ставившее в тупик многих исследователей на протяжении десятка лет, объясняется, по нашему мнению, сложной структурой приэлектродных слоев жидкости.

Исследование избыточного давления, обусловленного объемным зарядом.

Пьезометрический метод исследования объемной электризации слабопроводящих жидкостей [2] основан на измерениях избыточных давлений, вызванных наличием объемного заряда в слабопроводящей среде. Поскольку измерение давлений связано с введением зонда внутрь межэлектродного промежутка, то и к зонду должен быть предъявлен ряд требований, которые обсуждались в предыдущем разделе. Прежде всего, для повышения разрешающей способности зонда он должен быть как можно тоньше. С другой стороны его желательно вводить вдоль эквипотенциальных поверхностей. На рис.2.4 приведены распределения

давлений в различных жидкостях.

Как и при зондовых измерениях потенциала мы видим, что в первых трех жидкостях имеет место существенный рост давления (напряженности поля) у анода, в чистом вазелиновом масле зарегистрирован также рост напряженности поля у катода. В середине межэлектродного промежутка напряженность поля практически однородна.

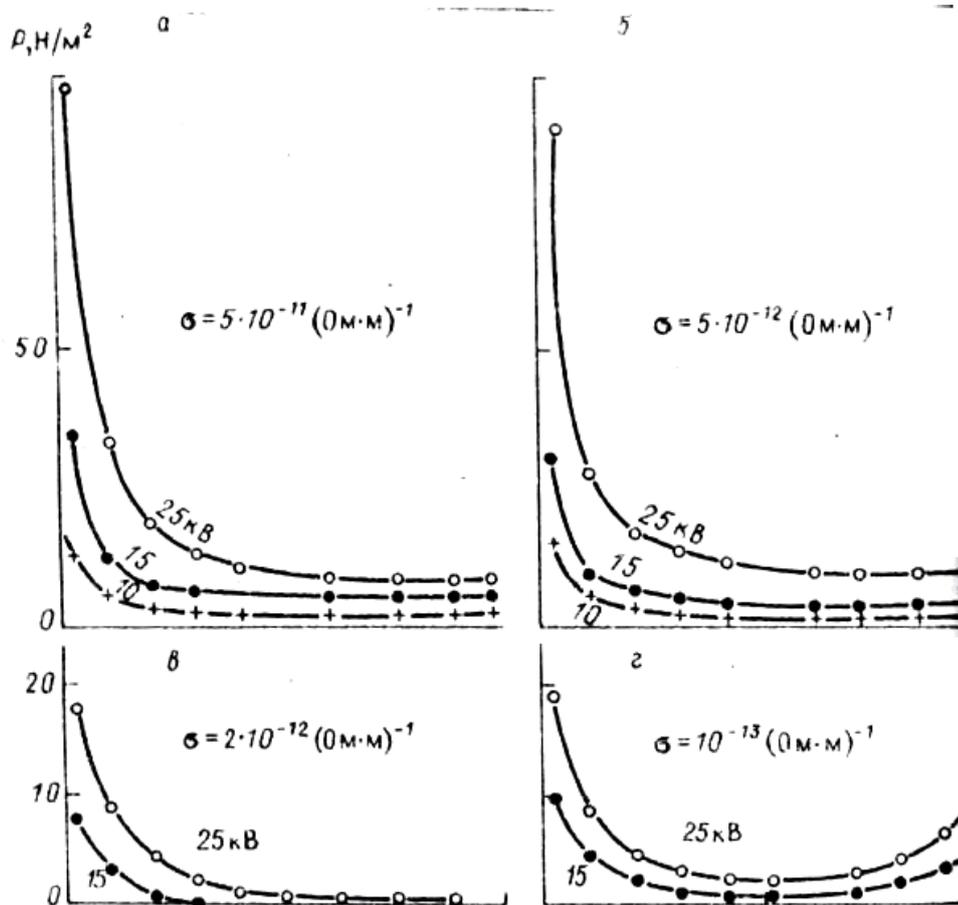


Рис.2.4

Как и при исследованиях зондовым методом, обнаружена сильная зависимость величины и характера распределений параметров от состава примесей. Так, например, в техническом вазелиновом масле, имеющем повышенную проводимость благодаря примесям, давление в приэлектродных областях выше, чем в чистом масле. Введение йода также меняет характер распределения напряженности поля, понижая ее значения у катода.

Таким образом, исследования распределения потенциала и давления пьезометрическим методом показывают, что в зависимости от состава примесей в слабопроводящих жидкостях наблюдается повышение напряженности электрического поля у одного либо у обоих электродов.

Исследование тонкой структуры приэлектродных областей [2,12,13].

Как показали исследования, проведенные зондовым и пьезометрическим методами, объемный заряд жидкости сосредоточен преимущественно в приэлектродных областях, линейные размеры которых не превышают 1 мм. Для изучения тонкой структуры приэлектродных областей применялся дифференцированный зондовый метод. Экспериментальная ячейка для зондовых измерений (рис.2.5) состоит из корпуса (22), выполненного из плексигласа, который крепится к подставке (23). Нижний электрод, выполненный из меди неподвижно укреплен на дне кюветы, верхний медный электрод (5) неподвижно укреплен на поршне прямоугольного профиля из плексигласа. Поверхности электродов подвергнуты специальной обработке и отполированы. Размер межэлектродного промежутка устанавливается путем введения прокладок (плексиглас), верхний электрод прижат к прокладкам винтами (20), Размеры электродов 4x6 см расстояние между электродами 6 мм (вставка 6). Контактные разъемы (1) и (2) от верхнего и нижнего электродов укреплены на изолирующей стойке (3). В верхнем электроде имеются отверстия для введения полых держателей зонда (7). Они при помощи резьбового соединения укреплены в планке (15) при помощи гаек (9,17). Планка жестко (хомутом и винтами) соединена с корпусом стрелочно-часового микрометра (8). В верхней части планки также жестко укреплен микрометрический винт (12), на верхнем конце которого при помощи резьбового соединения насажено регулировочное колесо (13). Оно при помощи держателя (14, 18) жестко укреплено на крышке кюветы (4). Измерительный шток микрометра (19) так соединен с крышкой кюветы, которая при помощи двух винтов укреплена на корпусе кюветы. Передвижение держателей зонда (7) и жестко скрепленных с ним планки (15) и корпуса микрометра осуществляется при помощи регулировочного колеса (13). Регистрация координаты этого перемещения относительно дна кюветы производится стрелочным часовым микрометром (8). Внутри стоек (7) пропущен зонд (5), выполненный из платиновой проволоочки диаметром 3 мкм, подпаянный с обоих концов к медным проволочкам-растяжкам зонда диаметром 0,15 мкм, проходящим внутри держателей зонда. Растяжки зонда припаяны к контакту (11). Необходимая степень натяжения обеспечивается пружинками 11 выполненными из мягкой резины. Регулировка степени натяжения зонда и его параллельности нижнему электроду проводилась при помощи регулировочных гаек (9,17). Большая часть деталей кюветы выполнена из плексигласа, обладающего отличными изоляционными свойствами. Конструкция кюветы разборная, это позволяет проводить смену жидкости, мойку и визуальный контроль состояния поверхности электродов.

До проведения измерений проводилась калибровка системы при помощи инструментального микроскопа, показавшая, что регистрация

положения зонда при перемещении его в направлении только вверх или только вниз не превышает ± 5 мкм.

Исследования структуры приэлектродных областей были проведены в предпороговой области напряжений, так как после возникновения ЭГД-течений появились сильные флуктуации потенциала.

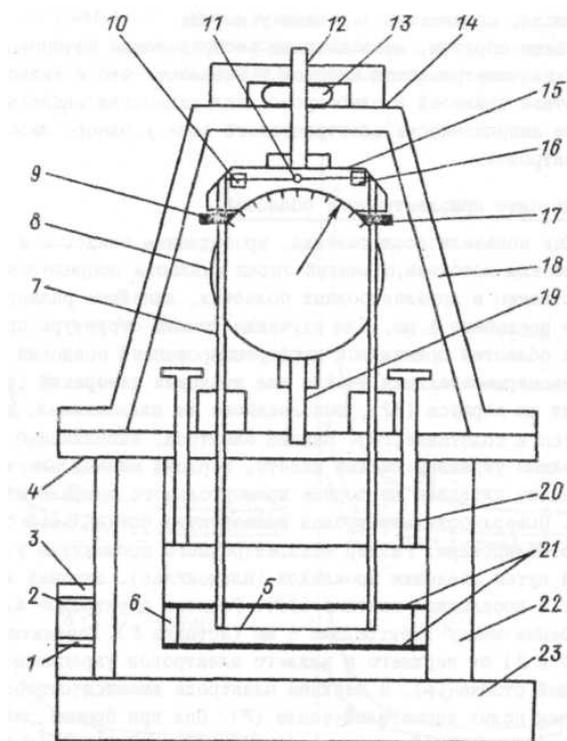


Рис.2.5

На рис.2.6,а,б показано распределение напряженности электрического поля в 10- (а) и 15-процентном (б) растворах бутилового спирта в трансформаторном масле ($E = 400$ В/см). Зависимости $E(x)$ у анода и катода на графиках объединены, отсчет координаты x ведется от поверхности электрода. Распределения имеют экстремум, отстоящий от поверхности электрода на $x = 0,06 + 0,7$ мм. Численным дифференцированием зависимостей $E(x)$ легко убедиться, что восходящие ветви кривых соответствуют области, заряженной одноименно с электродом, точки экстремумов области - нулевому заряду и ниспадающие ветви - области, заряженной противоположно с электродом. Такая биполярно заряженная структура оказалась характерной для многих жидкостей.

Распределение потенциала поля у разнополярных электродов существенно различно, пик напряженности поля у катода значительно меньше, чем у анода, а в 15%-ном растворе бутилового спирта у катода регистрируется не горб, а ямка в распределении $E(x)$. Таким образом, в 10 - 15%-ных растворах бутилового спирта наблюдается выраженная

асимметрия в распределении поля у разных электродов: гомозаряд жидкости возникает преимущественно у катода.

На рис.2.6 приведено распределение электрического поля в растворе иода в трансформаторном масле при $E = 1$ кВ/см. Видно, что распределение резко асимметрично по отношению к полярности электрода: у отрицательного электрода величина горба напряженности в несколько раз меньше, чем у положительного.

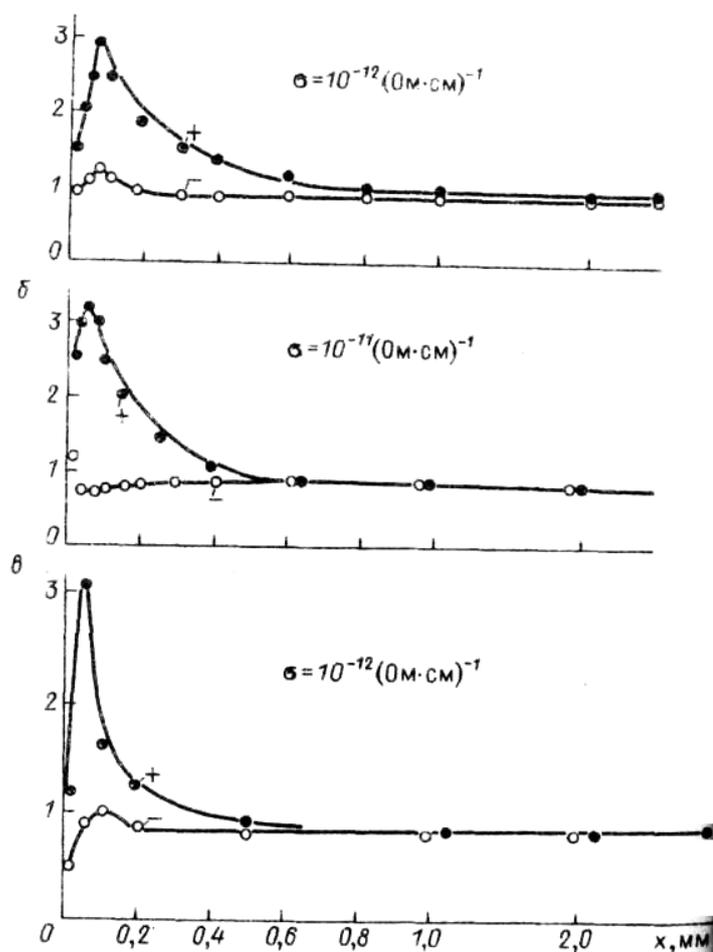


Рис.2.6

В растворах йода приэлектродные слои удается визуализировать, так как они окрашены в фиолетовый цвет. Поскольку коэффициент диссоциации молекул йода очень мал (10^{-6}), то цвет жидкости определяется йодом, присутствующим в растворе в молекулярном виде. Известно также, что ионы моноиодида бесцветны. Наблюдения показали, что при прохождении электрического тока через раствор йода в трансформаторном масле концентрацией 10^{-3} г/см³ первоначально однородная окраска жидкости изменяется у отрицательного электрода, с течением времени появляется тонкий просветленный слой. Это обусловлено ионизацией молекулярного йода на поверхности катода: $J_2 + 2e \rightarrow 2 J^-$. Просветленный слой хорошо наблюдается в режиме ЭГД-

течения при системе электродов проволочка - плоскость. Причем тогда, когда катодом является тонкий цилиндр (проволочка), струйка просветленной жидкости сносится течением в межэлектродный промежуток.

3. Исследование структуры электрического поля в слабопроводящих жидкостях капельным методом [2].

Капельный метод исследования объемного заряда жидких диэлектриков, разработанный в лаборатории электрогидродинамики НИИРФ, позволяет проводить исследование интенсивности поверхностного зарядообразования и его зависимости от напряжения для различных материалов электрода при различных скоростях оттока жидкости из приэлектродной области. Имеются две модификации капельного метода: первая позволяет забирать пробы заряженной жидкости из объема межэлектродного промежутка и измерять распределение объемного заряда в межэлектродной области, вторая позволяет измерять скорость образования заряда непосредственно у поверхности «инжектирующего» электрода. Различаются они способом размещения заборного капилляра. На рис.3.1 приведена схема установки для исследования поверхностного зарядообразования на уединенном цилиндрическом электроде.

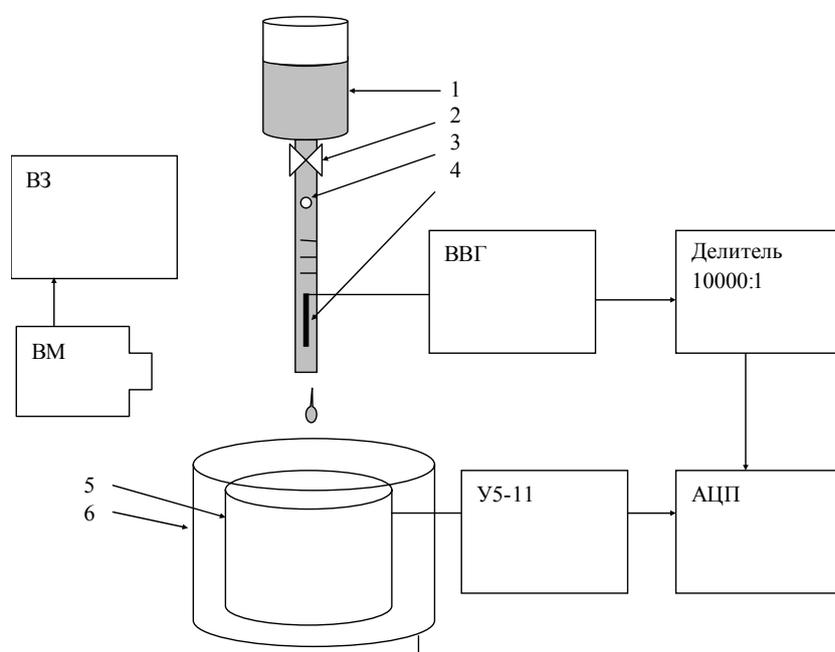


Рис.3.1 Измерительная схема установки.

Жидкость (в данном случае – трансформаторное масло) поступает под действием силы тяжести из сосуда (1, рис.3.1) по капилляру, в котором размещен исследуемый электрод. Скорость протекания жидкости

регулируется прижимным механизмом (краном 2). Жидкость, протекая вдоль электрода (4), подключенного к высоковольтному генератору, заряжается и вытекает из капилляра в виде отдельных заряженных капель. Капли заряженной жидкости падают в металлическую измерительную чашу (5), заэкранированную другой - металлическим экраном - емкостью (6). Металлическая чашка (5) электрически соединена с входом электрометрического усилителя напряжения постоянного тока У5-11. Выходной сигнал с усилителя подается на один из каналов АЦП (L-Card) компьютера. Параллельно с этим на другой канал АЦП через делитель $1:10^4$ подается напряжение с высоковольтного генератора. При падении капли заряженной жидкости в измерительную чашку (5) в цепи усилителя S возникает импульс тока, который и записывается в компьютер. Форма импульса представляет собой возрастающую и ниспадающую ветви экспоненты (см. рис.3.2), отражающие процессы заряда и разряда входной емкости усилителя, которая не превышает 10 пФ (без входного кабеля). Заряд капли определяется путем интегрирования зависимости тока от времени.

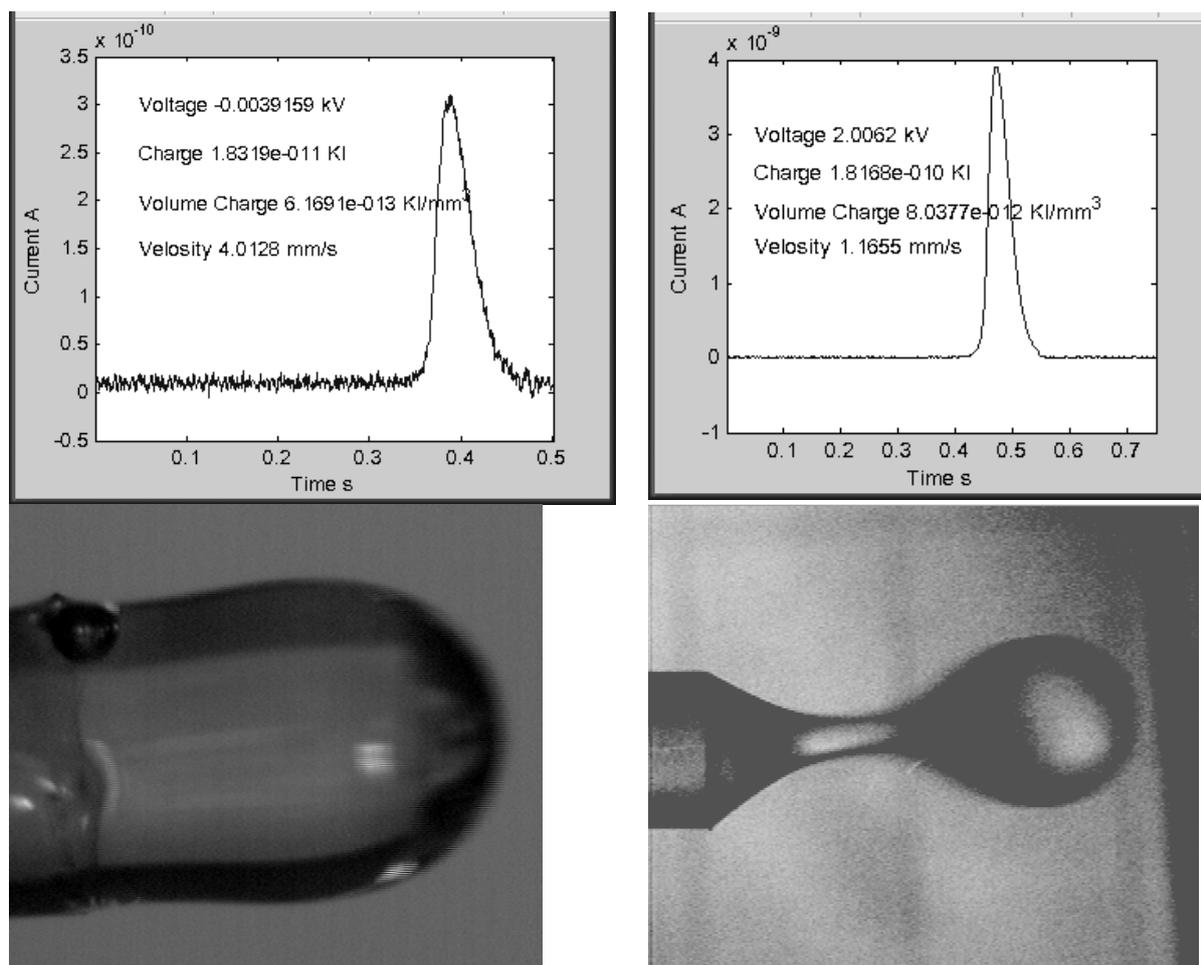
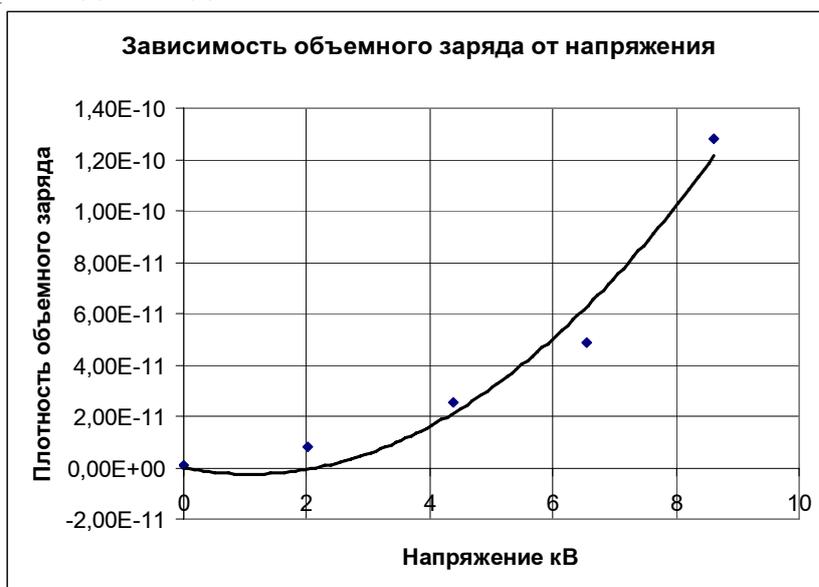


Рис.3.2 Осциллограммы тока индивидуальной капли (вверху) и фотографии заряженных капель (внизу).

Для определения скорости истечения жидкости на капилляр нанесены метки через 1 см, диаметр капилляра составляет 2.85 мм. Помещая в капилляр пузырек воздуха (3) можно измерить скорость истечения жидкости из этого капилляра, наблюдая за временем движения метки вдоль капилляра, а также объем отдельной капли истекающей жидкости производится путем анализа ее видеоизображения (см. рис.3.2). По полученным данным строятся зависимости плотности объемного заряда в околоэлектродном промежутке при различных напряжениях на электроде и различных расходах жидкости.



На рис.3.3 приведена для примера типовая зависимость плотности объемного заряда [Кл/мм³] образующегося на поверхности медного электрода в трансформаторном масле от напряжения.

Результаты систематических исследований скорости зарядообразования на электродах, выполненных из различных материалов и в жидкостях с различными добавками приведены на рис 3.4.

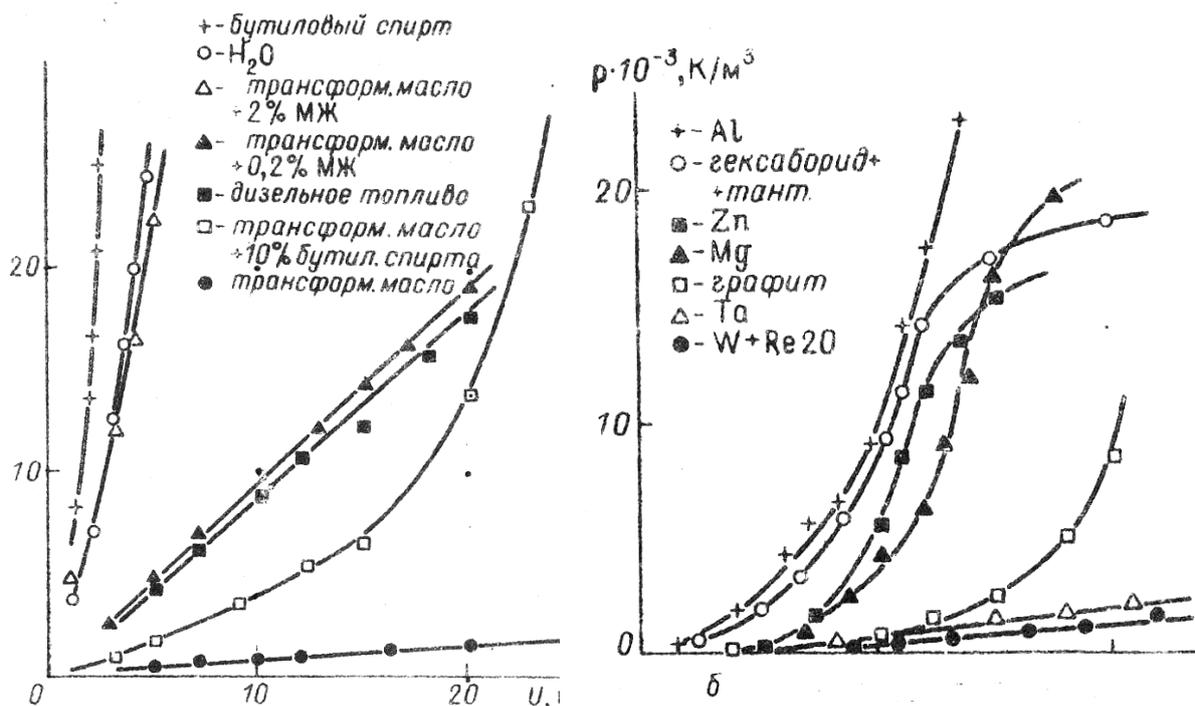


Рис.3.4

Плотность заряда проникающего в жидкость, обтекающую поверхность катода, характеризует скорость реакции поверхностного ионообразования ($M+e \rightarrow M^-$). Как уже отмечалось ранее эта скорость определяется работой выхода электрона с поверхности электрода в жидкость и сродством к электрону примесных молекул M . Из рисунка видно, что скорость ионообразования возрастает от меди к магнию по мере уменьшения работы выхода. Следует заметить, что в обычных условиях поверхность металла покрыта пленкой окисла: $Al-Al_2O_3$, $Mg-MgO$ т. д., существенно изменяющей величину работы выхода. Перед проведением измерений производилась очистка металла от пленки окислов. Очистка производилась электрохимическим травлением в растворе щелочи, после чего электрод без контакта с воздухом переносился в исследуемую жидкость. Подробнее о способе очистки и о старении электродов рассказано в главе ЭГД-устройства. Там же приведены дополнительные сведения о влиянии свойств контакта электрод-жидкость на зарядообразование и ЭГД-процессы в жидкости.

Исследование заряда приэлектродных зон при плоской геометрии электродов [2,12].

Исследования проведены в кювете с плоскими медными пластинами размерами $7 \times 10 \text{ см}^2$, при межэлектродном расстоянии 2,2 см, в смесях трансформаторного масла очищенного с бутанолом. Для каждой исследуемой жидкости подробно изучены распределения объемного заряда у поверхности каждого из электродов.

Для измерения плотности заряда заборный капилляр располагался поочередно у поверхности - анода и катода, а также в различных точках межэлектродного промежутка. Диаметр заборного капилляра выбирался менее 1 мм, что позволяло измерить среднюю плотность объемного заряда в близкой окрестности исследуемого электрода.

На рис.3.5 приведены зависимости объемного заряда у положительной и отрицательной пластин от напряжения. Видно, что в до пороговой области у поверхности каждого из электродов наблюдается заряд противоположного с электродом знака /гетерозаряд/; переходящий при напряжениях выше порогового в гомозаряд. Следует отметить, что переход от гетерозарядных структур к гомозарядным обычно сопровождается возникновением ЭГД течений. Величина плотности объемного заряда, а также характер зависимости $\rho(u)$ для разнополярных электродов различны.

Аналогичный ход зависимостей $\rho(u)$ наблюдается и в жидкостях с повышенным содержанием бутанола и соответственно с повышенным значением низковольтной проводимости (см. рис.3.5).

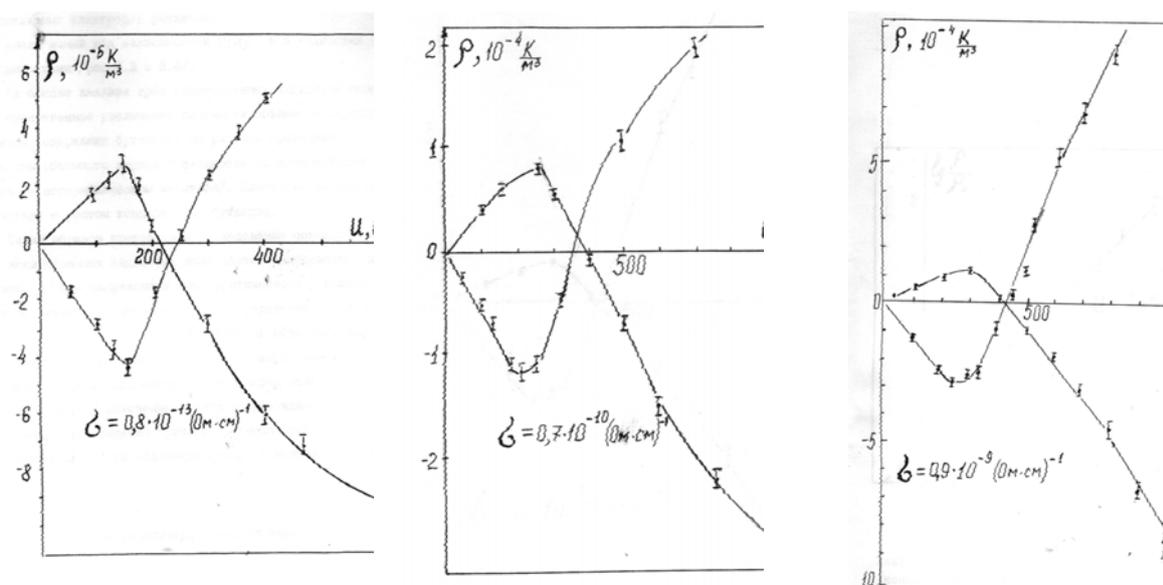


Рис.3.5. Зависимости плотности объемного заряда от напряжения у анода и катода в растворах бутанола в трансформаторном масле.

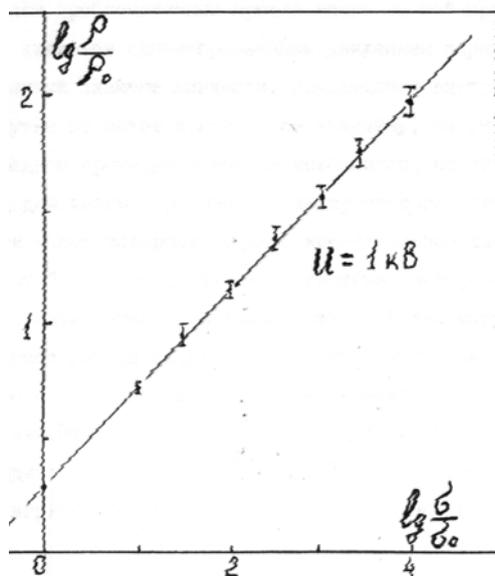


Рис.3.6 Зависимость относительного заряда от проводимости раствора.

На основе анализа трех рассмотренных жидкостей можно отметить существенное увеличение плотности объемного заряда ρ с повышением содержания бутанола. На рис.3.6 приведена обобщенная зависимость плотности объемного заряда у анода при фиксированном напряжении 1 кВ от концентрации бутилового спирта (в логарифмическом масштабе). Видно, что плотность объемного заряда существенно возрастает с ростом концентрации бутанола.

Таким образом, проведенное исследование показало, что во всех исследованных жидкостях наблюдается качественно одинаковая картина:

а) при напряжениях ниже критического у каждого из электродов возникает противозаряд,

б) плотность объемного заряда существенно зависит от величины подаваемого напряжения и при напряжениях выше критического меняет знак и заряд становится одноименным электроду

г) введение примеси бутанола существенно повышает наблюдаемые плотности объемного заряда в межэлектродном промежутке.

Распределение объемного заряда в симметричной системе электродов провод-провод.

Настоящая группа исследований проводилась капельным методом для случая двух взаимно параллельных медных электродов малого диаметра ($d \ll l_0$). Межэлектродное расстояние $l_0 = 30$ мм, $d = 0.2$ мм. Исследуемые жидкости: 3%-ный раствор бутилового спирта в трансформаторном масле $\sigma_0 = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. В этой жидкости возникают встречно-симметричные ЭГД-течения.)

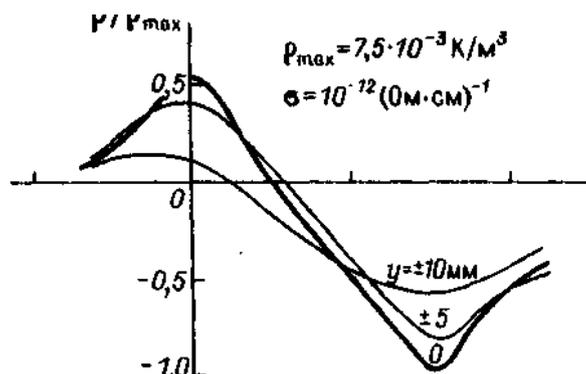


Рис. 3.7 Распределение вдоль оси, проходящей через центры электродов относительной объемной плотности электрического заряда при $U = 10$ кВ.

На рис.3.7 показано распределение относительной объемной плотности электрического заряда вдоль оси, проходящей через центры электродов при $U = 10$ кВ. Различные кривые соответствуют разным уровням) от центральной оси течений (указаны y кривых). Картина почти симметрична относительно центра МЭП, у каждого из электродов наблюдается область гомозаряда, плотность заряда спадает от электрода к середине МЭП. Таким образом пространственное распределение заряда симметрично и подтверждает встречный характер возможных течений.

4. Причины появления объемного заряда в «диэлектрической» жидкости.

Электрокондуктивный механизм зарядообразования [1,2,11,12].

Как уже отмечалось, мнения исследователей по поводу механизма проводимости жидких диэлектриков разделились. Следуя Г.А. Остроумову, многие считают, что механизм проводимости жидких диэлектриков, как и водных электролитов, носит ионный характер, а ионообразование происходит вследствие термической самодиссоциации примесных ионов. Что касается механизма образования некомпенсированного объемного заряда, то, по Остроумову, "прохождение электрического тока вызывает в первоначально однородной среде появление градиентов электропроводности. Эта причина влечет за собой формирование свободных электрических зарядов".

Рассмотрение процессов в жидких диэлектриках требует представления об их природе и особенностях. Понятие диэлектрической жидкости подразумевает ее принадлежность к классу веществ, в которых возможно накопление, сохранение и распространение электрической энергии. Такое состояние вещества называется диэлектрическим и описывается уравнением Пуассона

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4.1)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12}$ ф/м, ε – диэлектрическая проницаемость материала, ρ – объемная плотность распределения электрических зарядов, E – напряженность электрического поля.

Однако наличие «хотя и малой, но конечной» проводимости диэлектрика говорит о резистивности той же жидкости, т.е. способности расходовать электрическую энергию, а точнее преобразовывать ее в тепловой вид. Это состояние в стационарном случае описывается уравнением:

$$\operatorname{div} \sigma \vec{E} = 0 \quad (4.2)$$

Абсолютной разницы между диэлектрическим и резистивным состояниями нет, потому что в зависимости от условий одно и то же вещество может быть и диэлектриком и проводником.

В соответствии с уравнением сохранения заряда.

$$\frac{d\rho}{dt} = -\operatorname{div} \sigma \vec{E} \quad (4.3)$$

Основное условие, разграничивающее поведение вещества на резистивное и диэлектрическое основано на понятии максвелловского времени диэлектрической релаксации:

$$\tau_0 = \rho \varepsilon \varepsilon_0 \quad (4.4)$$

Если на материал действует импульсное напряжение с длительностью импульса t , то при $t \ll \tau$, вещество можно считать диэлектриком, а в случае обратного неравенства материал можно считать проводящим или резистивным.

Наибольший интерес представляет промежуточное состояние вещества, когда $\tau_0 \approx t$.

В этом режиме проявляются ЭГД-эффекты, и электрическая энергия может преобразовываться не только в тепловую, но и в энергию движения жидкости. Причиной этого процесса является долгоживущий объемный заряд.

Остроумов и другие авторы рассматривают несколько причин появления объемного заряда.

Одной из причин является неоднородность проводимости, что следует из анализа уравнений:

$$\rho = \nabla \cdot (\varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}) \quad (4.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{j} = 0, \quad \vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (4.6)$$

Остроумов показал, что объемный заряд пропорционален градиенту проводимости:

$$\rho = \vec{j} \cdot \nabla \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sigma} = - \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \vec{j} \cdot \nabla \sigma}{\sigma^2} \quad (4.7)$$

Впоследствии появился целый ряд работ, основанный на этом механизме электризации [3, 5, 7].

Современные представления о проводимости диэлектрических жидкостей состоят в том, что носителями заряда в них являются ионы, т.к. электроны легко прилипают к нейтральным молекулам жидкости и не могут существовать в свободном состоянии. Кроме того, в жидкости заряды могут переноситься молионами, макрочастицами и даже пузырьками. Ионизация облегчена по сравнению с газами за счет большей диэлектрической проницаемости. Рекомбинация носителей заряда в жидкости затруднена, поскольку заряды легко сольватируются, т.е. окружаются соседними молекулами, ориентированными соответствующими концами постоянных или индуцированных диполей к ионам.

Таким образом, в жидкостях обычно проводимость больше, чем в газах и твердых телах за счет облегченной ионизации и затрудненной рекомбинации.

С другой стороны, отсутствие формы жидкости, легкость очистки дают возможность радикального уменьшения электропроводности, что невозможно сделать с твердыми диэлектриками.

В экспериментах при сравнительно низких напряжениях дифференциальный закон Ома $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ ($\sigma > 0$) дает в подавляющем большинстве случаев определенное и воспроизводимое значение электропроводности σ . В частности, это значение σ закономерно изменяется в функции от некоторых физических параметров, например от температуры опыта или от концентрации растворенных в жидкости примесей. Однако при исследовании слабопроводящих жидкостей при высоких напряжениях встречаются и противоположные случаи, когда

экспериментально наблюдаемое значение локальной удельной электропроводности жидкости теряет определенность и воспроизводимость.

Предложенная Френкелем формула для электропроводности приводила к тому, что вольтамперная характеристика плоскопараллельной ячейки в сильных полях обнаруживала нарушение закона Ома

$$j = \sigma E \exp\left(\frac{\sqrt{E}}{kT} \cdot \sqrt{\frac{(ez)^3}{\varepsilon}}\right) \quad (4.8)$$

Здесь под знаком экспоненты выделено два множителя, первый из которых определяется условиями опыта, второй – свойствами жидкости.

Ряд работ в области электрогидродинамики основан на положении о том, что объемный заряд появляется вследствие неоднородности проводимости жидкости без детализации этого понятия

Причинами возникновения неоднородностей электрической проводимости (σ) в среде могут быть электрохимические процессы, локальная диссоциация молекул под действием джоулева тепла либо вынужденного нагревания жидкости, сильного электрического поля, жесткого излучения, присутствия в жидкости примесей. Неоднородности диэлектрической проницаемости могут возникнуть в основном под влиянием температурных градиентов. Попытаемся определить, насколько эффективно действие составляющей силы, связанной с неоднородностью проводимости. Механизм возникновения этой составляющей довольно прост. Выделим в жидкости с проводимостью σ_1 область с проводимостью σ_2 ($\sigma_2 > \sigma_1$). В отсутствие поля область электронейтральна, т.е. положительные и отрицательные ионы распределены равномерно. При наложении поля положительные ионы в области высокой проводимости смещаются по вектору поля, а отрицательные – против него, образуя на границах раздела положительный и отрицательный заряды соответственно. Когда $\sigma_2 \gg \sigma_1$, влиянием ионов окружающей среды с проводимостью σ_1 можно пренебречь. Под влиянием возникших кулоновских сил жидкость с повышенной проводимостью будет растягиваться вдоль силовых линий поля.

Но насколько эффективно действие электрокондуктивной силы? Чтобы яснее представлять порядок величин, проведем оценки на молекулярном уровне. Известно, что ЭГД-явления наиболее эффективны в "жидких диэлектриках", точнее – в слабопроводящих жидкостях, например в трансформаторном масле с проводимостью $10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$ и кинематической вязкостью 20 cSt . Подвижность ионов оценивается как $b = 10^{-4} \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. Предположим, что ионы равновалентны и обладают единичным зарядом. По определению, проводимость бинарного

равновалентного электролита рассчитывается как $\sigma = ezbc + ezbc = 2ebc$. Определим концентрацию ионов: $c = \sigma/(2eb)$. Следовательно, и концентрация заряженных ионов на границе раздела также не может превышать общей концентрации. Количество молекул в 1 см^3 трансформаторного масла приблизительно равно 10^{21} . Таким образом, на каждый заряженный ион вдоль границы раздела приходится не менее $4 \cdot 10^{11}$ нейтральных молекул жидкости. Размер такого комплекса составляет $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$. В свете приведенных оценок вопрос об эффективности действия электрических кулоновских сил на жидкость в целом является проблематичным и требует экспериментальной проверки.

Для исследования действия кулоновских сил на заряженные области повышенной проводимости использовался метод подкрашенных примесей. Для применения его к классу электроизолирующих жидкостей необходимо было найти вещество, растворяющееся в них, заметно повышающее их проводимость и изменяющее окраску. Таким веществом оказался йод. Исследования проводились в медицинском вазелиновом масле, так как оно характеризуется малой собственной удельной проводимостью $\alpha = 10^{-15} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, бесцветностью, прозрачностью, большой вязкостью. Кроме того, вазелиновое масло растворяет йод кристаллический ($\sigma = 10^{-7} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$), изменяя свою окраску от бледно-розовых до темно-вишневых тонов и увеличивая проводимость до $10^{-12} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

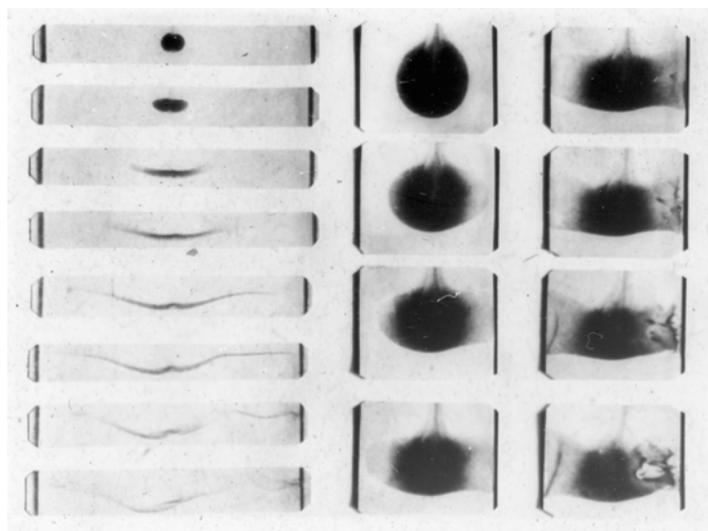


Рис.4.1

Из-за большой вязкости окрашенные области (в дальнейшем называемые "проводящими" относительно бесцветных областей менее проводящего чистого масла), внедренные в чистое вазелиновое масло, в течение десятков минут не рассасывались, оставаясь четко ограниченными. Капли окрашенного масла в чистом, медленно тонули, сохраняя правильную сферическую форму.

Таким методом исследовалось воздействие электрического поля на шаровую фракцию "проводящего" вазелинового масла, внедренную в середину межэлектродного промежутка плоского конденсатора, который был заполнен чистым вазелиновым маслом. "Проводящая" капля окрашенного йодом масла вводилась в чистое пипеткой. Таким способом удавалось получить капли правильной шарообразной формы. Деформация шарообразной проводящей области под действием электрических сил заключалась в растяжении ее вдоль силовых линий поля в эллипсоид, большая полуось которого является нормалью по отношению к электродам. После растягивания шара в эллипсоид наблюдается заострение головок эллипсоида с вытягиванием их к близлежащим электродам. Таким образом, капля деформируется в нить до образования мостика "проводящей" жидкости между электродами. Прогиб центра нити обусловлен более быстрым опусканием этой тяжелой средней части в гравитационном поле.

Замеры средней скорости продвижения головок проводящего эллипсоида при напряжении 1 кВ ($E \approx 0,5 \text{ кВ/см}$) показали, что она с точностью до $20 \div 30 \%$ остается постоянной вдоль нормали к электродам. При этом скорость продвижения к катоду на $30 \div 50 \%$ выше скорости продвижения к аноду. Зависимость скорости продвижения головки "проводящего" вазелинового масла от средней напряженности электрического поля в кювете показана на рис. 4.2 в билогарифмическом масштабе. Скорость определялась путем измерения времени прохождения базы в $0,8 \text{ см}$ головкой капли малого диаметра ($2 \div 3 \text{ мм}$) в кювете с вертикальными плоскими электродами ($l_0 = 2 \text{ см}$). Экспериментальные точки в пределах погрешности ложатся на прямую, соответствующую квадратичной зависимости скорости от средней напряженности электрического поля в ячейке:

$$v = k_1 \bar{E}^2 \quad (4.9)$$

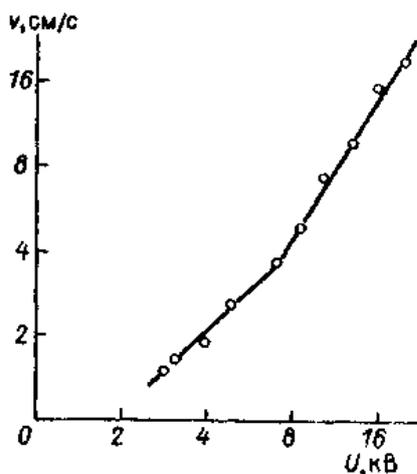


Рис.4.2

Определим ЭГД-подвижность: $b_{\Gamma} = v_{\Gamma} / E$. Величина b_{Γ} в соответствии с рис.4.2 пропорциональна средней напряженности поля: $b_{\Gamma} = k_2 \bar{E}$.

Известно, что радиус ионов равен $2,2 \cdot 10^{-10}$ м. Подвижность ионов в вязких органических жидкостях можно определить по формуле Вальдена-Стокса: $\eta b = c$. Для вазелинового масла $\eta = 10^{-1} \text{ м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$, а $b = 2,5 \cdot 10^{10} \text{ м}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$, что соответствует оценкам по номограмме из работы Адамчевского. В то же время в полях до 100 кВ/см ионная подвижность остается практически постоянной и равна $2,5 \cdot 10^6 \text{ см}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$.

Электрическое число Рейнольдса, имеющее смысл относительной подвижности, оказывается также пропорциональным средней напряженности поля:

$$\text{Re}_{\text{эл}} = \frac{b_{\Gamma}}{b_{\text{И}}} = \frac{k_2 E}{b_{\text{И}}} \quad (4.10)$$

и в исследованном диапазоне напряжений оно много больше единицы. Это означает, что при напряжениях, соответствующих заметным ЭГД-эффектам, скорости ионного дрейфа много меньше скорости гидродинамического перемещения, т.е. заряд практически "вморожен" в жидкость. Сопоставляя эти результаты с численными оценками, проведенными на молекулярном уровне, получаем, что течение, по-видимому, имеет квазикристаллическую структуру. Каждый отдельный ион оказывается "вмороженным" в молекулярный комплекс (домен), состоящий из $10^{10} \div 10^{11}$ молекул, линейные размеры которого составляют 10^{-2} мм.



Рис.4.3

При повышении проводимости среды относительная концентрация ионов увеличивается. Например, при $\sigma = 10^{-5} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ (водный раствор перманганата калия) на каждый заряженный ион приходится только 10^4 нейтральных молекул жидкости. Но даже в таких концентрированных растворах действие электрокондуктивных сил весьма эффективно. Исследования Остроумова показали[3], что скорость ЭГД-растяжения головки "проводящего" окрашенного раствора перманганата калия при $\bar{E} = 100 \text{ В/см}$ составляет 1 см/с . Таким образом, ЭГД-подвижность оказалась равной $10^{-2} \text{ см}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$, т.е. на два порядка выше ионной подвижности ($10^{-4} \text{ см}^2 / (\text{с} \cdot \text{В})$). Это показывает, что действие кулоновских

сил весьма эффективно даже при сравнительно высоком уровне проводимости.

До сих пор мы рассматривали действие электрокондуктивных сил на введенную в жидкость каплю с повышенной проводимостью. В естественных условиях среда заряжается самопроизвольно и одной из причин, приводящих к возникновению заряда, может быть термоионизация молекул жидкости. При этом связь между проводимостью среды и ее температурой определяется формулой Френкеля: $\sigma \approx \exp(-T_0/T)/T$. Действие электрокондуктивных сил на нагретую область жидкости наблюдалось в специальной кювете с помощью полутеневого метода. В установке использовалась решетка с вертикальными полосами. Темные линии на фотографии – линии равного градиента температур. Электрическое поле, созданное плоскими параллельными электродами, воздействует на восходящую струю нагретой жидкости – вазелинового масла (рис. 4.3). Температура в средней части "факела" $\sim 150^\circ\text{C}$, напряженность поля 1 кВ/см . Под действием поля нагретая область растягивается вдоль силовых линий к положительному и отрицательному электродам. Скорость движения жидкости $0,1 \text{ см/с}$. Как и в опытах с растворами йода, скорость течения намного превышает скорость ионного дрейфа. Следует отметить полярные особенности эффекта – скорость движения к аноду несколько выше.

Итак, в результате проведенного исследования можно утверждать, что

а) растворение примеси в жидком диэлектрике происходит с очень малым коэффициентом диссоциации 10^{-8} ;

б) искусственно введенная область повышенной проводимости в сильном электрическом поле испытывает действие электрокондуктивных сил, под действием которых она приходит в движение;

в) ЭГД-подвижность головки капли значительно выше ионной подвижности;

г) механизм проводимости в сильном электрическом поле носит конвективный, а не ионный характер.

5. Анализ устойчивости гидростатических распределений объемного заряда.

Система ЭГД-уравнений в гидростатическом случае имеет вид:

$$-\nabla p + f = 0$$

$$E = -\nabla \varphi$$

$$\rho = \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{div} E$$

$$f = \rho E - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon$$

(5.1)

Применяя операцию rot к первому уравнению получим $rot\rho E = \nabla\rho \times E$, так как $rotE = rot \nabla\varphi = 0$.

Это условие выполняется, если $\nabla\rho = 0$ либо в случае, когда $\nabla\rho$ и E параллельны либо анти параллельны. Это условие выполняется в жидкости, заполняющей зазор плоско-параллельного конденсатора, либо в цилиндрическом и сферическом конденсаторах при условии, что распределение ρ обладает цилиндрической и сферической симметрией.

В условиях гидростатического равновесия возможно его нарушение с возникновением движения среды. Согласно принципу Релея флуктуации могут привести к развитию неустойчивости, если возникающая при этом избыточная сила способствует развитию неустойчивости, то есть положительна. Если возникающая избыточная сила – тормозящая, то возмущение затухает. Если равновесие неустойчиво к бесконечно малым возмущениям, то это, как правило, указывает на неизбежность ЭГД-явлений.

Определим условие нарушения гидростатического равновесия. Пусть элемент жидкости из положения 1 сместился в положение 2, сохранив свой заряд. В положении 2 со стороны поля на него будет действовать сила $f_2 = E\rho_1$, а со стороны окружающей жидкости с параметрами ρ_2 сила давления $p(\rho_2)$, равная:

$$\int p(\rho_2) dS = \int \nabla p(\rho_2) dV = f(\rho_2) \quad (5.2)$$

Таким образом, избыточная сила $\delta f = f_2(\rho_2) - f_2(\rho_1) = (\rho_2 - \rho_1) E$. Положим, что напряженность поля при столь малом смещении частицы не меняется. В плоском конденсаторе это справедливо в случае, если поле, наведенное зарядом, меньше внешнего поля, однородного по межэлектродному промежутку $E = U/l_0$.

Тогда, если

$$\delta f = (\rho_2 - \rho_1) E = \delta\rho E = \frac{\partial\rho}{\partial x} E dx < 0 \quad (5.3)$$

$$\nabla\rho E < 0, \quad \nabla\rho \uparrow \downarrow E$$

И согласно принципу Релея, состояние устойчиво.

В противном случае: согласно принципу Релея

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial x} E dx > 0 \quad (5.4)$$

$$\nabla \rho E > 0, \quad \nabla \rho \uparrow \uparrow E'$$

то состояние неустойчиво.

Рассмотрим различные случаи распределения объемного заряда в плоском одномерном случае, представленные на рис 5.1 и 5.2 . На рис.5.1 приведено типовое распределение гомозаряда: у анода область положительного, у катода область отрицательного заряда. В этом случае выполняется условие заряд спадает от анода к катоду, изменяя знак внутри межэлектродного промежутка и следовательно выполняется условие: $\frac{\partial \rho}{\partial x} \uparrow \downarrow E$. Следовательно такое состояние является неустойчивым.

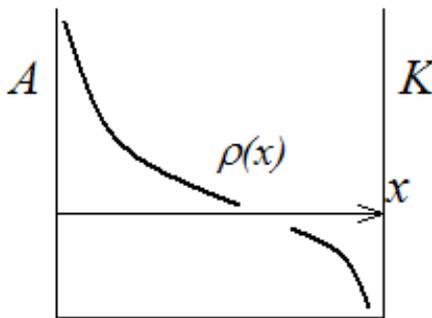


Рис. 5.1 $\frac{\partial \rho}{\partial x} \uparrow \downarrow E$ - состояние неустойчивое

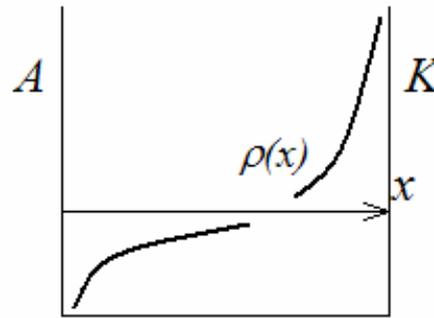


Рис. 5.2 $\frac{\partial \rho}{\partial x} \uparrow \uparrow E$ - состояние устойчивое

На рис.5.2 приведено типовое распределение гетерозаряда: у анода заряд отрицательный, у катода – положительный. В этом случае заряд возрастает в направлении поля и выполняется условие устойчивости $\frac{\partial \rho}{\partial x} \uparrow \uparrow E$. Следовательно, подобные распределения заряда не могут привести к возникновению ЭГД-течений.

На следующем рис.5.3[2-12] в порядке справа налево и сверху вниз приведены последовательные стадии нарушения гидродинамической устойчивости первоначально двуслойной неподвижной жидкости: нижний темный слой раствор иода в вазелиновом масле с удельной электропроводностью в пикосимменс на метр, верхний светлый слой – чистое вазелиновое масло с удельной электропроводностью в 0,01 пикосимменс на метр. Кадры расположены в порядке возрастания времени с момента подачи напряжения в 1 кВ.

Видно, что вначале наблюдается небольшое диффузное расплывание первоначально четкой и горизонтальной границы раздела верхнего и нижнего слоев жидкости. За это время происходит формирование на границе объемного заряда, по знаку совпадающего с нижним электродом. Далее из нижней более проводящей жидкости в верхнюю прорастают тонкие струйки более проводящей (темной) жидкости. Струйки имеют четкие границы и движутся гораздо быстрее дрейфовой скорости ионов.

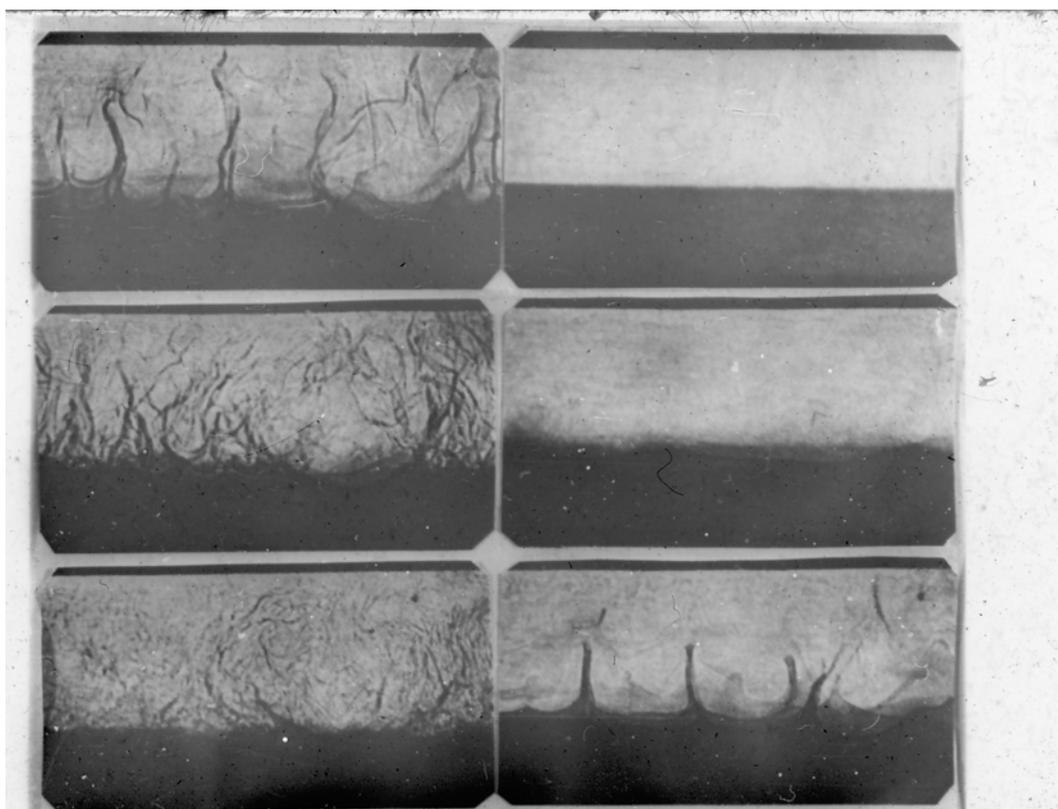


Рис.5.3

Картина напоминает движение капли более проводящей жидкости в менее проводящей. Остальная часть границы остается практически неподвижной. После пересечения струйками межэлектродного промежутка формируются вихревые течения, приводящие к перемешиванию темных и светлых областей жидкости.

Рассмотрим модель появления объемного заряда, основанную на зависимости проводимости от напряженности электрического поля, т.е. на эффекте, описываемом формулой Френкеля.

При моделировании переходного процесса в самом грубом приближении, когда проводимость рассматривается с макроскопической точки зрения, используются нестационарное уравнение неразрывности (закон сохранения заряда) (5.5) совместно с уравнением Пуассона (5.6)

$$\frac{d\rho}{dt} + \operatorname{div}\vec{j} = 0 \quad (5.5)$$

$$\operatorname{div}\nabla\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (5.6)$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (5.7)$$

$$\vec{E} = -\nabla\varphi \quad (5.8)$$

Выражения (5.7) и (5.8) являются соответственно законом Ома в дифференциальной форме и определением потенциальности электрического поля.

Выразив из (5.6) плотность объемного заряда через потенциал и объединив (5.7) и (5.8) получаем $\rho = -\varepsilon\varepsilon_0 \operatorname{div}\nabla\varphi$ и $\vec{j} = -\sigma\nabla\varphi$. Подставляя эти выражения в (5.5) приходим к объединенному уравнению, описывающему переходные процессы в жидкости:

$$-\frac{d}{dt}(\varepsilon\varepsilon_0 \operatorname{div}\nabla\varphi) - \operatorname{div}(\sigma\nabla\varphi) = 0 \quad (5.9)$$

Содержащаяся здесь проводимость может быть при высоких полях функцией напряженности поля E , $\sigma = \sigma(E)$. Это означает, что под действием поля молекулы жидкости диссоциируют на ионы, которые, в свою очередь, мигрируют в электрическом поле на электроды, перенося заряд. В данном случае процесс носит чисто объемный характер, рождения ионов на электродах нет. В жидкости такая зависимость называется эффектом Вина и в ряде работ рассматривается в качестве основной причины возникновения объемного заряда в среде. Как правило, она имеет экспоненциальный вид:

$$\sigma = \sigma_0 e^{KE} \quad (5.10)$$

где σ_0 – начальная проводимость, K – коэффициент, определяющий степень влияния поля на проводимость.

При малых отклонениях от начального значения можно пользоваться первым приближением разложения в ряд Тейлора

$$\sigma \cong \sigma_0(1 + KE) \quad (5.11)$$

при моделировании этого эффекта.

Однако, эта формула «спасает положение» только в «геометрически» неоднородных полях. В случае плоскопараллельного слоя диэлектрика, объяснение зарядки которого, очевидно, пригодились бы и для любого (неоднородного) поля, процесс появления объемного заряда можно объяснить только «инжекцией» на электродах. Модель, основанная на зависимости $\sigma = \sigma(E)$, оказывается несостоятельной применительно к плоскому случаю, ибо

$$\sigma(E) \cdot E = j = const \quad (5.12)$$

есть уравнение конечное, алгебраическое или трансцендентное и имеет постоянные корни. И поскольку первоначально $E = E_0 = const$, повышение напряженности поля не должно сопровождаться нарушением его однородности, то

$$\rho = j \frac{d\tau}{dx} = j \frac{d\tau}{dE} \cdot \frac{dE}{dx} \equiv 0 \quad (5.13)$$

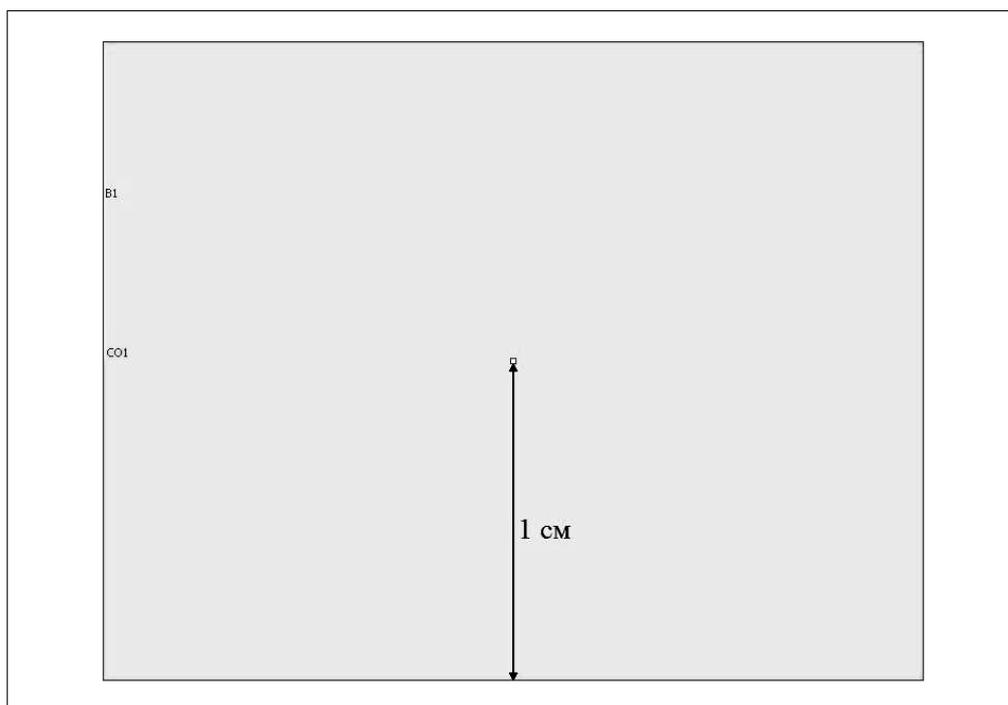


рис.5.4

Для моделирования процесса появления объемного заряда, основанного на объемной диссоциации, «эффекте Вина», сконструируем несимметричную систему электродов образующую неоднородное электрическое поле. Исследуем в качестве примера систему «провод над

плоскостью» со следующими характерными размерами: диаметр анода («провод») равен 0.02 см, расстояние между электродами 1 см. Electroды помещены в жидкость с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 2$, и начальной низковольтной проводимостью σ_0 , что примерно соответствует хорошо очищенному от примесей трансформаторному маслу.

Моделирование проводится при помощи системы Фемлаб, в которой обобщенное нестационарное уравнение переходных процессов в (Application modes – Electromagnetics Module – Quasi-Statics, Electric – In-Plane Electric Currents – Transient analysis) имеет вид

$$-\nabla \cdot d \cdot \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla V) - \nabla \cdot d \cdot (\sigma \nabla V - \mathbf{J}^\varepsilon) = d \cdot Q_j \quad (5.14)$$

Чтобы привести его в соответствие с нашим исходным уравнением (5.5), необходимо ввести значения коэффициентов в соответствующие поля:

$d = 1$ (толщина модели в направлении оси z)

$\varepsilon_r = \varepsilon = 2$ (диэлектрическая проницаемость рассматриваемой жидкости)

$\sigma = \sigma_0 * (1 + k * \text{normE_emqvw})$ (проводимость по (5.10))

$\mathbf{J}^\varepsilon = 0$ (плотность тока, обусловленная внешними источниками)

$Q_j = 0$ (внутренние источники тока)

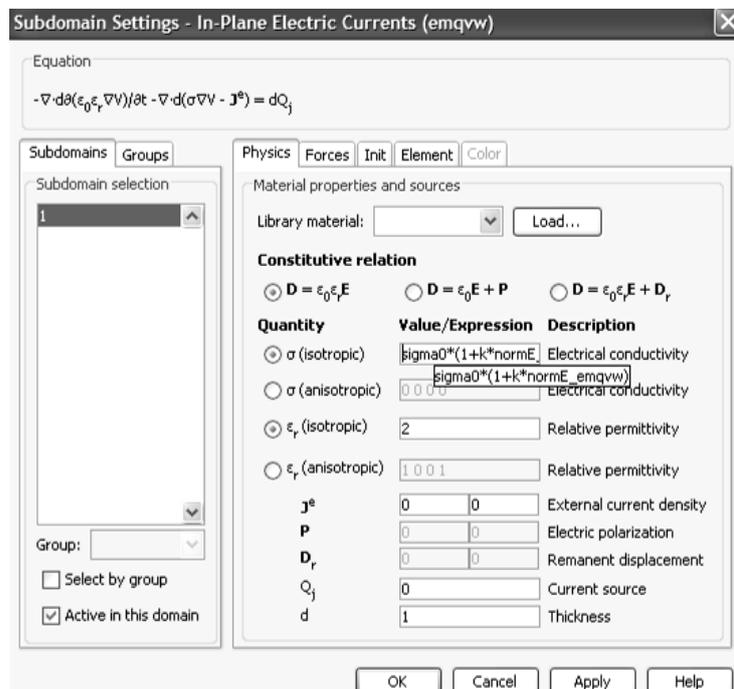


Рис. 5.5. Окно ввода коэффициентов уравнения.

sigma0, k и прочие константы задачи, а также их алгебраические комбинации, можно записывать в отдельном окне (Options – Constants...), к которому обращается решатель в процессе вычислений.

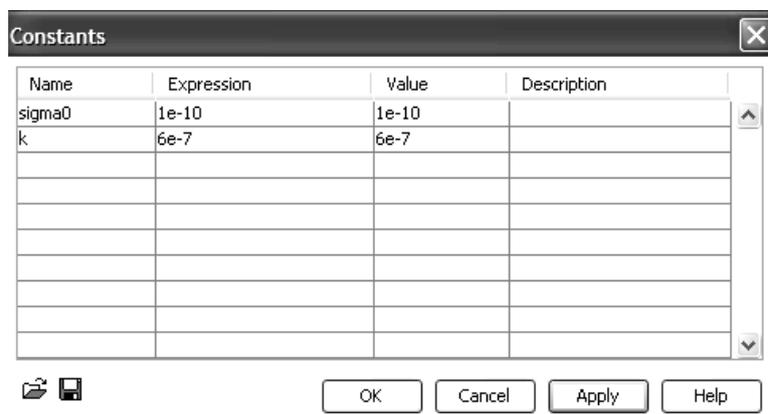


Рис. 5.6. Окно ввода констант.

В качестве граничных условий рассматривается разность потенциалов на электродах 1000 вольт ($V = 1000$ В на аноде, $V = 0$ В на катоде). На остальных границах задается условие изоляции $\vec{n} \cdot \vec{J} = 0$

Вначале рассчитаем переходной процесс при постоянной проводимости, т.е. задаются различные значения sigma0 при k=0.

$$\sigma \ll \frac{\epsilon \epsilon_0}{t} = \frac{2 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}}{0.1} \approx 10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}.$$

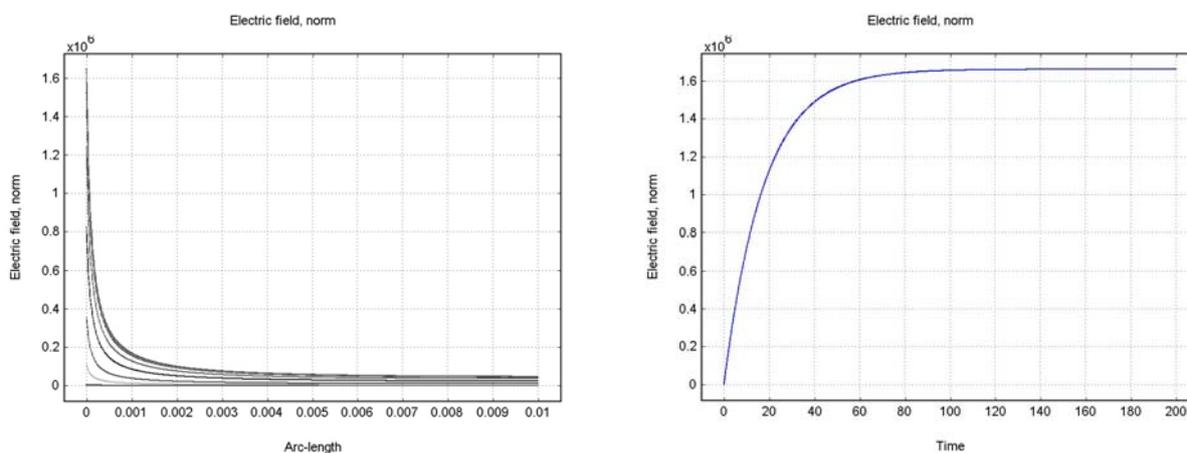


Рис. 5.7. Напряженность поля: эволюция распределения и зависимость от времени (справа).

В начальный момент времени на аноде потенциал равен 1000 В, во всем остальном пространстве 0 В, поэтому напряженность поля велика у анода и имеет очень резкий спад до нуля в прианодной области. После включения напряжения скачком наблюдается повышение потенциала в объеме, что говорит о движении некоего условного заряда. При этом

уровень поля в объеме поднимается одновременно с понижением значения поля на аноде. Выйдя на стационар, максимум напряженности остается на аноде на уровне $E = 1.66 \cdot 10^6$. Плотности токов достигают следующих значений: $J_p = 1.66 \cdot 10^{-6}$, $J_d = 0$, $J = 1.66 \cdot 10^{-6}$. Время τ установления процесса составляет примерно 20 секунд.

Далее при постоянной начальной проводимости $\sigma_0 = 10^{-10}$ будем постепенно вводить зависимость проводимости от напряженности поля при помощи увеличения коэффициента k , повышая влияние члена kE на общий уровень проводимости (1.6). Распределения величин приведены в стационаре. Их временные зависимости выведены в двух точках межэлектродного промежутка: на аноде и в середине промежутка. В установившемся состоянии максимальная напряженность электрического поля наблюдается на аноде и достигает $E_{\max} = 1.7 \cdot 10^6$. Процент влияния определяется соотношением единицы и kE при $E = E_{\max}$, т.е.

$$\frac{kE_{\max}}{1} = \frac{x\%}{100\%} \Rightarrow k = \frac{x\%}{E_{\max} \cdot 100\%}$$

После выхода процесса в стационар,

можно по формуле $\rho = \vec{j} \cdot \nabla \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma} = -\frac{\epsilon \epsilon_0 \vec{j} \cdot \nabla \sigma}{\sigma^2}$ оценить величину объемного заряда и построить его распределение.

Влияние порядка 1% получается при $k = 0.01/1.7 \cdot 10^6 \approx 6 \cdot 10^{-9}$.

В начальный момент времени на аноде потенциал равен 1000 В, во всем остальном пространстве 0 В, поэтому напряженность поля очень велика у анода и резко падает до нуля в прианодной области. После подачи ступеньки напряжения наблюдается повышение потенциала в объеме, что говорит о движении в нем объемного заряда. Уровень поля в объеме тоже увеличивается с одновременным спадом его на аноде.

Время установления процесса составляет примерно 0,2 секунды.

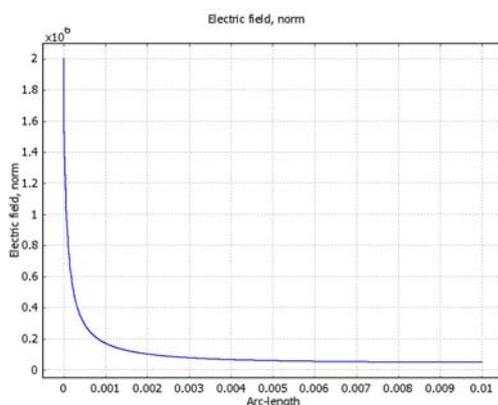


Рис.5.8. Поле: распределение в стационаре

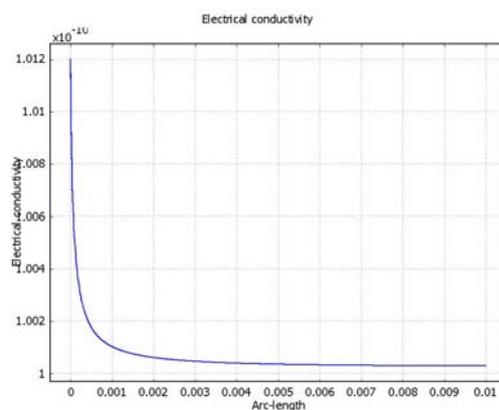


Рис.5.9 Распределение проводимости

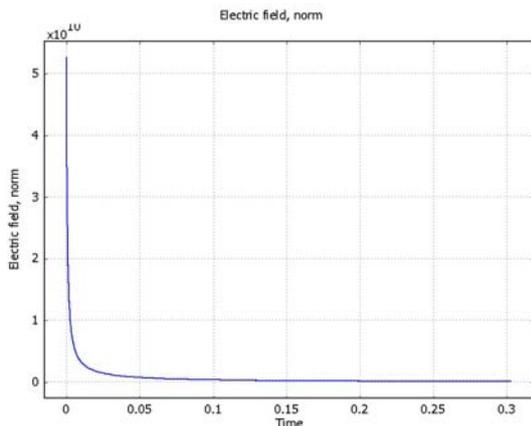


Рис.5.10. Напряженность поля: изменение во времени у анода

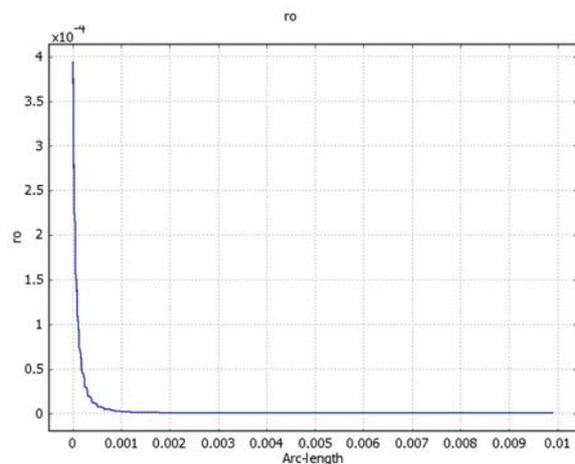


Рис.5.11. Распределение объемного заряда в стационаре.

Как видно из рис.5.8-5.11 учет зависимости проводимости от напряженности поля приводит к неоднородному распределению проводимости (рис.5.8). При этом в межэлектродном промежутке формируется объемный заряд (рис.5.11), приводящий к понижению напряженности поля у электрода (рис.5.10). Следует отметить чрезвычайно узкую зону локализации объемного заряда, около 0,1 мм от поверхности электрода.

Ионизационно-рекомбинационный механизм

Наряду с электрокондуктивным механизмом зарядообразования, когда причиной появления объемного заряда является неоднородное распределение проводимости среды, заряд в приэлектродных областях может появиться вследствие перехода электронов через границу электрод – жидкий диэлектрик. Ионобразование может происходить в результате приэлектродных реакций, причем у каждого из электродов возникает заряд одноименного с ним знака. Это является причиной механической неустойчивости и должно приводить к ЭГД-течениям. Для обеспечения стационарного тока необходимо допустить рекомбинацию рождающихся на электродах ионов внутри объема жидкости. В этом случае свойства границы электрод-жидкость определяют процессы ионобразования, а следовательно, характер ЭГД-процессов, с одной стороны, а ток через жидкость – с другой. Проводимость жидкости перестает быть собственной характеристикой среды. Как и в случае переносной проводимости, рассмотренной в главе 2, проводимость жидкости будет носить преимущественно конвективный характер.

Рассмотрим действие ионизационно-рекомбинационного механизма зарядообразования, опираясь на традиционные представления о зонном механизме проводимости полупроводников и диэлектриков. Известно, что в твердых телах зоны образуются благодаря наложению отдельных

энергетических уровней валентных электронов в атомах при объединении их в кристаллическую решетку. Если верхняя граница заполненной валентной зоны лежит выше уровня Ферми, соответствующего нижней границе зоны проводимости, то вещество проявляет металлические свойства. Если ширина запрещенной зоны между верхней границей валентной зоны и нижней границей зоны проводимости $E \gg kT$, то вещество является диэлектриком, при $E \sim kT$ – полупроводником. Введение в вещество примесей вызывает появление дополнительных энергетических уровней между валентной зоной и зоной проводимости, определяющих электронную либо дырочную проводимость полупроводника.

В аморфном либо жидком состоянии веществе не обладает кристаллической структурой, однако и здесь сохраняется ближний рядок взаимодействия между молекулами. Поэтому зонные представления вводят для отдельных групп молекул, объединенных внутримолекулярными связями. Но для вещества с неупорядоченной структурой энергетические зоны отдельных групп оказываются несколько сдвинутыми относительно друг друга. У жидкого диэлектрика энергетическая величина запрещенной зоны остается много больше энергии теплового движения, поэтому избыточный электрон, оказавшись в той или иной группе молекул, достаточно долгое время остается связанным, и в объеме жидкости имеет место ионная, а не электронная или дырочная проводимость. Однако при рассмотрении контактных процессов на границе электрод – жидкость зонная модель проводимости оказывается весьма полезной.

Обычно при рассмотрении контактных процессов на границе металл–вакуум или металл–диэлектрик рассматривают потенциальный барьер. Он вызван различием работ выхода из металла ($e\phi_m$) и полупроводника ($e\phi_n$) и связан с возникновением у поверхности металла двойного слоя. При $\phi_m < \phi_n$ двойной слой образован электронами, вышедшими из металла в полупроводник, и нескомпенсированными ионами кристаллической решетки металла; в противном случае металл заряжается отрицательно, а полупроводник – положительно.

При наложении внешнего электрического поля работа выхода из металла в вакуум снижается на величину $\Delta(e\phi_m) = e\sqrt{eE_{вн}} / (2\pi\epsilon\epsilon_0)$ ($E_{вн}$ – напряженность внешнего поля в контактном слое). Напряженность поля, полностью снимающая потенциальный барьер на границе металла, составляет $E_{кр} = 4\pi\epsilon\epsilon_0\phi_m^2 / e = 10^8$ В/см средней работе выхода 4 эВ. Однако из опыта известно, что обильная эмиссия наступает при напряженности поля $(5 \cdot 10^6 \div 5 \cdot 10^7)$ В/см. Этот эффект называют туннелированием электронов сквозь барьер Шотки (он нашел свое объяснение с

квантовомеханических позиций). Плотность эмиссионного тока определена в виде уравнения Фаулера-Нордгейма:

$$j = AE_k^2 \exp\left(-\frac{B}{E_k}\right) \quad (5.15)$$

Здесь A и B – постоянные; E_k – напряженность поля у катода. Контактные процессы на границе металл-полупроводник (диэлектрик) обусловлены различием их работ выхода. В случае, если работа выхода из металла меньше, чем работа выхода из полупроводника n -типа, то при наличии контакта электроны перейдут из полупроводника в металл – при этом полупроводник заряжается положительно, а металл – отрицательно. У поверхности полупроводника возникает изгиб зон, который в предельном случае равен контактной разности потенциалов между металлом и полупроводником. Концентрация основных носителей в приэлектродном слое меньше, чем в объеме, такой приэлектродный слой называют запорным. В случае $\varphi_m < \varphi_n$ у поверхности раздела в полупроводнике n -типа образуется заряд, одноименный с электродом. Концентрация основных носителей в слое повышена (приэлектродный слой называют антизапорным). Если $\varphi_m = \varphi_n$, то приэлектродный слой не образуется (контакт называют омическим).

6. Электролитический механизм проводимости и зарядообразования в электролитах.

Электролитический механизм проводимости хорошо изучен на примере водных электролитов, однако при изучении водных электролитов в электрохимии обычно условие электронейтральности является постулатом. Впервые о возможности нарушения электронейтральности растворов солей заговорил Г.А. Остроумов [1].

Рассмотрим, следуя работам Остроумова, закономерности токопрохождения в растворах электролитов, по возможности не применяя этого условия [1,2,8,12].

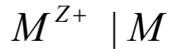
Рассмотрим процессы на примере хорошо изученной системы первого рода. При растворении в воде солей, последние почти полностью распадаются на ионы под действием внутреннего поля, созданного молекулами воды. В растворе каждый ион оказывается сольватированным и движется свободно.

Рассмотрим прохождение тока через раствор Cu_2SO_4 .

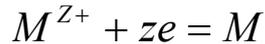


Cu - активный ион, SO₄ - пассивная форма.

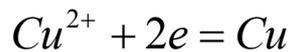
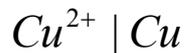
Электроды первого рода, если электрод — металл, можно схематически представить в виде



Электродную реакцию записывают соответственно как



Для медного электрода в растворе сернокислой меди будет соответственно

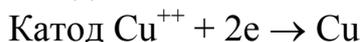
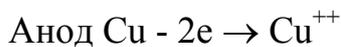


Ионы SO₄²⁻ в приэлектродных реакциях участия не принимают, они пассивны.

Эта схема представляет собой пример т.н. «униполярной инжекции» в электролитах: на аноде образуются положительные ионы, на катоде они разряжаются. Ток переносится только в одном направлении – от анода к катоду.

Аналогичным образом протекают реакции электрохимического растворения (осаждения) любых металлов. Различия проявляются лишь в величине перенапряжения (ϵ), при котором протекает реакция. Оно зависит, с одной стороны, от ионного состава раствора, а с другой – от материала электрода.

Итак приэлектродные реакции запишем в виде:



Для ионов меди, обозначим их значком (1) и SO₄ – значок (2) уравнения для тока в приближении Нернста-Планка запишутся так:

$$j = j_1 = b_1(\rho_1 \nabla \varphi - \frac{\varphi_0}{z_1} \nabla \rho_1), \quad \rho_1 > 0, \quad z_1 > 0, \quad (6.1)$$

$$b_1 > 0$$

$$0 = j_2 = b_2 \left(-\rho_2 \nabla \varphi - \frac{\varphi_0}{z_2} \nabla \rho_2 \right), \quad \rho_2 < 0, \quad z_2 < 0, \quad b_2 < 0 \quad (6.2)$$

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \Delta \varphi, \quad \nabla j = \operatorname{div} j = 0$$

Эта система замкнута, записана для стационарного режима и содержит следующие неизвестные функции: парциальные плотности заряда ионов и потенциал.

Будем рассматривать случай когда подвижности и валентности ионов равны и известны. Подвижности ионов b и их валентности z , величина потенциала φ_0 можно вычислить по известной формуле Эйнштейна.

Краевые условия задачи таковы. Ток пассивных ионов равен нулю, т.к. они не принимают участия в приэлектродных реакциях, полный ток равен току ионов меди.

Последнее уравнение – является уравнением Пуассона и связывает объемный заряд, равный сумме парциальных зарядов ионных компонент и потенциал.

Из уравнения 6.2 получаем уравнение связи парциального заряда пассивной компоненты и напряженности электрического поля:

$$E = \nabla \varphi = \nabla \frac{\varphi_0}{z_2} \ln \rho_2 \quad (6.3)$$

Таким образом пассивная компонента, не участвуя в процессе токопереноса, определяет распределения электрических величин.

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{\varphi_0}{z_2} \ln \frac{\rho_2}{\rho_0} \quad (6.4)$$

По определению электропроводимость $\sigma = b_1 \rho_1 + b_2 \rho_2$.

Будем искать решение считая подвижности ионов равными и равными b .

В качестве малого параметра задачи выберем объемный заряд.

В приближении $b\rho \ll \sigma$ получим:

$$\sigma = b(\rho_1 + \rho_2) \approx 2b\rho_1 \approx 2b\rho_2 \quad (6.5)$$

Тогда из уравнения 6.3 выразим напряженность поля через проводимость

$$\vec{E} = \frac{\varphi_0}{z} \nabla \ln \vec{\sigma} \quad (6.6)$$

Суммируя и вычитая (6.1) и (6.2) и пренебрегая малыми членами в нулевом приближении, получим два определяющих уравнения для тока и для объемного заряда уравнение, определяющее его связь с градиентом электропроводности:

$$j = \sigma E = -\frac{\varphi_0}{z} \nabla \sigma \quad (6.7)$$

$$\rho = \frac{\varepsilon}{4\pi} \Delta \varphi = \frac{\varepsilon}{4\pi} \nabla \frac{j}{\sigma} = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma^2} (j \cdot \text{grad} \sigma) \quad (6.8)$$

В одномерном случае уравнение для тока примет вид:

$$j = -\frac{\varphi_0}{z} \frac{d\sigma}{dx} \quad (6.9)$$

Введем размерные единицы длины – межэлектродное расстояние l_0 и потенциала φ_0 . Безразмерная единица длины $\xi = x/l_0$ с пределами изменения 0-1.

Решением уравнения в безразмерных переменных является линейная функция координаты:

$$\sigma = \sigma_0(1 + c\xi), \quad c = \frac{z}{\varphi_0} \frac{j}{\sigma_0} \quad (6.10)$$

Подставляя Тогда из уравнений 6.6 и 6.8 получаем выражение для напряженности поля E и плотности объемного заряда, подставляя в них:

$$E = E_0 c (1 + c\xi)^{-1}$$

$$\rho = \rho_0 \frac{c^2}{(c\xi + 1)^2} \quad (6.11)$$

Интегрируя E по межэлектродному промежутку промежутку получаем зависимость напряжения от c , а затем раскрывая c – вольтамперную характеристику ячейки:

$$U = \int_{-1/2}^{1/2} \frac{E}{E_0} d\xi = \ln \frac{2+c}{2-c} = 2 \operatorname{arth} \frac{c}{2}$$

$$j = 2\sigma_0 E_0 th \frac{U}{2\varphi_0} \quad (6.12)$$

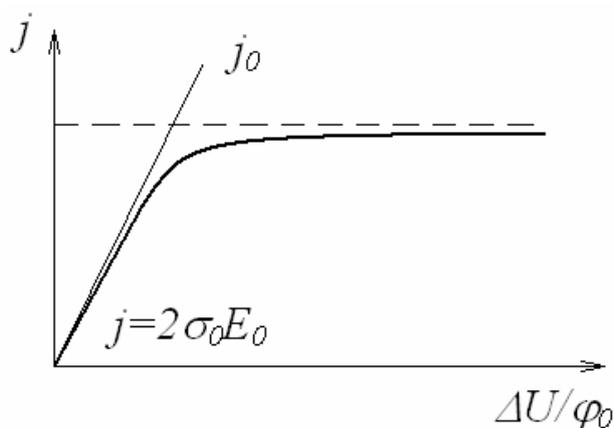


Рис.6.1 Вольтамперная характеристика

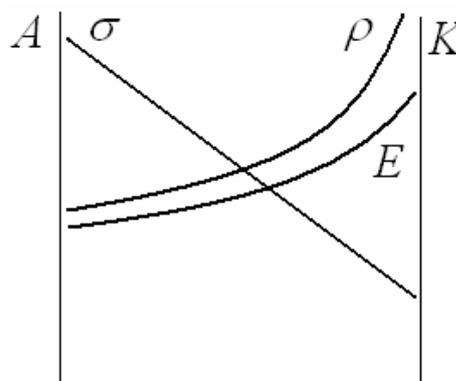


Рис.6.2 Распределения проводимости, напряженности поля, объемного заряда

На рис.6.1 приведена вольтамперная характеристика ячейки, имеющая линейный участок и участок насыщения. На линейном участке распределения проводимости постоянно, объемный заряд отсутствует, напряженность поля постоянна, выполняется закон Ома.

При напряжениях превышающих значение φ_0 начинают проявляться нелинейности: проводимость у катода спадает, а у анода наоборот повышается. В области пониженной проводимости напряженность поля

возрастает и появляется объемный заряд, противоположного с электродом знака.

Нелинейные эффекты возрастают по мере роста напряжения U . На практике по мере роста напряженности поля у катода включаются новые реакции, например пассивные ионы SO_4^{--} могут вступить в приэлектродный обмен. То есть появляется качественный скачок, приводящий к изменению краевых условий задачи.

Из рис.6.2 видно, что при $c \sim l$ при протекании тока в электролитической ячейке устанавливается неоднородное распределение σ и E , а следовательно, имеется объемный заряд ρ .

Следует отметить, что полученное решение справедливо для случая, когда $\rho = \frac{\sigma E}{\varphi_0 b} = \frac{(\rho_+ - \rho_-) E}{b \varphi_0}$, что эквивалентно $\rho = \rho_+ - \rho_-$.

Можно показать, что это выполняется с большим запасом.

Протекание тока через систему Cu_2SO_4 с медными электродами всегда сопровождается растворением одного из электродов, то есть процесс необратим во времени. Однако в электрохимии известны также обратимые системы - окислительно-восстановительные, прохождение тока через которые не сопровождается химическими изменениями в системе.

7. Окислительно-восстановительные системы [1,2,11,12].

Любая электродная реакция связана с изменением окислительно-восстановительного состояния участвующих в ней веществ, и в этом смысле все электроды представляют собой редокси-системы. Однако термин «окислительно-восстановительные» или «редокси»-электроды употребляется обычно в тех случаях, когда в электродной реакции не участвуют непосредственно металлы или газы. Металл в редокси-электроде, обмениваясь электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции, принимает потенциал, отвечающий установившемуся редокси-равновесию. В отличие от бинарной электрохимической системы 1-го или 2-го рода, где фарадеевы законы электролиза выполняются буквально, в окислительно-восстановительных системах протекание электрического тока сопровождается более сложными явлениями. Рассмотрим эти системы без упора на постулат об электронейтральности.

В подавляющем числе случаев в слабопроводящих жидкостях даже при весьма длительном прохождении электрического тока не было замечено электрорастворения или электроосаждения вещества на электродах.

В окислительно-восстановительных системах в растворе присутствуют по крайней мере две группы ионообразующих атомов. Одна из этих групп образует ионы двух сортов, отличающихся друг от друга валентностью

при одинаковом знаке их зарядов. Принято эти сорта отличать друг от друга терминами: окисленная форма ионов Ox , имеющая вакантное место для электрона, и восстановленная Rd , у которой эта вакансия занята электроном и она приобрела некий исходный состав, не утратив при этом свойств иона. Эти два сорта ионов участвуют в процессе прохождения тока как носители зарядов – они «активны».

Вторая группа атомов образует ионы только одной-единственной валентности, противоположной по знаку валентности ионов активных. Для этих ионов ток проводимости скомпенсирован током диффузии и они зарядов не транспортируют — они «пассивны» так же, как анионы в системах 1-го рода. Такие системы иногда называют тернарными. Обычно считается, что в процессе составления исследуемого образца раствора он стал химически однородным и электронейтральным.

Процессы прохождения постоянного тока в приближении плоского конденсатора описываются замкнутой (полной) системой (частично нелинейных) обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, аналогичной системе для бинарного электролита:

$$j_i = u_i \rho_i E - \frac{\varphi_0 u_i}{z_i} \rho_i', \quad \sum_{i=1}^3 j_i = j \quad (7.1)$$

$$j_i' = 0 \quad (7.2)$$

$$\sum_{i=1}^3 \rho_i = \frac{\varepsilon}{4\pi} E' \quad (7.3)$$

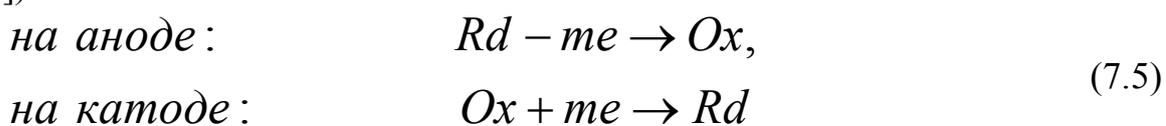
Здесь приняты обозначения: $i = 1, 2$ и 3 — номера сортов разных ионов; u_i , z_i , φ_0 , Γ — известные параметры электролита: подвижности и валентности ионов поочередно всех сортов, диэлектрическая проницаемость раствора и температура опыта; j_i , ρ_i , E — неизвестные функции координаты x : парциальные плотности токов и объемных зарядов для ионов сорта i , а также локальное («макроскопическое») значение напряженности электрического поля в сплошной среде. Штрих означает производную по нормали к электродам, вдоль которой направлена координатная ось X с началом в средней межэлектродной плоскости; положительное направление координаты совмещено с направлением вектора суммарной плотности тока. Символ j означает эту известную плотность тока, протекающего через ячейку (и измеряемую внешним амперметром с учетом равенства площадей обоих электродов). Символ l означает межэлектродное расстояние, определяющее пределы изменений координаты $-l/2 \leq x \leq l/2$.

Уравнение (7.1), как т.н. уравнение Нернста — Планка, отражает состав тока по каждому сорту ионов i : ток «миграции» под действием полярных кулоновских сил и ток диффузии под действием электронейтральных осмотических молекулярных сил. В неподвижной жидкости ток конвекции отсутствует. Уравнение (7.2) отражает закон сохранения зарядов ионов как в диссоциированном, так и в связанном состояниях. Связь между степенью диссоциации и концентрацией электролита считается известной. Для упрощения выкладок расчет первоначально ведется в приближении полной диссоциации. Уравнение (7.3) представляет запись теоремы Остроградского — Гаусса.

Ввиду особой простоты подсистемы (7.2) в составе всей системы (7.1) — (7.3) целесообразно начать решение (в виде первого этапа) именно с этой подсистемы. Для единственности решения (7.2) необходимы три краевых условия. Пусть ионы сортов 1 и 2 являются активными переносчиками тока, а ионы сорта 3 пассивны в этом отношении. Отсюда следуют два краевых условия:

$$j_1 + j_2 = j, \quad j_3 = 0 \quad (7.4)$$

Необходимо иметь еще одно независимое соотношение между ними. Вид этого соотношения определяется из корпускулярных представлений законами сохранения одновременно как электрических зарядов ионов, так и реагирующих в них атомов (или групп атомов) вещества, а также условиями обратимости приэлектродных реакций — вещества не выделяются из электродов и не выпадают в осадок. Эти реакции проще всего представить схематически (как это сделано, например, в [3.17, стр. 783]) так:

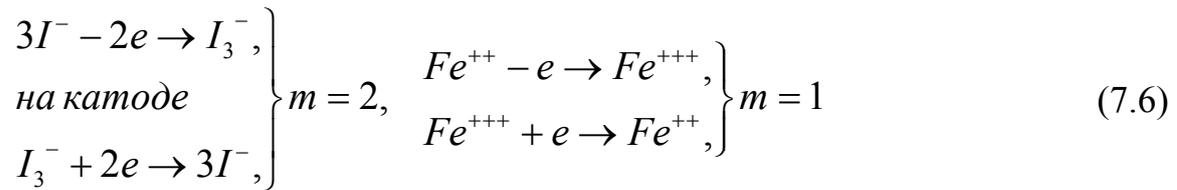


Здесь обозначено: Ox , Rd , m — соответственно ион окисленной активной формы, ион восстановленной формы, число электронов e , перешедших с катода в раствор или из раствора на анод из расчета на один ион.

Пассивный ион тернарных окислительно-восстановительных систем может быть как положительным (например, ион K^+ в водных растворах I_2 в KI), так и отрицательным (например, ионы Cl^- в смеси водных растворов $FeCl_2$ и $FeCl_3$, точнее, $Fe_3Cl_6 + Fe_2Cl_6$).

В качестве известных примеров приэлектродных реакций по схеме (7.5) можно привести реакции на платиновых электродах в ячейке с раствором молекулярного иода I_2 в водном растворе йодистого калия KI ($z_3 > 0$) или со смесью водных растворов $FeCl_2$ и $FeCl_3$ ($z_3 < 0$):

на аноде:



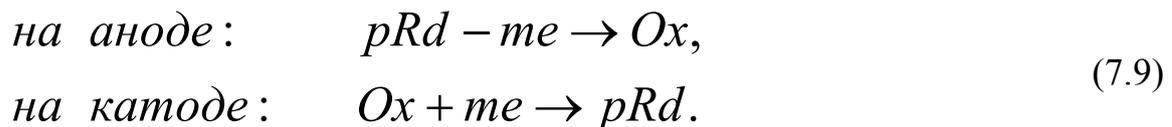
В случае положительного пассивного иона ($z_3 > 0$) ионы активных форм отрицательны. Тогда переход из окисленной формы ($i = 1$) на катоде или восстановленной формы ($i = 2$) на аноде соответственно в восстановленную или окисленную формы происходит либо, во-первых, только за счет увеличения абсолютного значения валентности иона на t единиц, как в формуле (7.5):

$$\left. \begin{array}{l} \text{на аноде:} \\ \text{на катоде:} \end{array} \right\} \begin{array}{l} z_1 = z_2 + m \\ z_2 = z_1 - m \end{array} \quad z_3 > 0, \quad (7.7)$$

например, при $t = 1$



либо, во-вторых, этот переход происходит еще и за счет p -кратного объединения ионов

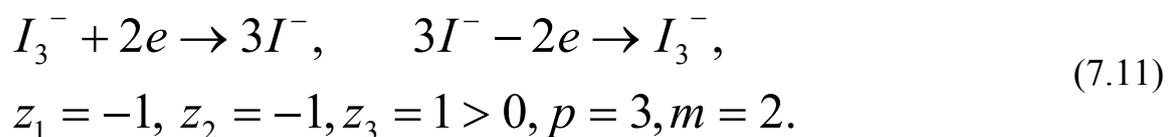


Здесь t и p суть целые положительные числа.

Из закона сохранения зарядов в приэлектродных реакциях вытекает следующее соотношение между этими числами:

$$p |z_2| = |z_1| + m. \quad (7.10)$$

Например, для иона иода в (7.6) получается



На основании этих и подобных им примеров можно убедиться, что закон сохранения ионообразующих атомов и атомных групп в их диссоциированном и ассоциированном состояниях в приэлектродных реакциях (7.7), (7.9) с учетом (7.10) следует записывать так:

$$\frac{j_1}{z_1} = \frac{z_2}{|z_1| + m z_3} \frac{j_2}{z_3} \begin{cases} \text{при } z_3 > 0 \begin{cases} i = 1 \text{ для } Ox, \\ i = 2 \text{ для } Rd, \end{cases} \\ \text{при } z_3 < 0 \begin{cases} i = 1 \text{ для } Rd, \\ i = 2 \text{ для } Ox \end{cases} \end{cases} \quad (7.12)$$

и далее:

$$j_1 = \frac{z_1}{z_1 - pz_2} j, \quad j_2 = -\frac{pz_2}{z_1 - pz_2} j, \quad j_3 = 0 \quad (7.13)$$

Таким образом, задача первого этапа нахождения плотностей парциальных токов по уравнению (7.2) разрешена сполна. Соотношения (7.5), (7.12) составляют краевые условия, а (7.13) — решение подсистемы (7.2) в этих краевых условиях. В перечисленных здесь выражениях отражен тот важный универсальный факт, что направления токов обеих активных ионных компонент тернарного электролита непременно взаимно противоположны, несмотря на то, что они имеют одинаковые знаки зарядов. Одна из них осуществляет как миграционный, так и диффузионный однонаправленные токи (как активная компонента в бинарных системах). Другая осуществляет преимущественный диффузионный ток, текущий против слабого миграционного тока; такое явление в бинарных системах не встречается. Третья — пассивная компонента (так же, как и пассивная компонента в бинарных системах) тока не переносит и стоит макроскопически неподвижно. В дальнейшем для определенности предположено, что пассивная компонента отрицательна:

$$\begin{aligned} z_3 < 0, z_1 > 0, z_2 > 0, \rho_3(x) < 0, \rho_1(x) > 0, \rho_2(x) > 0, \\ u_1 > 0, u_2 > 0, u_3 < 0, -l/2 \leq x \leq l/2 \end{aligned} \quad (7.14)$$

Второй этап решения системы уравнений (7.1) — (7.3) целесообразно начать с подробной записи оставшихся четырех уравнений:

$$\frac{j_1}{u_1} = \rho_1 E - \frac{\varphi_0}{z_1} \rho'_1, \quad E = E(x) > 0, \quad (7.15)$$

$$\frac{j_2}{u_2} = \rho_2 E - \frac{\varphi_0}{z_2} \rho'_2, \quad (7.16)$$

$$0 = \rho_3 E - \frac{\varphi_0}{z_3} \rho'_3, \quad (7.17)$$

$$4\pi[\rho_1(x) + \rho_2(x) + \rho_3(x)] = \varepsilon E'. \quad (7.18)$$

Неизвестные функции от координаты считаются ограниченными, непрерывными с нужным числом своих производных, интегрируемыми нужное число раз и сохраняющими указанные им знаки (7.14), не проходя через нуль. Краевые условия для системы уравнений (7.15) — (7.18) ограничены неравенствами (7.14) и известны в интегральной форме:

$$\text{При } j_1 = j_2 = 0 \quad \begin{cases} \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} \rho_1(x) dx = \rho_1^0 \\ \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} \rho_2(x) dx = \rho_2^0 \end{cases} \quad (7.19)$$

$$\text{При } j_1 > 0 > j_2 \quad \begin{cases} \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} \rho_3(x) dx = -(\rho_1^0 + \rho_2^0) \equiv \rho_3^0 \\ \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} \left(\frac{\rho_1(x) - \rho_1^0}{z_1} + \frac{\rho_2(x) - \rho_2^0}{pz_2} \right) dx = 0. \end{cases} \quad (7.21)$$

Здесь первые два условия (7.19) и (7.20) неоднородны, их правые части определяются технологией приготовления электролита; суммарные объемные заряды (на единицу площади электродов) всех ионов первого и второго сорта как в ионизованном, так и связанном состояниях известны. Третье условие (7.21) отображает первоначальную электронейтральность образца раствора в момент его приготовления до включения электрического поля. Через ρ_3^0 здесь обозначен средний по межэлектродному промежутку объемный заряд третьей, пассивной ионной компоненты электролита. Четвертое условие (7.22), основанное на

формулах (7.9) — (7.12), отражает закон сохранения вещества активных ионов в пределах межэлектродного промежутка.

В процессе решения системы (7.15) – (7.18) проще всего исключается функция $E(x)$, входящая в первые три уравнения (7.15) – (7.17) только алгебраически и притом линейно. Из уравнения (7.17) значение $E(x)$ определяется через пока неизвестное распределение объемного заряда пассивной компоненты $\rho_3(x)$:

$$E(x) = -\frac{\varphi_0[\rho_3(x)]'}{(-z_3)\rho_3(x)} = -\frac{\varphi_0}{-z_3} \frac{d}{dx} \left[\ln \frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right], \quad (7.23)$$

$$\rho_3(x) < 0, \quad \rho_3^0 < 0.$$

Подстановка значений $E(x)$ в уравнения (7.15) и (7.16) позволяет рассматривать их теперь как обыкновенные линейные неоднородные уравнения первого порядка относительно плотностей зарядов активных компонент:

$$\rho_i' - \left[\frac{z_i}{\varphi_0} E(x) \right] \rho_i = -\frac{j_i z_i}{\varphi_0 u_i}, \quad \rho_i = \rho_i(x), \quad i = 1, 2 \quad (7.24)$$

Эти уравнения имеют известные решения, в которые входят вспомогательные функции $P(x) = P_i(x)$, Q_i и произвольные постоянные $C = C_i$, $C_1 = C_{i1}$, $C_2 = C_{i2}$, . . . , C_{im} , а также валентности ионов $z = z(i)$, парциальные плотности токов $j = j_i$ и т.п. (индексы i и m пока опущены):

$$k \equiv \frac{z}{-z_3} > 0, \quad k_1 \neq k_2,$$

$$P(x) = -\frac{z}{\varphi_0} E(x), \quad Q = -k \frac{-z_3}{\varphi_0} \frac{j}{u},$$

$$\int P(x) dx = -\frac{z}{\varphi_0} \frac{\varphi_0}{z_3} \int \frac{d}{dx} \left\{ \ln \left[\frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right] \right\} dx =$$

$$= \frac{z}{-z_3} \ln C \left[\frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right] = \ln \left\{ C \left[\frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right] \right\}^k,$$

$$\begin{aligned} \exp \int P(x) dx &= \left\{ C \left[\frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right] \right\}^k, \\ \int \exp \left[\int P(x) dx \right] dx &= C \int \left[\frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right]^k dx + C, \\ \rho(x) &= \frac{jz}{\varphi_0 u} \exp \left[- \int P(x) dx \right] \cdot \left\{ C \int \exp \left[\int P(x) dx \right] dx + C \right\} = \\ &= \frac{jz}{\varphi_0 u} \left[\frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right]^{-k} \left\{ C \int \left[\frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \right]^k dx + C \right\}. \end{aligned} \quad (7.25)$$

Предстоит выписать также решения для каждой из двух активных компонент раствора, подставить их в формулу Остроградского-Гаусса (7.18) и подобрать вид функции $\rho_3(x)$ и значения постоянных C_{im} , удовлетворяющих этому замыкающему уравнению системы (7.15) – (7.18). Запись (7.25) решения для $\square^*(x)$ указывает на сложность этих операций и малую перспективность точного аналитического решения нелинейной задачи. Приходится обратиться к приближенным приемам, например к методу последовательных приближений. Успех метода обычно определяется Удачей выбора нулевого приближения, а для сокращения вычислений полезны искусственные приемы.

На основании опыта решения задачи о бинарном электролите в плоскопараллельной ячейке целесообразно испытать в качестве нулевого приближения приближение Планка, т.е. линейную зависимость $\rho_3 = \rho_3(x)$ по формуле:

$$y \equiv \frac{\rho_3(x)}{\rho_3^0} \equiv 1 + \frac{ax}{\rho_3^0} > 0, |a| = |\rho x^{-1}|, -\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2} \quad (7.26)$$

тогда формула (3.25) сразу приобретает простой вид:

$$\rho(x) = Cy^{-k} + \frac{k}{k+1} \frac{(-\rho_3^0)(-z_3)}{a\varphi_0 u} jy. \quad (7.27)$$

Решения (7.27) уравнений (7.24) должны удовлетворять неравенствам (7.14). Из соотношений (7.23) и (7.26) вытекают в этом приближении формулы

$$E(x) = \frac{\varphi_0 a}{(-z_3)(-\rho_3^0)} y^{-1}, E'(x) = \frac{\varphi_0}{-z_3} \left(\frac{a}{-\rho_3^0} \right)^2 y^{-2} \quad (7.28)$$

Из уравнения Остроградского-Гаусса для этого нулевого приближения получается структура функциональной зависимости (x):

$$\rho_1(x) + \rho_2(x) + \rho_3(x) = \frac{\varepsilon \varphi_0}{4\pi(-z_3)} \left(\frac{a}{-\rho_3^0} \right) y^{-2} \quad (7.29)$$

Подстановка значений $\rho_i(x)$, взятых из формул (7.27) и (7.29), в соотношения (7.4), (7.13) и (7.18) приводит к составлению замыкающего уравнения для приближения (7.26)

$$\begin{aligned} & \frac{j(-z_3)}{\varphi_0(z_1 - pz_2)} \left[\frac{k_1}{u_1(k_1 + 1)} - \frac{pk_2}{u_2(k_2 + 1)} \right] \frac{-\rho_3^0}{a} y + C_1 y^{-k_1} + C_2 y^{-k_2} = \\ & = -(-\rho_3^0) y + \frac{\varepsilon \varphi_0}{4\pi(-z_3)} \left[\frac{a}{(-\rho_3^0) y} \right]^2. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Здесь четвертое краевое условие (7.22) удовлетворено автоматически. Объединения произвольных постоянных интегрирования C_i с постоянными параметрами u_i , z_i обозначенные символами C_{im} , позволяют упростить вид уравнения (7.30):

$$\begin{aligned} & \frac{(-z_3)j}{\varphi_0(k_1 - pk_2)} \left[\frac{k_1}{u_1(k_1 + 1)} - \frac{pk_2}{u_2(k_2 + 1)} \right] + \\ & C_1 y^{-k_1-1} + C_2 y^{-k_2-1} = a - \frac{\varepsilon \varphi_0}{4\pi(-z_3)} \left[\frac{a}{(-\rho_3^0) y} \right]^3 \end{aligned} \quad (7.31)$$

Это уравнение получено в результате использования приближенного значения функции $\rho_3(x)$ по формуле (7.26). Поэтому оно само есть уравнение приближенное. Эту приближенность можно использовать для определения констант интегрирования C_1 и C_2 , а также масштабного параметра a , усилив «предельное» неравенство (7.26) при соблюдении для $\rho_1(x)$ и $\rho_2(x)$ условий (7.14)

$$0 < \left| \frac{ax}{-\rho_3^0} \right| < \frac{al}{2(-\rho_3^0)} \ll 1. \quad (7.32)$$

В рамках избранного нулевого (по отступлению от линейности соотношения (7.26), а не по отступлению от электронейтральности!) приближения все условия аналитической задачи соблюдены точно, кроме закона сохранения вещества ионов активных компонент по формуле (7.22).

В нестационарном случае ($\rho \ll \sigma/b$) в нулевом приближении система сводится к уравнению типа теплопроводности:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial z} = \frac{\varphi_0}{z} b \sigma^n \quad (7.33)$$

Его решение в безразмерных переменных имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ 1 + c \left[\xi + \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{4 \sin(2m+1)\pi\xi}{(2m+1)^2 \pi^2} e^{-(2m+1)^2 \pi^2 \tau} \right] \right\} \quad (7.34)$$

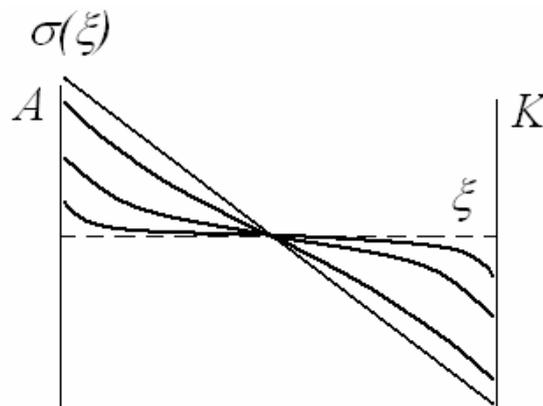


Рис.7.1

На рис.7.1 приведена эволюция проводимости в соответствии с 7.34. Время релаксации $t_0 = \frac{b_0^2}{\varphi_0 b}$, при $l = 10^{-2}$ м, $\varphi_0 = 25 \cdot 10^{-3}$ В, $b = 10^{-8}$ м²/В·с, оно значительно $t_0 \approx 100$ часов

8. Моделирование процессов ионной проводимости средствами Фемлаб.

Одной из причин возникновения объемного заряда в жидкости является так называемая «униполярная инжекция», т.е. рождение ионов исключительно на одном из электродов. Процесс носит поверхностный характер, так как носители заряда – ионы – вносятся в жидкость (инжектируются) с поверхности одного электрода и оседают, гибнут, на поверхности другого. Процесс рождения характеризуется коэффициентом рождения, а процесс гибели коэффициентом гибели и приэлектродной плотностью заряда. Каждый ион имеет подвижность b , двигаясь под действием электрического поля, приобретает некую скорость, которая меняется в соответствии с неоднородностью распределения поля. Ион пересекает межэлектродное расстояние за определенное характерное время, которое, однако, уже не является максвелловским временем релаксации, а характеризуется подвижностью иона и напряженностью поля.

В данном случае проводимость связана с объемным зарядом линейным соотношением $\sigma = \rho b$, где b – подвижность ионов, т.е. она (проводимость) пропорциональна не напряженности поля, а его производной. В таком приближении система уравнений приобретает вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (8.1)$$

$$\operatorname{div} \nabla \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (8.2)$$

$$\vec{j} = \rho b \vec{E} - D \nabla \rho \quad (8.3)$$

$$\vec{E} = -\nabla \varphi \quad (8.4)$$

Объединяя выражения (8.3) и (8.4) и подставляя полученное $\vec{j} = -\rho b \nabla \varphi - D \nabla \rho$ в (8.1), сведем систему к двум уравнениям с двумя неизвестными функциями ρ и φ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(-\rho b \nabla \varphi - D \nabla \rho) = 0 \quad (8.5)$$

$$\operatorname{div} \nabla \varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (8.6)$$

Даже для такой, довольно упрощенной системы аналитическое решение представляет значительные трудности вследствие наличия в ней нелинейного по неизвестным функциям члена $\rho \nabla \varphi$.

Однако с появлением новых возможностей численного моделирования в Femlab становится реальным задать совместное решение двух уравнений с соответствующим набором начальных и граничных условий.

Предварительно следует переписать наши уравнения в терминах концентрации ионов, применив определение объемной плотности распределения электрических зарядов $\rho = nze$:

$$ze \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(-zenb \nabla \varphi - Dze \nabla n) = 0 \quad \text{div} \nabla \varphi = -ze \frac{n}{\epsilon \epsilon_0}$$

или

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(-nb \nabla \varphi - D \nabla n) = 0 \quad (8.7)$$

$$\text{div} \nabla \varphi = -ze \frac{n}{\epsilon \epsilon_0} \quad (8.8)$$

Для моделирования (8.7) воспользуемся уравнением Нернста-Планка без условия электронейтральности из раздела Application Modes – Chemical Engineering Module – Mass Balance – Nernst-Planck without Electroneutrality – Transient analysis (или, что то же самое, уравнение электрокинетического течения Electrokinetic Flow – Transient analysis). А для уравнения Пуассона (8.8) возьмем обобщенное дифференциальное уравнение в частных производных (Application Modes – COMSOL Multiphysics – PDE Modes – PDE, General Form):

$$\delta_{ts} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-zu_m Fc \nabla V - D \nabla c) = 0 \quad (8.9)$$

$$\nabla \Gamma = F_s \quad (8.10)$$

В обозначениях Femlab c – концентрация ионов, z – валентность, u_m – подвижность, F – постоянная Фарадея, V – потенциал, D – коэффициент диффузии, δ_{ts} – коэффициент временного масштабирования; Γ – в данном случае вектор напряженности электрического поля, F_s – функция источника.

По умолчанию все вычисления в Фемлабе производятся в СИ, поэтому необходимо установить соответствие между нашей системой измерения величин и СИ.

В электрохимии принято измерять концентрацию как число ионов в единице объема: $[n] = \frac{1}{\text{м}^3}$, в то время как в СИ $[c] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$. Между собой эти концентрации связаны числом Авогадро

$$c = \frac{n}{N_A} \quad (8.11)$$

В молекулярно-кинетической теории количество вещества считается пропорциональным числу частиц. Единица количества вещества называется молем (моль). Моль – это количество вещества, содержащее столько же частиц (молекул), сколько содержится в 0.012 кг углерода ^{12}C . Молекула углерода состоит из одного атома. Таким образом, в одном моле любого вещества содержится одно и то же число частиц (молекул). Это число называется постоянной Авогадро N_A :

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Произведение числа Авогадро и модуля заряда электрона называется постоянной Фарадея:

$$e \cdot N_A = F, \quad (8.12)$$

которая определяет соотношение между электрохимическими и физическими свойствами вещества. Постоянная Фарадея численно равна электрическому заряду, при прохождении которого через электролит на электроде выделяется $1/z$ моль z -валентного вещества. $F = 96485.3415 \text{ Ас/моль}$

Коэффициенты диффузии имеют одинаковые размерности в обеих

системах $[D] = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$, поэтому можно записать:

$$j = -zenb\nabla\varphi - Dze\nabla n = -zeN_Acb\nabla\varphi - DzeN_A\nabla c = -zFcb\nabla\varphi - DzF\nabla c,$$

т.е.

$$\frac{j}{zF} = -cb\nabla\varphi - D\nabla c \quad \text{и} \quad N = -zu_m Fc\nabla V - D\nabla c,$$

т.к. плотности тока j из уравнения Нернста-Планка в Фемлабе соответствует массовый поток частиц N . Отсюда можно выписать соотношения для подвижностей и токов:

Взаимосвязь подвижностей выражается соотношением

$$u_m = \frac{b}{zF}, \quad (8.13)$$

причем в электрохимии $[b] = \frac{m^2}{B \cdot c}$, в Фемлабе – $[u_m] = \frac{m^2 \cdot \text{моль}}{B \cdot A \cdot c^2}$.

Соответствие тока массовому потоку ионов выглядит следующим образом:

$$N = \frac{j}{zF},$$

$$[j] = [nzeb\nabla\varphi] = \frac{1}{m^3} \cdot A \cdot c \cdot \frac{m^2}{B \cdot c} \cdot \frac{B}{m} = \frac{A}{m^2},$$

$$[N] = [zu_m Fc\nabla\varphi] = \frac{m^2 \cdot \text{моль} \cdot A \cdot c \cdot \text{моль} \cdot B}{B \cdot A \cdot c^2 \cdot \text{моль} \cdot m^3 \cdot m} = \frac{\text{моль}}{m^2 \cdot c}.$$

$$\text{div}\nabla\varphi = -\frac{zF}{\varepsilon\varepsilon_0} c$$

Преобразовав (8.8) в $\varepsilon\varepsilon_0$ и сопоставив с (8.10), получаем

$$\Gamma = -\nabla\varphi, \quad F_s = \frac{zF}{\varepsilon\varepsilon_0} c.$$

для уравнения Пуассона:

$\delta t_s = 1$ (коэффициент временного масштабирования)

$D \text{ isotropic} = D1$ (коэффициент диффузии)

$R = 0$ (скорость реакции)

$u_m = u1$ (подвижность)

$z = 1$ (валентность)

$u = 0$ (скорость вдоль x)

$v = 0$ (скорость вдоль y)

$V = \varphi$ (потенциал);

$$\Gamma = (-\text{phix}, -\text{phiy})$$

$$F = (zF/\varepsilon\varepsilon_0)c = (1 \cdot 96485.3415) \cdot c / (2 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12}) = 5.45 \cdot 10^{15} c = 5.45e15 \cdot c$$

$$e_a = 0$$

$$d_a = 0$$

Концентрация c и потенциал phi являются искомыми функциями, и наличие $V = \text{phi}$ в уравнении Нернста-Планка и $F_s = F_s(c)$ в уравнении Пуассона обеспечивает их совместное решение.

Фемлаб позволяет задавать для уравнения Нернста-Планка граничные условия разного типа, а именно:

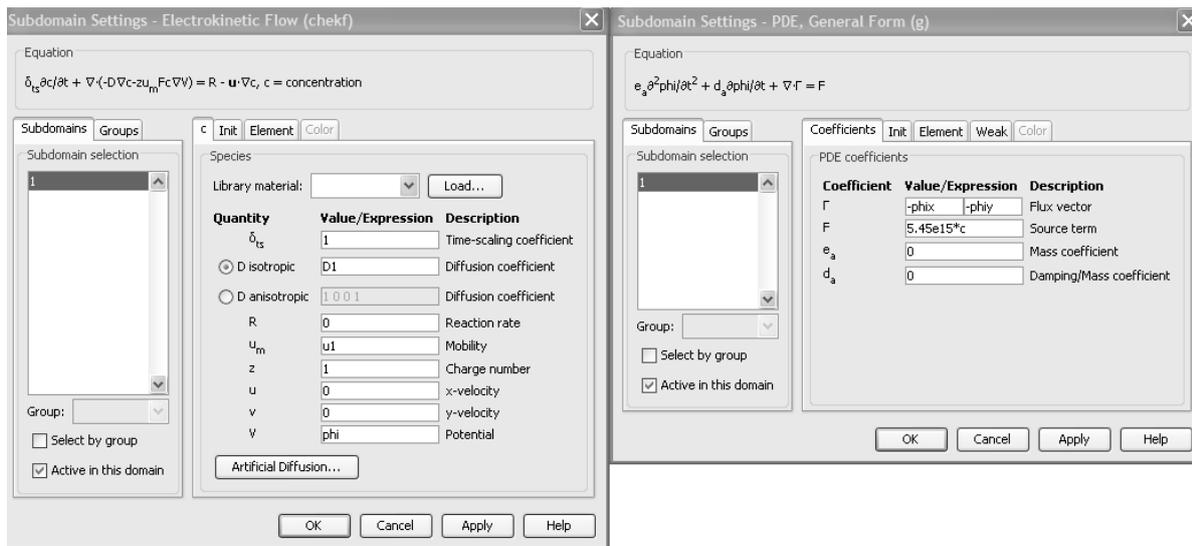


Рис.8.1

Граничное условие «поток» (Flux) констатирует, что поток частиц известен и задается функцией концентрации и потенциала $\vec{N} \cdot \vec{n} = f(c, \varphi)$

«Изоляция» выражается как $\vec{N} \cdot \vec{n} = 0$

Можно установить значение концентрации $c = c_0$

В случае, когда весь массовый поток через границу обусловлен конвекцией, применимо условие «конвективный поток» $\vec{N} \cdot \vec{n} = c \vec{u} \cdot \vec{n}$

Будем рассматривать граничные условия в виде потоков ионов на электродах, проводя аналогию с коэффициентами рождения и гибели, используемыми в [8]. Будем называть их «токами рождения и гибели» соответственно.

Ток рождения задается константой $N1A$ на аноде, а ток гибели задается на катоде пропорционально концентрации ионов: $-N1K \cdot c$. Знак «минус» означает, что поток направлен «из объема».

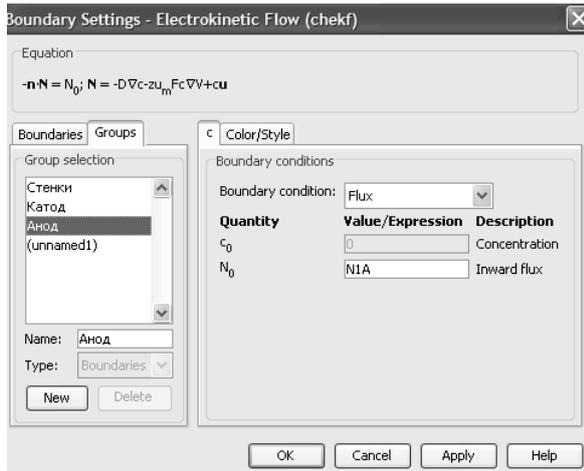


Рис.8.2

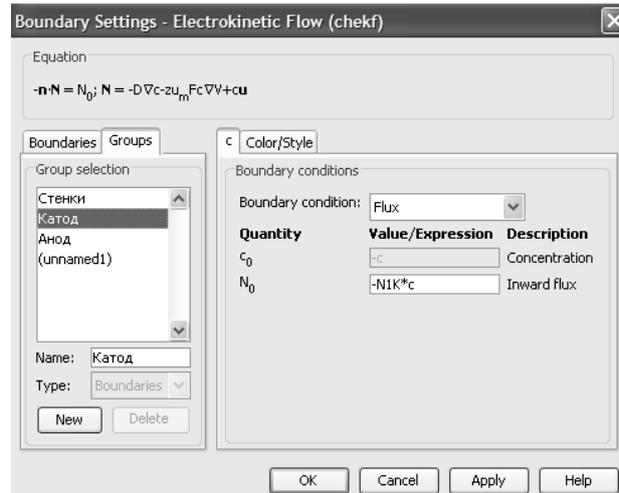


Рис.8.3

Для уравнения Пуассона возможны типовые граничные условия Дирихле и Неймана в виде значений искомым функций и их производных на границах рассматриваемых областей:

$$-n \cdot \Gamma = G + \left(\frac{\partial R}{\partial \phi} \right)^T \mu; R = 0 \quad (8.14)$$

(условие Дирихле),

$$-n \cdot \Gamma = G \quad (\text{условие Неймана}) \quad (8.15)$$

Воспользуемся условием Дирихле, чтобы задать разность потенциалов 1000 вольт на электродах: $R = 1000 - \phi$ на аноде и $R = 0 - \phi$ на катоде.

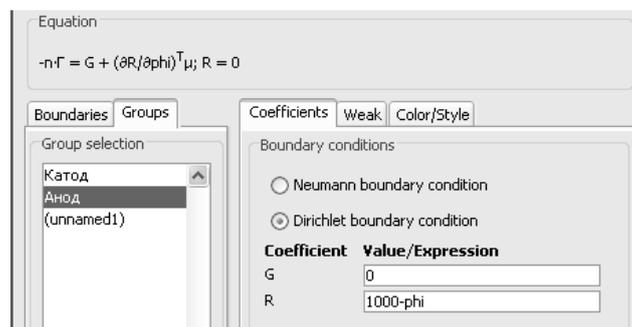


Рис.8.4 Окно ввода граничных условий.

Рассмотрим влияние потока рождения $N1A$ при постоянном коэффициенте гибели на характер распределений концентрации, поля, объемного заряда и зависимость плотности тока от времени. В этой задаче объемный заряд вычисляется согласно формуле $\rho = zFc, z = 1$.

$$N1A = 1.5 \cdot 10^{-14}$$

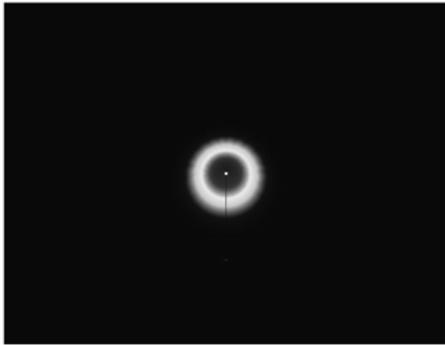


Рис.8.5

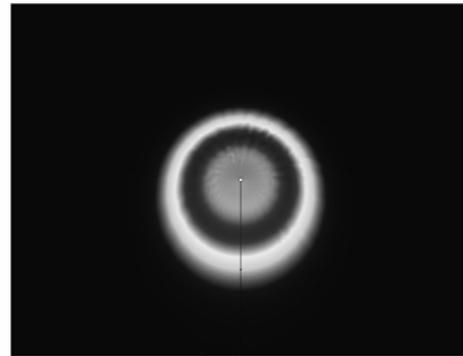


Рис.8.6

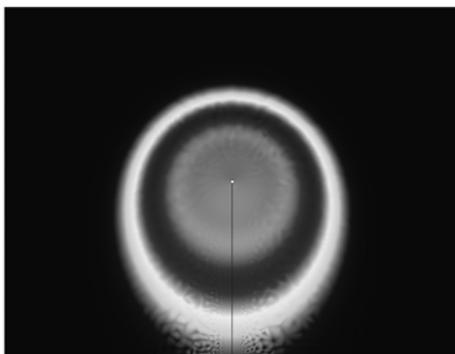


Рис.8.7

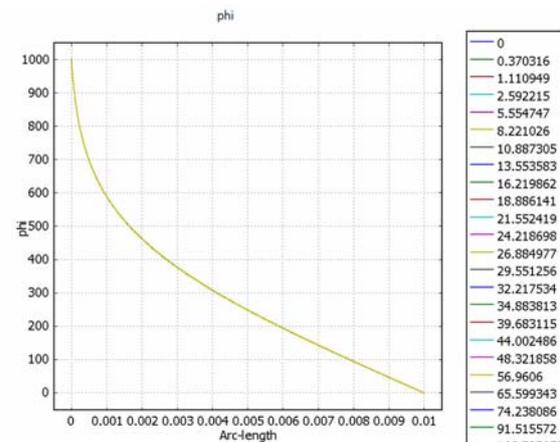


Рис.8.8

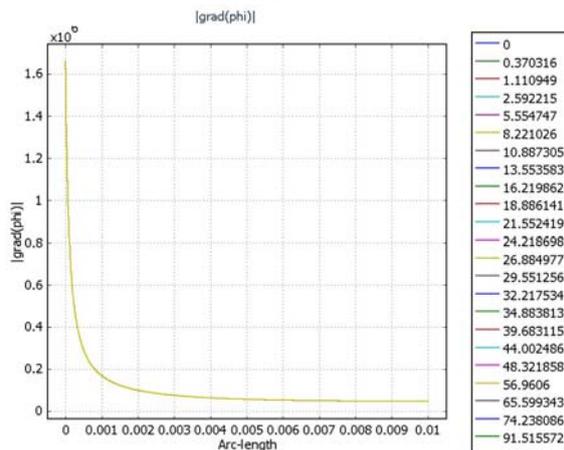


Рис.8.9

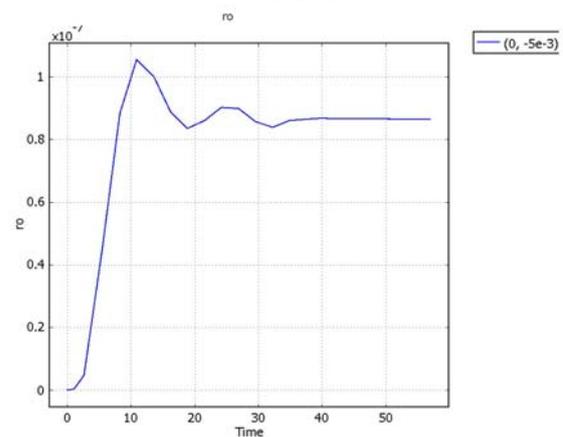


Рис.8.10

Следует отметить, что степень нелинейности в рассмотренном примере очень мала. Поэтому распределения потенциала и напряженности поля неизменны во времени, влияние объемного заряда практически неощутимо. Тем не менее, из решения мы видим, как от анода к катоду движется фронт концентрации ионов, рожденных на аноде. Это эквивалентно распространению фронта объемного заряда, т.к. в случае

униполярной проводимости существует линейная связь c и ρ . Попытки решения задачи с повышенной степенью нелинейности не приводят к успеху.

9. Биполярная проводимость.

Как уже отмечалось ранее причиной появления объемного заряда может быть прохождение тока в многокомпонентных (бинарных, тернарных) ионных системах. В уравнениях Нернста-Планка ток каждого сорта ионов складывается из тока миграции и тока диффузии, и проводимость жидкости уже нельзя выразить в виде простой суммы парциальных проводимостей. Для многокомпонентного электролита система уравнений ионной проводимости записывается следующим образом (i – номер сорта ионов):

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_i = 0 \quad (9.1)$$

$$\operatorname{div} \nabla \varphi = - \frac{\sum_i \rho_i}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (9.2)$$

$$\vec{j}_i = \rho_i b_i \vec{E} - D_i \nabla \rho_i \quad (9.3)$$

$$\vec{E} = -\nabla \varphi \quad (9.4)$$

После объединения (9.1) с (9.3) и (9.4) получаем систему $i+1$ уравнений с $i+1$ неизвестными ρ_i и φ :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(-\rho_i b_i \nabla \varphi - D_i \nabla \rho_i) = 0 \quad (9.5)$$

$$\operatorname{div} \nabla \varphi = - \frac{\sum_i \rho_i}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (9.6)$$

Рассмотрим бинарный ($I = 2$) электролит, помещенный в плоскопараллельную ячейку и ограничимся приближением равновалентности и равноподвижности ионов:

$$z_1 = -z_2 = 1, \quad b_1 = -b_2 = 10^{-8} \frac{M^2}{Bc} \quad (9.7)$$

Такая модель геометрически представляет собой отрезок прямой линии длиной 1 см, левая граница которого является анодом, а правая – катодом. Поскольку наибольших градиентов искомых функций следует ожидать в приэлектродных областях создадим неравномерную сетку.

В межэлектродном промежутке размер элемента не превышает 10^{-4} , а в области анода и катода – составляет не более 10^{-8} см.

Перепишем (9.5)-(9.6) в терминах концентрации и сконструируем соответствующую систему уравнений в Фемлабе:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \operatorname{div}(-n_1 b_1 \nabla \varphi - D_1 \nabla n_1) = 0 \quad (9.8)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} + \operatorname{div}(-n_2 b_2 \nabla \varphi - D_2 \nabla n_2) = 0 \quad (9.9)$$

$$\operatorname{div} \nabla \varphi = -e \frac{(z_1 n_1 + z_2 n_2)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (9.10)$$

Моделирование (9.8) – (9.10) аналогично случаю униполярной инжекции с той разницей, что при выборе уравнения Нернста-Планка без условия электронейтральности в графе «зависимые переменные» необходимо указать «с1 с2»:

$$\delta_{ts} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-z_i u_{mi} F c_i \nabla V - D_i \nabla c_i) = 0 \quad (9.11)$$

$$\nabla \Gamma = F_s \quad (9.12)$$

Преобразовав (9.10) с учетом (9.7) в $\operatorname{div} \nabla \varphi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} (c_1 - c_2)$ и сопоставив $\Gamma = -\nabla \varphi, F_s = \frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} (c_1 - c_2)$

с (9.12), получаем для уравнения Пуассона:

В соответствии с вышеизложенным конструируются уравнения.

Для положительных ионов:

$\delta_{ts} = 1$ (коэффициент временного масштабирования)

D isotropic = D_1 (коэффициент диффузии)

$R = 0$ (скорость реакции)

$u_m = u_1$ (подвижность)

$z = 1$ (валентность)

$u = 0$ (скорость вдоль x)

$v = 0$ (скорость вдоль y)

$V = \text{phi}$ (потенциал);

Для отрицательных ионов:

$\delta t_s = 1$ (коэффициент временного масштабирования)

$D_{\text{isotropic}} = D_2$ (коэффициент диффузии)

$R = 0$ (скорость реакции)

$u_m = u_2$ (подвижность)

$z = -1$ (валентность)

$u = 0$ (скорость вдоль x)

$v = 0$ (скорость вдоль y)

$V = \text{phi}$ (потенциал);

Для уравнения Пуассона:

$\Gamma = (-\text{phi}_x, -\text{phi}_y)$

$F = 5.45e15 \cdot (c_1 - c_2)$

$e_a = 0$

$d_a = 0$

В этой постановке задачи на аноде зададим коэффициент рождения (N_{1A}) для положительных ионов и коэффициент гибели, пропорциональный концентрации, для отрицательных ионов ($-N_{2A} \cdot c$), потенциал равен 1000 В. На катоде – коэффициент гибели, пропорциональный концентрации, для положительных и коэффициент рождения для отрицательных ионов при потенциале 0 В ($-N_{1K} \cdot c$ и N_{2K} соответственно). Рассмотрим симметричную задачу: коэффициенты рождения и коэффициенты гибели обоих сортов ионов взаимно равны, т.е. $N_{2K} \equiv N_{1A}$ и $N_{2A} \equiv N_{1K}$.

Результаты решения и их анализ.

На рис.9.1-9.4 приведены эволюция фронта концентрации ионов, потенциала, напряженности электрического поля, а также зависимость от времени напряженности поля у электрода и в середине МЭП при $N_{1A} = 10-15$, $N_{1K} = 0.001$

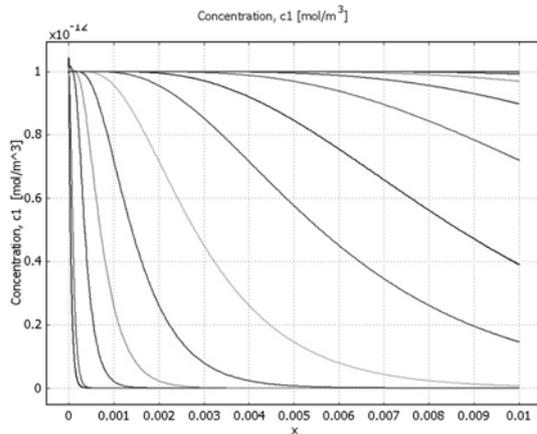


Рис.9.1 Распространение фронта концентрации положительных ионов

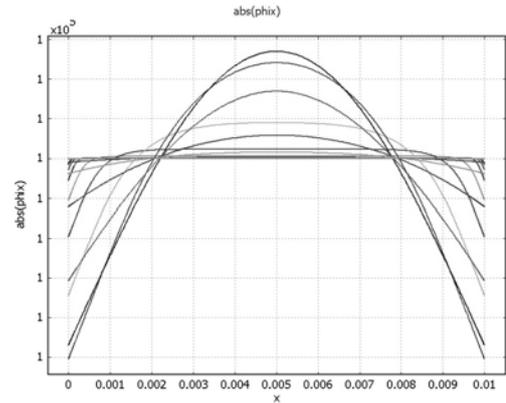


Рис.9.2 Эволюция напряженности поля

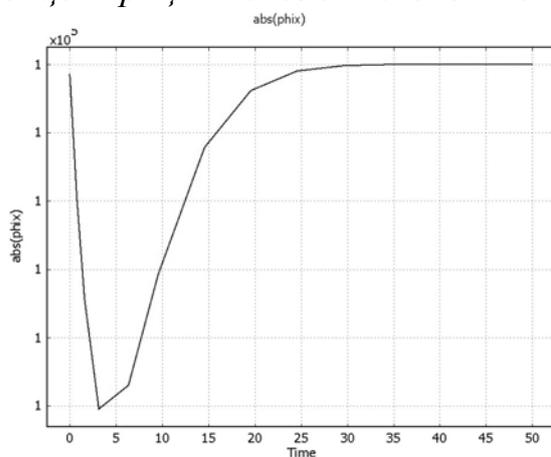


Рис.9.3 Временная зависимость напряженности поля у анода

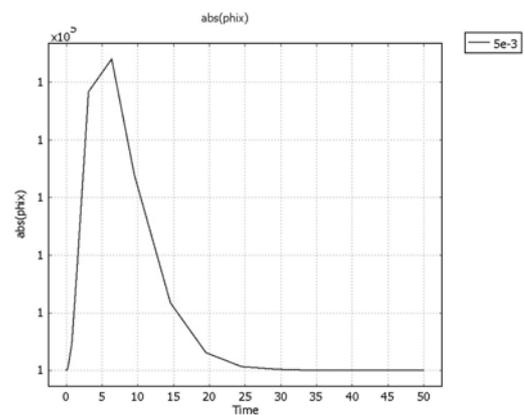


Рис.9.4 Временная зависимость напряженности поля в середине МЭП.

Задача является симметричной относительно ионов разных знаков, поэтому распределения концентрации представлено только для иона положительного знака (c_1). Видно, что фронт ионов распространяется от электрода в жидкость. Концентрация практически не изменяется по мере распространения фронта ввиду отсутствия рекомбинации с противоионами и зависимости коэффициента рождения от приэлектродной напряженности поля. По мере распространения фронтов напряженность поля у каждого из электродов уменьшается и этот процесс завершается формированием практически параболического профиля напряженности поля, что соответствует практически линейному распределению избыточного заряда в промежуточном режиме, соответствующем встрече идущих навстречу противоположно заряженных фронтов. Далее концентрации отрицательных и положительных ионов балансируются, а их разность уменьшается, приближаясь к нулю в установившемся режиме. При этом распределение напряженности поля становится однородным. Время полного установления процесса определяется скоростью продвижения фронтов ионов и равно примерно 15 секундам.

Следует отметить, что в приведенном примере рассмотрен случай с о слабым отклонением от линейности. Попытки решения задач с увеличенной степенью нелинейности не приводят к успеху, подобные задачи расходятся.

10. Компьютерное моделирование процессов ионной проводимости жидких диэлектриков с учетом диссоционно-рекомбинационных процессов [14-32].

Как уже отмечалось в слабопроводящих средах условие электронейтральности не применимо, поэтому уравнения Нернста-Планка нелинейны. Нелинейность поля в проводнике 2-го рода, вызванная объемным зарядом в межэлектродном промежутке (МЭП) вызывает нелинейность системы уравнений описывающих такие системы (далее система ПНП – Пуассона-Нернста-Планка). Существующие пакеты физического моделирования (Comsol и Femlab) используют конечно-элементные алгоритмы решения задачи ПНП и, как мы видели, имеют ограниченные возможности при решении нелинейных задач. В то же время интерес к проблеме высок, т.к. предметные области применения задачи ПНП широки: электрофизика, электрогидродинамика, электрохимия, медицина и т.д.

В общем случае, ток, возникающий в неподвижной слабопроводящей жидкости с ионной проводимостью, состоит из двух компонент: миграционной и диффузионной. Однако при рассмотрении слабых электролитов необходимо учитывать процессы диссоциации примесных молекул в сильном поле и процессы рекомбинации, поэтому систему уравнений следует записать в виде [14-19]

$$Z_i e \frac{\partial n_i}{\partial t} - \operatorname{div}(Z_i e n_i b_i E \pm D_i Z_i e \nabla n_i) = g_i(x, t) \quad (10.1)$$

$$\sum e Z'_i n_i = \varepsilon \varepsilon_0 \operatorname{div} E \quad (10.2)$$

$$E = -\nabla \varphi \quad (10.3)$$

Z' - валентность иона с учетом знака. Знак «—» для положительных ионов, «+» - для отрицательных.

здесь функция объемного источника ионов записана в следующем виде:

$$g(x, t) = W - \alpha n_+ n_-.$$

Коэффициент рекомбинации обычно определяется по формуле Ланжевена:

$$\alpha = \frac{e(b_+ + b_-)}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{2eb}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (10.4)$$

Диссоциация электролита во внешнем поле (эффективная скорость ионизации) определяется по Френкелю-Онзагеру [7] в следующем виде:

$$W = W_0 \exp \left[\frac{2e^{3/2} (E)^{1/2}}{(\varepsilon \varepsilon_0)^{1/2} kT} \right]. \quad (10.5)$$

При наличии внешнего ионизирующего излучения без поля, как уже отмечалось ранее, устанавливается фоновая концентрация ионов в соответствии с выражением

$$W_0 - \alpha n_0^2 = 0. \quad (10.6)$$

На поверхностях электродов могут идти электрохимические реакции, в результате которых нейтральные молекулы превращаются в положительные или отрицательные ионы, а заряженные частицы, приходящие на поверхность из объема становились нейтральными [2,12,27,28].

Рассматриваются две задачи с различными геометриями: 1) плоская одномерная задача (плоскопараллельные электроды, переменные зависят только от одной пространственной переменной x , начало отсчета соответствует аноду). 2) задача в полярных координатах (коаксиальные электроды, граничные условия и переменные зависят только от радиальной координаты). Работы по численному моделированию высоковольтной проводимости жидкостей проводились ранее. Авторский коллектив НИИ Механики МГУ разработал программу расчета подобных задач [14-18]. Имеется достаточно большое количество работ, в которых приведены расчеты, касающиеся численного решения уравнений высоковольтной проводимости жидких диэлектриков.

Сотрудниками [22-26] и студентами НОЦ «Электрофизика» разработаны программные средства для решения этих задач, наиболее удобные программы разработаны с использованием средств МАТЛАБ [28,31, 32]. Matlab удобен для подобных расчетов, т.к. обладает большим

инструментарием, для анализа и обработки полученных результатов. Эти программные средства удобны в использовании, т.к. позволяют получать оперативную информацию о широком круге вопросов, касающихся проводимости слабопроводящих сред.

Рассмотрим процессы, происходящие в электролитической ячейке с плоскопараллельными электродами (см. Рис.10.1). В случае, когда размерами электродов можно пренебречь и считать их бесконечными, задача сводится к одномерному случаю. Для такой задачи необходимы $2S+2$ (S – число сортов ионов, участвующих в процессе) граничных условий на электродах: на каждую ионную компоненту по 2 условия на аноде и катоде, и по условию на потенциал на электродах.

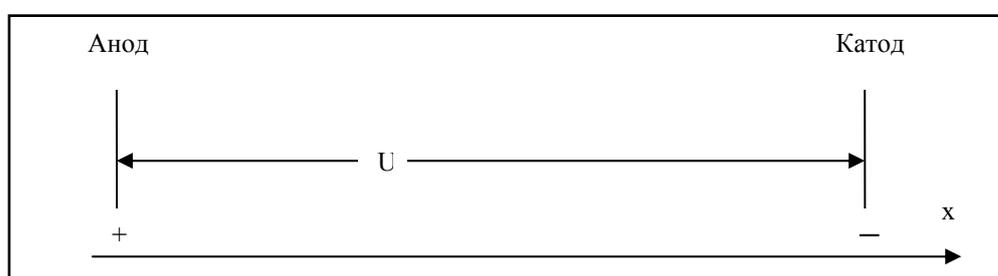


Рис.10.1

$$-D_i Z_i \frac{\partial n_i}{\partial p} \pm n_i b_i E Z_i = A b_i (E) - A d_i n_i \quad (10.7)$$

$$-D_i Z_i \frac{\partial n_i}{\partial p} \pm n_i b_i E Z_i = K d_i (E) - K b_i n_i \quad (10.8)$$

$$\begin{cases} \varphi(S_a) = \varphi_A \\ \varphi(S_k) = \varphi_K \end{cases} \quad (10.9)$$

Где $A b_i$ и $A d_i$ - коэффициенты рождения и гибели соответственно i -го сорта частиц на аноде. А $K d_i$ и $K b_i$ – гибель и рождение на катоде. $\frac{\partial}{\partial p}$ - производная по нормали к электродам. В случае одномерной задачи (Рис. 10.1) : $\frac{\partial}{\partial p} \rightarrow \frac{\partial}{\partial x}$. Знак «+» в уравнениях соответствуют положительным ионам, «-» для отрицательных ионов. Условие (10.9) – постоянная разность потенциалов между анодом и катодом за счет внешней ЭДС.

Коэффициент рождения на электродах зависит от электрического поля:

$$(A | K)_b = A_0 e^{\sqrt{\beta E}} \quad (10.10)$$

Для численного решения и анализа полученных результатов, удобно привести систему (10.1)-(10.3),(10.7)-(10.9) к безразмерному виду. Выберем независимыми параметрами разность потенциалов между электродами (U) и межэлектродное расстояние (L). Для всех остальных величин фигурирующих в системе уравнений получим:

$$n_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U}{(L^2 e)} \quad (10.11)$$

$$t_0 = \frac{L^2}{(b_2 U)} \quad (10.12)$$

$$W_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 b_2 U^2}{e L^4} \quad (10.13)$$

$$\alpha_0 = \frac{b_2 e}{(\varepsilon \varepsilon_0)} \quad (10.14)$$

$$(A | K)_b = \frac{b_2 n_0 U}{L} \quad (10.15)$$

$$(A | K)_d = \frac{b_2 U}{L} \quad (10.16)$$

В уравнениях (10.11)-(10.16) фигурирует b_2 – подвижность 2-го сорта ионов (например, отрицательных, в бинарной системе). Для параметра обезразмеривания по времени выбирается t_0 (формула (10.12)), характеризующее время пересечения ионов первого сорта МЭП. Пользуясь вышеприведенными параметрами, можно переписать систему (10.1)-(10.3) в виде:

$$Z_i \frac{\partial n_i}{\partial t} - B \operatorname{div}(Z_i n_i \mathcal{E} \pm C \cdot Z_i \nabla n_i) = g_i(x, t) \quad (10.17)$$

$$\sum Z_i n_i = \operatorname{div} \mathcal{E} \quad (10.18)$$

$$\mathcal{E} = -\nabla \varphi \quad (10.19)$$

Где $C = \varphi/U$, $\varphi = kT/e$. $B = b_1/b_2$, если $i = 1$ и $i \neq 1$: $B = 0$ (считаем, что в среде есть один ион с подвижностью b_1 неравной подвижностям других ионов среды $b_1 \neq b_2 = b_3 = \dots = b_n$).

Граничные условия в безразмерном виде:

$$-C Z_i \frac{\partial n_i}{\partial p} \pm n_i \mathcal{E} Z_i = B(\mathcal{A} b_i(\mathcal{E}) - \mathcal{A} d_i n_i) \quad (10.20)$$

$$-C Z_i \frac{\partial n_i}{\partial p} \pm n_i \mathcal{E} Z_i = B(\mathcal{K} d_i(\mathcal{E}) - \mathcal{K} b_i n_i) \quad (10.21)$$

$$\begin{cases} \varphi(S_{\mathcal{A}}) = \varphi_{\mathcal{A}} \\ \varphi(S_{\mathcal{K}}) = \varphi_{\mathcal{K}} \end{cases} \quad (10.22)$$

B и C имеют тот же смысл что и в уравнениях (10.17)-(10.19).

Начальное условие, в безразмерном виде:

$$n_i(r, t = 0) = \frac{\sigma}{2e b_i n_0} \quad (10.23)$$

Система уравнений в полярной системе координат.

Оператор дивергенции в полярных координатах выглядит следующим образом:

$$\operatorname{div} \mathcal{A} = \frac{1}{r} A_r + \frac{\partial A_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} \quad (10.24)$$

В нашем случае (нет зависимости от угловой координаты) $A = A_r$, $\frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} = 0$, т.о. (10.24) запишется в виде:

$$\operatorname{div} A = \frac{1}{r} A + \frac{\partial A}{\partial r} \quad (10.25)$$

Система уравнений (10.1)-(10.3) в цилиндрической системе координат имеет вид:

$$\frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial t^*} + \frac{n_{\pm}^* v_{\pm}^*}{r} + \frac{\partial}{\partial r^*} (n_{\pm}^* v_{\pm}^*) = W^* - \alpha^* n_{+}^* n_{-}^* \quad (10.26)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial r^{*2}} + \frac{\partial \varphi^*}{\partial r} \frac{1}{r} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} e (n_{-}^* - n_{+}^*) \quad (10.27)$$

$$\frac{j_{\pm}^*}{e} = n_{\pm}^* v_{\pm}^* = -D_{\pm}^* \frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial r^*} \mp b_{\pm}^* n_{\pm}^* \frac{\partial \varphi^*}{\partial r^*} \quad (10.28)$$

$$j = j_{+} - j_{-} + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E^*}{\partial t^*} \quad (10.29)$$

$$E^* = -\frac{\partial \varphi^*}{\partial r^*} \quad (10.30)$$

Граничные условия остаются в прежнем виде: на электродах значения потенциалов и токи, причем учитывается зависимость скорости ионообразования от напряженности поля на границе электрод-жидкость (т.е. $A^* = A^*(E)$)

На аноде:

$$\varphi^* = U \quad (10.31)$$

$$-D \frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial r^*} \pm n_{\pm}^* E^* = A_{\pm}^{a^*} - K_{\pm}^{a^*} \quad (10.32)$$

На катоде:

$$\varphi^* = 0 \quad (10.33)$$

$$-D \frac{\partial n_{\pm}^*}{\partial r^*} \pm n_{\pm}^* E^* = A_{\pm}^{k*} - K_{\pm}^{k*} \quad (10.34)$$

Начальным условием зададим нулевую концентрацию ионов обоих знаков:

$$n_{\pm}^*(r, 0) = 0 \quad (10.35)$$

Обезразмеривание системы уравнений.

Для численного решения сформулированной задачи систему уравнений и граничные условия удобно записать в безразмерном виде. В качестве независимых единиц также как и ранее, выберем следующие величины: U , l_0 , где l_0 – расстояние между электродами, тогда зависимые единицы будут выражены также как и в одномерной задаче:

Т.о. безразмерные переменные определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} r &= r^*/l_0, \\ \varphi &= \varphi^*/U, \\ n &= n^*/n_0 \\ D &= \frac{D^*}{D_0} = \frac{\varphi_0}{U} \quad \text{и т.д.} \end{aligned}$$

В итоге система уравнений (10.26-10.31) в безразмерном виде выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial n_+}{\partial t} - B \frac{\varphi_0}{U} \frac{\partial^2 n_+}{\partial r^2} - B \frac{\varphi_0}{U} \frac{\partial n_+}{\partial r} \frac{1}{r} + B \frac{\partial(n_+ E)}{\partial r} + B \frac{n_+ E}{r} = W - \alpha \cdot n_- n_+ \quad (10.36)$$

$$\frac{\partial n_-}{\partial t} - \frac{\varphi_0}{U} \frac{\partial^2 n_-}{\partial r^2} - \frac{\varphi_0}{U} \frac{\partial n_-}{\partial r} \frac{1}{r} - \frac{\partial(n_- E)}{\partial r} - \frac{n_- E}{r} = W - \alpha \cdot n_- n_+ \quad (10.37)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{1}{r} = n_- - n_+ \quad (10.38)$$

$$j_{\pm} = -\frac{\varphi_0}{U} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} \mp n_{\pm} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (10.38)$$

$$B = \frac{b_+}{b_-} \quad (10.39)$$

Граничные условия приобретают следующий вид:

На аноде:

$$\varphi = 1 \quad (10.40)$$

$$-\frac{\varphi_0}{U} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial r} \pm n_{\pm} E = A_{\pm}^a - K_{\pm}^a \quad (10.41)$$

На катоде:

$$\varphi = 0 \quad (10.42)$$

$$-\frac{\varphi_0}{U} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial r} \pm n_{\pm} E = A_{\pm}^k - K_{\pm}^k \quad (10.43)$$

Начальные условия:

$$n_{\pm}(r, 0) = 0 \quad (10.44)$$

Алгоритм численного решения задачи в полярной системе координат.

Для решения нестационарной задачи использовался алгоритм аналогичный алгоритму для одномерной задачи. Отличием от одномерной задачи являлось присутствие дополнительных членов в законе сохранения заряда и уравнении Пуассона. Критерием окончания счета являлся выход решения на стационар: $n_{2,l} E = f(x)$; $j = const/r$. Для аппроксимации производных по координате и времени использовались разностные схемы. Для записи граничных условий использовалась двухточечная схема. Используя эти разностные схемы, исследуемые нелинейные уравнения переходят в следующие неявные разностные уравнения:

$$\begin{aligned} & \frac{Y1_i^{j+1} - Y1_i^j}{\tau_{j+1}} - \frac{1}{\varphi_{\omega}} \frac{2}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y1_{i+1}^{j+1} - Y1_i^{j+1}}{h_{i+1}} - \frac{Y1_i^{j+1} - Y1_{i-1}^{j+1}}{h_i} \right) - \\ & - \frac{1}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y1_{i+1}^{j+1} E_{i+1}^{j+1} - Y1_i^{j+1} E_i^{j+1}}{h_{i+1}} h_i + \frac{Y1_i^{j+1} E_i^{j+1} - Y1_{i-1}^{j+1} E_{i-1}^{j+1}}{h_i} h_{i+1} \right) - \\ & - \frac{1}{R_i} \frac{1}{\varphi_{\omega}} \frac{1}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y1_{i+1}^{j+1} - Y1_i^{j+1}}{h_{i+1}} h_i + \frac{Y1_i^{j+1} - Y1_{i-1}^{j+1}}{h_i} h_{i+1} \right) - \\ & - \frac{Y1_i^{j+1} E_i^{j+1}}{R_i} = W^{j+1} - \alpha Y1_i^{j+1} Y2_i^{j+1} \end{aligned} \quad (10.45)$$

$$\begin{aligned} & \frac{Y2_{i+1}^{j+1} - Y2_i^j}{\tau_{j+1}} - \frac{1}{\varphi_\omega} \frac{2}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y2_{i+1}^{j+1} - Y2_i^{j+1}}{h_{i+1}} - \frac{Y2_i^{j+1} - Y2_{i-1}^{j+1}}{h_i} \right) + \\ & + \frac{1}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y2_{i+1}^{j+1} E_{i+1}^{j+1} - Y2_i^{j+1} E_i^{j+1}}{h_{i+1}} h_i + \frac{Y2_i^{j+1} E_i^{j+1} - Y2_{i-1}^{j+1} E_{i-1}^{j+1}}{h_i} h_{i+1} \right) - \end{aligned} \quad (10.46)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{R_i} \frac{1}{\varphi_\omega} \frac{1}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y2_{i+1}^{j+1} - Y2_i^{j+1}}{h_{i+1}} h_i + \frac{Y2_i^{j+1} - Y2_{i-1}^{j+1}}{h_i} h_{i+1} \right) + \\ & + \frac{Y2_i^{j+1} E_i^{j+1}}{R_i} = W^{j+1} - \alpha Y1_i^{j+1} Y2_i^{j+1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{2}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y3_{i+1}^{j+1} - Y3_i^{j+1}}{h_{i+1}} - \frac{Y3_i^{j+1} - Y3_{i-1}^{j+1}}{h_{i+1}} \right) + \\ & + \frac{1}{R_i} \frac{1}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{Y3_{i+1}^{j+1} - Y3_i^{j+1}}{h_{i+1}} h_i + \frac{Y3_i^{j+1} - Y3_{i-1}^{j+1}}{h_i} h_{i+1} \right) = Y1_i^{j+1} - Y2_i^{j+1} \end{aligned} \quad (10.47)$$

$$E_i^j = - \left(\frac{\partial Y3}{\partial x} \right)_i^j \quad (10.48)$$

Граничные условия:
При $r = R_{in}/l_0$ (Анод)

$$- \frac{1}{\varphi_\omega} \frac{Y1_2^{j+1} - Y1_1^{j+1}}{h_2} - Y1_1^{j+1} E_1^j = A_-^0 - K_-^0 Y1_1^{j+1} \quad (10.49)$$

$$- \frac{1}{\varphi_\omega} \frac{Y2_2^{j+1} - Y2_1^{j+1}}{h_2} + Y2_1^{j+1} E_1^j = A_+^0 - K_+^0 Y2_1^{j+1} \quad (10.50)$$

$$Y3_1^{j+1} = 1 \quad (10.51)$$

При $r = R_{out}/l_0$ (Катод)

$$- \frac{1}{\varphi_\omega} \frac{Y1_N^{j+1} - Y1_{N-1}^{j+1}}{h_N} - Y1_N^{j+1} E_N^j = A_-^1 - K_-^1 Y1_N^{j+1} \quad (10.52)$$

$$- \frac{1}{\varphi_\omega} \frac{Y2_N^{j+1} - Y2_{N-1}^{j+1}}{h_N} + Y2_N^{j+1} E_N^j = A_+^1 - K_+^1 Y2_N^{j+1} \quad (10.53)$$

$$Y_3^{j+1} = 0 \quad (10.54)$$

Где:

$Y_1 = n_-$ – концентрация отрицательных ионов

$Y_2 = n_+$ – концентрация положительных ионов

$Y_3 = \varphi$ – значение потенциала

$\varphi_\omega = U/\varphi_0$ – большой безразмерный коэффициент

$(R_{out} - R_{in})/l_0$ – безразмерное расстояние между электродами, равное единице.

Система разностных уравнений (10.45 – 10.48) представляет собой линейную алгебраическую систему. Для решения системы уравнений, также как и для системы (37)-(40) используется метод скалярной прогонки.

В полярной задаче используется неравномерная сетка. Шаг сетки уменьшается к краям. На Рис.10.2, 10.3 представлена расчетная сетка. Где H_i – размер i -го шага сетки по пространственной координате, i – номер узла, R_i – координата i -го узла. Сетка, также как и в плоской задаче, должна удовлетворять условию нормировки.

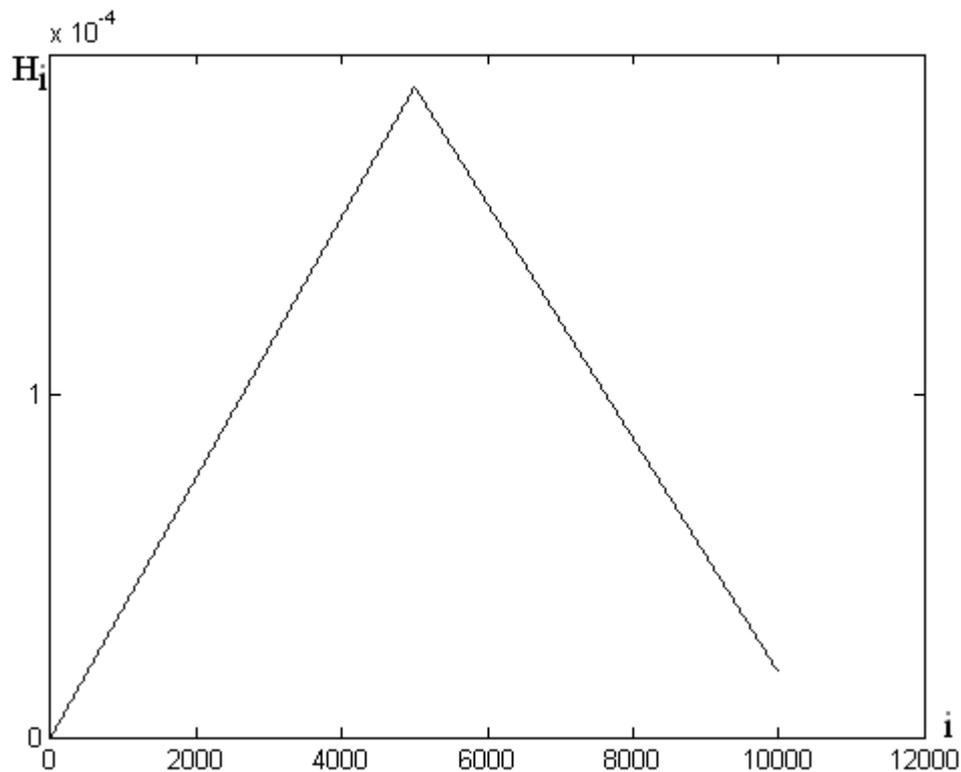


Рис.10.2 Шаг сетки.

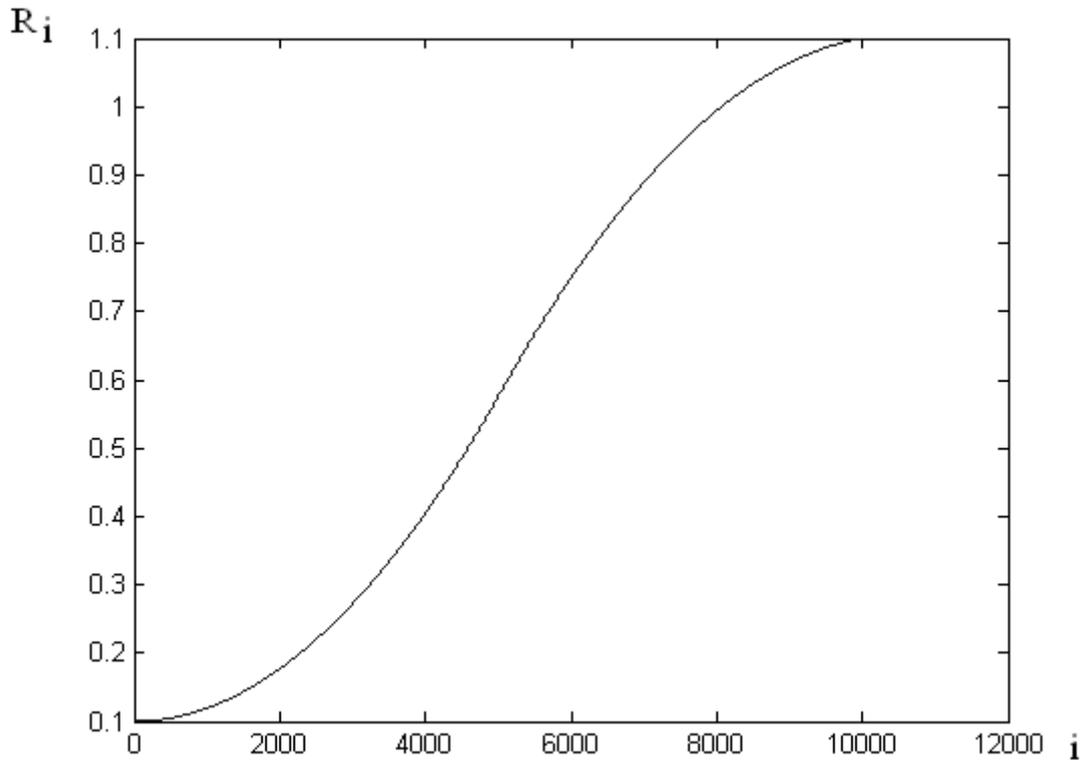


Рис.10.3 Координаты узлов для $R_{in} = 0.001$.

Для численного решения (10.16)-(10.22) использовался метод конечных разностей. Уравнения (10.16)-(10.22) аппроксимировались конечными разностями 2-го порядка по пространственной переменной и 1-го порядка по времени. Использовалась неявная конечно-разностная схема. Для линеаризации использовалось приближение, по которому на каждой следующей итерации значения концентраций отличаются несущественно.

11. Разностная схема

Перепишем уравнения (10.16)-(10.22) для одномерного случая в разностном виде, аппроксимируя дифференциальные операторы следующим образом:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_i^{j+1} = \frac{1}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{f_{i+1}^{j+1} - f_i^{j+1}}{h_{i+1}} h_i + \frac{f_i^{j+1} - f_{i-1}^{j+1}}{h_i} h_{i+1} \right) \quad (11.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_i^{j+1} = \frac{2}{h_i + h_{i+1}} \left(\frac{f_{i+1}^{j+1} - f_i^{j+1}}{h_{i+1}} - \frac{f_i^{j+1} - f_{i-1}^{j+1}}{h_i} \right) \quad (11.2)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_i^{j+1} = \frac{f_i^{j+1} - f_i^j}{\tau_{j+1}} \quad (11.3)$$

Верхний индекс – номер временного слоя, нижний индекс – номер узла. Пользуясь (11.1)-(11.2) для одномерной задачи имеем:

$$\begin{aligned} & Z \frac{n_{i_{k+1}}^{j+1} - n_{i_{k+1}}^j}{\tau_{j+1}} + \\ & + \frac{BZ}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{n_{i_{k+1}}^{j+1} \mathcal{E}_{k+1}^{j+1} - n_{i_k}^{j+1} \mathcal{E}_k^{j+1}}{h_i} h_{i-1} + \right. \\ & \left. + \frac{n_{i_k}^{j+1} \mathcal{E}_{k+1}^{j+1} - n_{i_{k-1}}^{j+1} \mathcal{E}_{k-1}^{j+1}}{h_{i-1}} h_i \right) \\ & + \frac{2CZ}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{n_{i_{k+1}}^{j+1} \mathcal{E}_{k+1}^{j+1} - n_{i_k}^{j+1} \mathcal{E}_k^{j+1}}{h_i} - \right. \\ & \left. - \frac{n_{i_k}^{j+1} \mathcal{E}_{k+1}^{j+1} - n_{i_{k-1}}^{j+1} \mathcal{E}_{k-1}^{j+1}}{h_{i-1}} \right) = \end{aligned} \quad (11.4)$$

$$\begin{aligned} & = W_{i,l}^{j+1} - \sum_{i,l} \left(1 + \frac{1}{B} \right) n_{i_k}^{j+1} n_{l_k}^{j+1} \\ & \sum Z'_i n_{i_k}^{j+1} = \frac{1}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{\varphi_{i_{k+1}}^{j+1} - \varphi_{i_k}^{j+1}}{h_i} - \frac{\varphi_{i_k}^{j+1} - \varphi_{i_{k-1}}^{j+1}}{h_{i-1}} \right) \end{aligned} \quad (11.5)$$

$$\mathcal{E}_i^{j+1} = -\frac{1}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{\varphi_{i_{k+1}}^{j+1} - \varphi_{i_k}^{j+1}}{h_i} h_{i-1} + \frac{\varphi_{i_k}^{j+1} - \varphi_{i_{k-1}}^{j+1}}{h_{i-1}} h_i \right) \quad (11.6)$$

И граничные условия (10.20)-(10.23) преобразуются к виду:

$$-CZ_i \left(\frac{n_{i_2}^{j+1} - n_{i_1}^{j+1}}{h_1} \right) \pm Z_i n_{i_1}^{j+1} \mathcal{E}_1^{j+1} = B(A\delta_i(E) - Ad_i n_1^{j+1}) \quad (11.7)$$

$$-CZ_i \left(\frac{n_{i_{N+1}}^{j+1} - n_{i_N}^{j+1}}{h_N} \right) \pm Z_i n_{i_{N+1}}^{j+1} \mathcal{E}_{N+1}^{j+1} = B(K\delta_i(E) - Kd_i n_{N+1}^{j+1}) \quad (11.8)$$

$$\begin{cases} \varphi_1(0) = \varphi_{\text{я}} \\ \varphi_{N+1}(1) = \varphi_{\text{к}} \end{cases} \quad (11.9)$$

В уравнениях (11.7)-(11.9) N – число элементов.

Погрешность схемы

Разностные уравнения (11.1)-(11.3) аппроксимируют дифференциальные операторы уравнений (10.17)-(10.19) с погрешностью $O(\tau + h^2)$. А дифференциальные операторы в граничных условиях (10.20)-(10.23) аппроксимируются $O(\tau + h)$.

Линеаризация схемы

Система уравнений (11.4)-(11.9) является нелинейной на каждом временном слое $j+1$ за счет нелинейного слагаемого

$\sum_{i,l} \left(1 + \frac{1}{B}\right) n^{j+1}_{i_k} n^{j+1}_{l_k}$ в уравнении (11.4). Если решается задача

при отсутствии рекомбинации, то система на каждом временном слое линейна. Когда есть рекомбинация уравнении (2.4) необходимо модифицировать. Для этого преобразуем слагаемое

$\sum_{i,l} \left(1 + \frac{1}{B}\right) n^{j+1}_{i_k} n^{j+1}_{l_k}$ к виду $\sum_{i,l} \left(1 + \frac{1}{B}\right) n^{j+1}_{i_k} n^j_{l_k}$. Теперь

линеаризованная схема решается с помощью метода матричной прогонки [2, §9]. Смысл приближения сделанного при линеаризации схемы состоит в следующем: считается что значения на $j+1$ и j временном слое отличаются слабо, и значения концентраций через промежуток времени τ_i , практически не изменяется. Линеаризация накладывает ограничение на временную сетку, т.к. при очень редкой сетке (большой шаг по времени) концентрация будет (из физических соображений) существенно меняться и линеаризацией нельзя будет пользоваться. Качественные соображения, накладывающие ограничение на шаг по времени сверху можно получить, сравнивая размерный шаг по времени с t_0 (см. (1.21)): $\tau N/t_0 \ll 1$ – если выполнено это условие, то возмущение концентраций за одну итерацию не успеет пройти от одного узла до другого.

Метод решения линеаризованной разностной схемы

После линеаризации получаем:

$$\begin{aligned}
& Z \frac{n^{j+1}_{i_{k+1}} - n^j_{i_{k+1}}}{\tau_{j+1}} + \\
& + \frac{BZ}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{n^{j+1}_{i_{k+1}} \mathcal{E}^{j+1}_{k+1} - n^{j+1}_{i_k} \mathcal{E}^{j+1}_k}{h_i} h_{i-1} + \right. \\
& \left. + \frac{n^{j+1}_{i_k} \mathcal{E}^{j+1}_{k+1} - n^{j+1}_{i_{k-1}} \mathcal{E}^{j+1}_{k-1}}{h_{i-1}} h_i \right) \\
& + \frac{2CZ}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{n^{j+1}_{i_{k+1}} \mathcal{E}^{j+1}_{k+1} - n^{j+1}_{i_k} \mathcal{E}^{j+1}_k}{h_i} - \right. \\
& \left. - \frac{n^{j+1}_{i_k} \mathcal{E}^{j+1}_{k+1} - n^{j+1}_{i_{k-1}} \mathcal{E}^{j+1}_{k-1}}{h_{i-1}} \right) =
\end{aligned} \tag{11.10}$$

$$\begin{aligned}
& = W^{j+1}_{i,l} - \sum_{i,l} \left(1 + \frac{1}{B} \right) n^{j+1}_{i_k} n^j_{l_k} \\
& \sum Z'_i n^{j+1}_{i_k} = \frac{1}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{\varphi^{j+1}_{i_{k+1}} - \varphi^{j+1}_{i_k}}{h_i} - \frac{\varphi^{j+1}_{i_k} - \varphi^{j+1}_{i_{k-1}}}{h_{i-1}} \right)
\end{aligned} \tag{11.11}$$

$$\mathcal{E}^{j+1}_i = - \frac{1}{h_i + h_{i-1}} \left(\frac{\varphi^{j+1}_{i_{k+1}} - \varphi^{j+1}_{i_k}}{h_i} h_{i-1} + \frac{\varphi^{j+1}_{i_k} - \varphi^{j+1}_{i_{k-1}}}{h_{i-1}} h_i \right) \tag{11.12}$$

$$-CZ_i \left(\frac{n^{j+1}_{i_2} - n^{j+1}_{i_1}}{h_1} \right) \pm Z_i n^{j+1}_{i_1} \mathcal{E}_1^{j+1} = B(Ab_i(E) - Ad_i n^{j+1}_1) \tag{11.13}$$

$$-CZ_i \left(\frac{n^{j+1}_{i_{N+1}} - n^{j+1}_{i_N}}{h_N} \right) \pm Z_i n^{j+1}_{i_{N+1}} \mathcal{E}_{N+1}^{j+1} = B(Kb_i(E) - Kd_i n^{j+1}_{N+1}) \tag{11.14}$$

$$\begin{cases} \varphi_1(0) = \varphi_A \\ \varphi_{N+1}(1) = \varphi_K \end{cases} \tag{11.15}$$

Уравнения (2.10)-(2.15) решаются ММП (методом матричной прогонки) по формулам правой прогонки [2, §9]. При решении, последовательно, с помощью ММП, находятся значения концентраций каждого сорта иона на j+1 слое, используя значения на j-м слое. Аналогичным образом вычисляется потенциал в МЭП.

Программа реализована в среде Matlab[28]. Matlab удобен для подобных расчетов, т.к. обладает большим инструментарием для анализа и обработки полученных результатов. Организация программы модульная. В разные подпрограммы вынесены функции инициализации параметров задачи, построения сетки, решатель, контроль сходимости, визуализация.

Упрощенная блок-схема алгоритма, приведена на рисунке 11.1. Начинается программа с выполнения четырех служебных подфункций, проводящих вспомогательные вычисления: очистка рабочей области от других переменных, чтение и инициализация переменных, обезразмеривание параметров задачи. Далее начинаются непосредственные вычисления: задание начальных значений, итерации по времени, проверка сходимости в каждой итерации. Внутри каждой итерации вычисляются концентрации и потенциалы, являющиеся искомыми функциями уравнений (2.10)-(2.15). Полный код программы приведен в приложении. Текст программы очень подробно комментирован.

Программа включает в себя подпрограммы:

- 1) *main.m* – главная подпрограмма, запускающая все остальные
- 2) *params.m* – параметры задачи и решателя
- 3) *nondim.m* – приведение величин к безразмерным значениям, вычисление дополнительных переменных
- 4) *mesh.m* – генерация сетки.
- 5) *matsd.m* – реализация метода матричной прогонки.
- 6) *conv.m* – вычисление сходимости между векторами.
- 7) *todim.m* – приведение результатов вычислений к размерному виду.

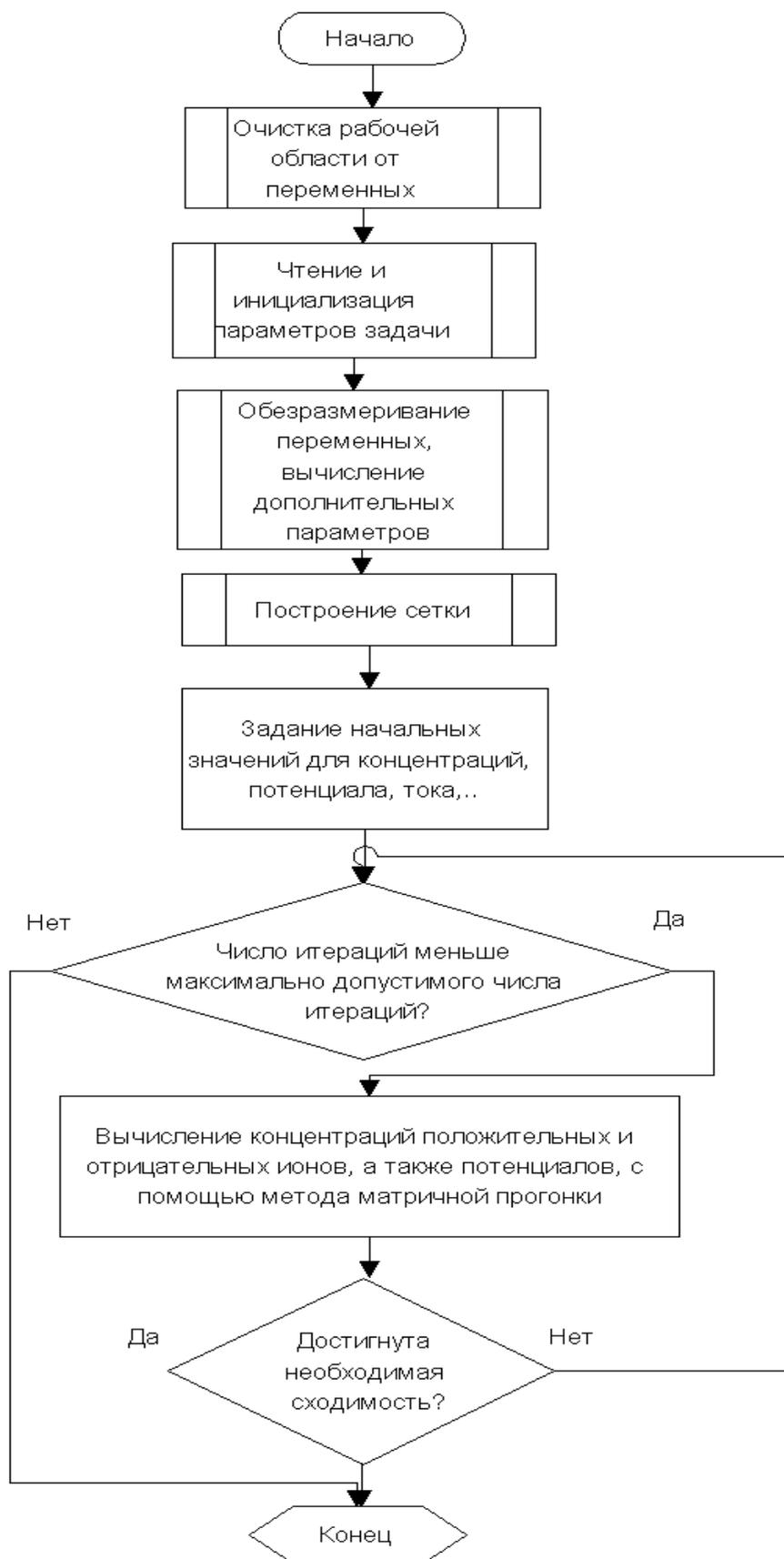


Рис.11.1

Параметры программы

Все параметры программы можно разделить на 3 группы: свойства среды, геометрия задачи, параметры решения.

Переменная	Описание	Размерность	Значение по умолчанию
<i>T</i>	Температура	К	300
<i>epsilon</i>	Диэлектрическая проницаемость	безразмерный	4.4
<i>mobility_plus1</i>	Подвижность быстрых (медленных) положительных ионов	м ² /(В·с)	7.74E-10
<i>mobility_plus2</i>	Подвижность положительных ионов, 2-го сорта	м ² /(В·с)	7.74E-10
<i>mobility_minus2</i>	Подвижность отрицательных ионов	м ² /(В·с)	7.74E-10
<i>charge_plus1</i>	Валентность быстрых(медленных) положительных ионов	безразмерный	1
<i>charge_plus2</i>	Валентность положительных ионов 2-го сорта	безразмерный	1
<i>charge_minus</i>	заряд отрицательных ионов	безразмерный	1
<i>sigma</i>	Низковольтная проводимость	С	1.76E-13
<i>alfa</i>	Коэффициент рекомбинации включен/выключен	1/0	0
<i>w</i>	Коэффициент диссоциации	Кул/с	1.8846e+013
<i>Ab_p1</i>	Коэффициент рождения на аноде положительных ионов 1-го сорта	безразмерный	1
<i>Ab_p2</i>	-//- 2-го сорта	безразмерный	1
<i>Ab_m</i>	-//- отрицательных	безразмерный	0
<i>Ad_p1</i>	Коэффициент гибели на аноде положительных ионов 1-го сорта	безразмерный	0
<i>Ad_p2</i>	-//- 2-го сорта	безразмерный	0
<i>Ad_m</i>	-//- отрицательных	безразмерный	1

<i>Kb_p1</i>	Коэффициент рождения на катоде положительных ионов 1-го сорта	безразмерный	0
<i>Kb_p2</i>	-//- 2-го сорта	безразмерный	1
<i>Kb_m</i>	-//- отрицательных	безразмерный	0
<i>Kd_p1</i>	Коэффициент гибели на катоде положительных ионов 1-го сорта	безразмерный	1
<i>Kd_p2</i>	-//- 2-го сорта	безразмерный	1
<i>Kd_m</i>	-//- отрицательных	безразмерный	0
<i>pot_and</i>	Потенциал на аноде	В	1000
<i>pot_kat</i>	-//- на катоде	В	0
<i>eldist</i>	межэлектродное расстояние	м	1E-2
<i>num_of_el</i>	Число элементов	—	1000
<i>interval</i>	Шаг по времени	с	0
<i>time_conv</i>	Достаточная сходимость по току	%	1E-2
<i>max_time_iter</i>	Максимальное число временных итераций	—	600
<i>cbornfunc</i>	Коэффициент рождения зависит от поля	1/0	0
<i>cdissfunc</i>	Коэффициент диссоциации зависит от поля	1/0	0
<i>ternarsys</i>	Решается тернарная система	1/0	0

Коэффициенты рождения и диссоциации могут задаваться по-разному, в зависимости от значений флагов *cbornfunc*, *cdissfunc*. Если значения флагов равны 1, то задаются амплитудные значения.

Программа ВРНР для моделирования слабопроводящих сред представляет собой набор подпрограмм Matlab снабженных интерфейсом. Программа тестировалась с MATLAB 7.0.1.24704 (R14) Service Pack 1, работоспособность в других версиях MATLAB не проверялась.

Программа представляет собой набор подпрограмм Matlab помещенных в директорию ВРНР. Для запуска программы необходимо 1) запустить MATLAB 2) перейти в директорию с набором подпрограмм (например, т.о. *cd /path/to/bpnp*) и набрать в Command Windows Matlab команду *wrapper*, которая запустит интуитивно понятный интерфейс.

Интерфейс программы

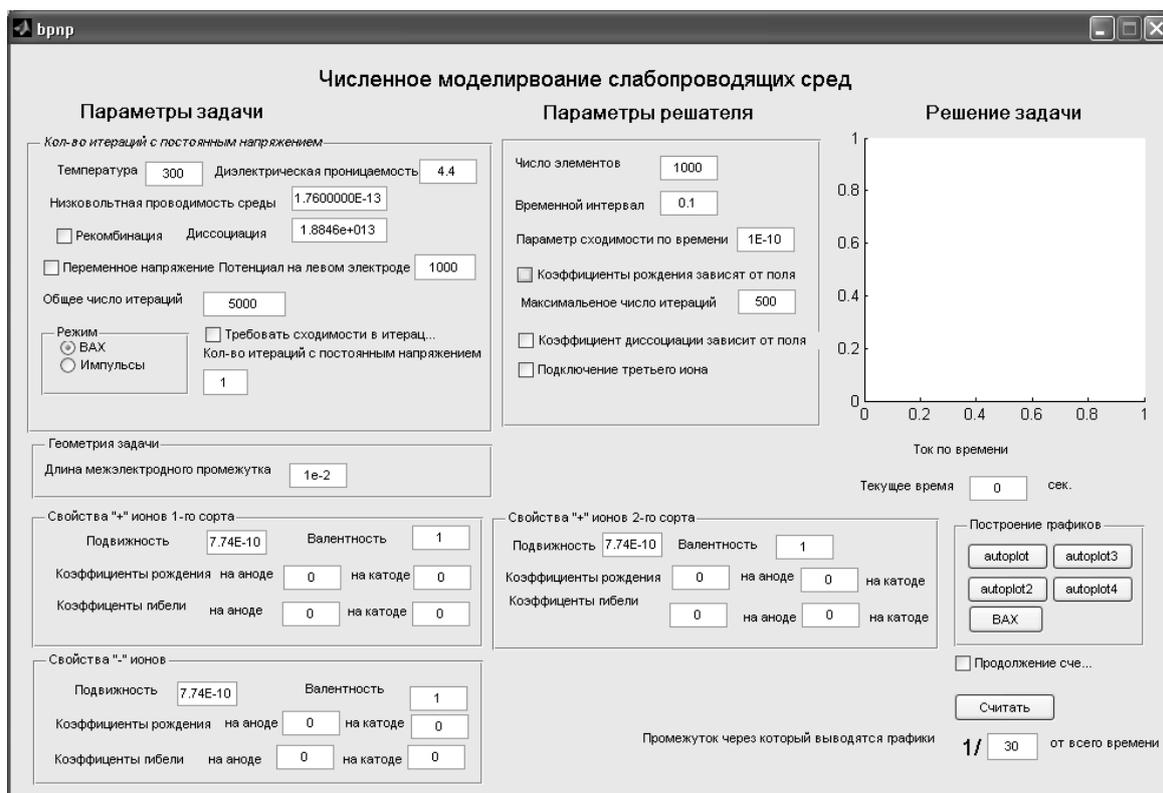


Рис.11.2

Интерфейс программы разделен на 3 части (колонки):

- Параметры задачи (препроцессор)
- Параметры решателя
- Решение задачи (постпроцессор)

Параметры задачи

В параметрах задачи задаются характеристики слабопроводящей жидкости (значения в системе единиц СИ). Задаются следующие параметры среды:

- *Температура* (явно не фигурирует в полной системе ЭГД, используется для вычисления коэффициента диффузии по формуле Энштейна) [300]¹

- *Диэлектрическая проницаемость* [4.4]

- *Низковольтная проводимость среды* [1.76E-13]

- *Рекомбинация* (значение вычисляется по формуле Ланжевена) [выкл]

¹ В скобках [] указывается значение по умолчанию.

- *Переменное напряжение* (включение возможности изменения напряжения) [выкл]
- *Потенциал на левом электроде* (если отключ. переменное напряжение – задается разность потенциалов между электродами, в случае вкл. опции «переменное напряжение» задается функция изменения напряжения с переменной t , например $1000+1000*\cos(2*3.14*t/50)$) [1000]
- *Общее число итераций* (максимальное число итераций в режиме изменения напряжения, определяется как произведение кол-ва итераций при заданном напряжении на кол-во шагов по изменению напряжения) [5000]
- *Режим* (в случае режима ВАХ программа продолжает счет при данном напряжении пока система не выйдет на стационар или не превысит лимит итераций) [ВАХ]
- *Требовать сходимости в итерациях* (если при решении задачи при некотором напряжении решение не вышло на стационар, то при включенной опции решение задачи прекратится, в противном случае, решение будет продолжаться пока не будет превышен лимит итераций, а далее перейдет к следующему значению напряжения) [выкл]
- *Количество итераций с переменным напряжением* (число итераций в импульсном режиме перед приложением следующего значения напряжения) [1]

Далее задается геометрия задачи. Т.к. решается одномерная задача, то в единственным геометрическим параметром является длин электролитической ячейки.

- *Длина межэлектродного промежутка* [1e-2]

Теперь задаются параметры ионов жидкости (1 или 3 сорта). Для примера рассмотрим задание параметров для положительных ионов первого сорта:

- *Подвижность* [7.74E-10]
- *Валентность* [1]
- *Коэффициенты рождения на аноде* [0], *катоде* [0]
- *Коэффициенты гибели на аноде* [0], *катоде* [0]

Параметры решателя²

² Разностная схема чувствительная к параметрам решателя. Поэтому для некоторых параметров может нарушаться устойчивость схемы. При этом решение сойдется, однако оно будет нефизичным, т.к. внутри алгоритма существуют 3(4) разностные схемы, и при одной неустойчивой схеме, решение может сойтись. Было замечено, что для определенных конфигураций в симметричной задаче может получаться асимметричное решение, которое как раз связано с устойчивостью схем. Контролировать устойчивость схемы можно по структуре векторов ST {номер итерации} [устойчивость_для_концентраций_положительных_устойчивость_для_концентраций_отрицательных_устойчивость_потенциала]

В качестве параметров решателя задаются следующие величины:

- Число элементов (суммарное кол-во элементов, размер и форма элементов задается в подпрограмме mesh.m) [1000]
- Временной интервал (шаг по времени в итерациях) [0,1]
- Параметр сходимости во времени (задается в %, при различии решений менее заданного процента, решение считается вышедшим на стационар) [0,01]
- Коэффициенты рождения зависят от поля [выкл]
- Коэффициент диссоциации зависит от поля (значение вычисляется по формуле Онзагера) [выкл]
- Подключение третьего иона (при включении опции решаются уравнения для трех ионов) [выкл]
- Функция размера элемента у анода [$\exp(0,1 \cdot n)$]
- Функция размера элемента у катода [$\exp(0,1 \cdot n)$]
- Неравномерная сетка у анода в % [10]
- Неравномерная сетка у катода в % [10]

Средства визуализации

При решении задачи отображается график зависимости тока от времени. Ниже отображается конечное время решения.

Для построения результатов решения используется набор кнопок:

- *autoplot 4* графика (см. рис.11.3) (концентрация положительных ионов 1-го сорта, объемный заряд в МЭП, электрическое поле и ток от времени)
- *autoplot2* 4 графика для тернарных задач (концентрации положительных ионов 1-го и 2-го сортов, зависимость концентраций от времени в середине МЭП)
- *autoplot3* 4 графика (концентрации от времени в середине МЭП для 3х сортов ионов)
- *autoplot4* 4 графика (профили концентрации и концентрации во времени для 2х сортов ионов бинарной задачи)
- ВАХ 1 график вольт-амперная характеристика для режима с переменным напряжением

На графиках, начальное и конечное распределения строятся «жирной» линией. Начальное распределение – зеленая, конечное – красная. При выводе графиков можно задавать временной интервал между выводом распределений (концентраций, объемного заряда, поля) с помощью параметра «промежуток через который выводятся графики». Значение временного интервала между выводом распределений задаются в относительных единицах. Если задается значение 1/10 – это означает, что каждое 10-е распределение будет отображаться на графике.

Параметр продолжения счета используется для возобновления решения задачи с загрузкой результатов предыдущего расчета.

Некоторые возможности программы не вынесены в интерфейс, а именно:

- модификация сетки доступна в подпрограмме `mesh.m`
 - функция `plotstrbytime(st,x,h,ti)` – вывод графиков изменения величин от времени в произвольной точке МЭП
 - `plotstrucdif(st1,st2,x,ti,kN)` – вывод разности структур одинаковой размерности
 - `animate2struc(ST1,ST2,x,ti,interval)` – создание видео роликов на основе структур
 -

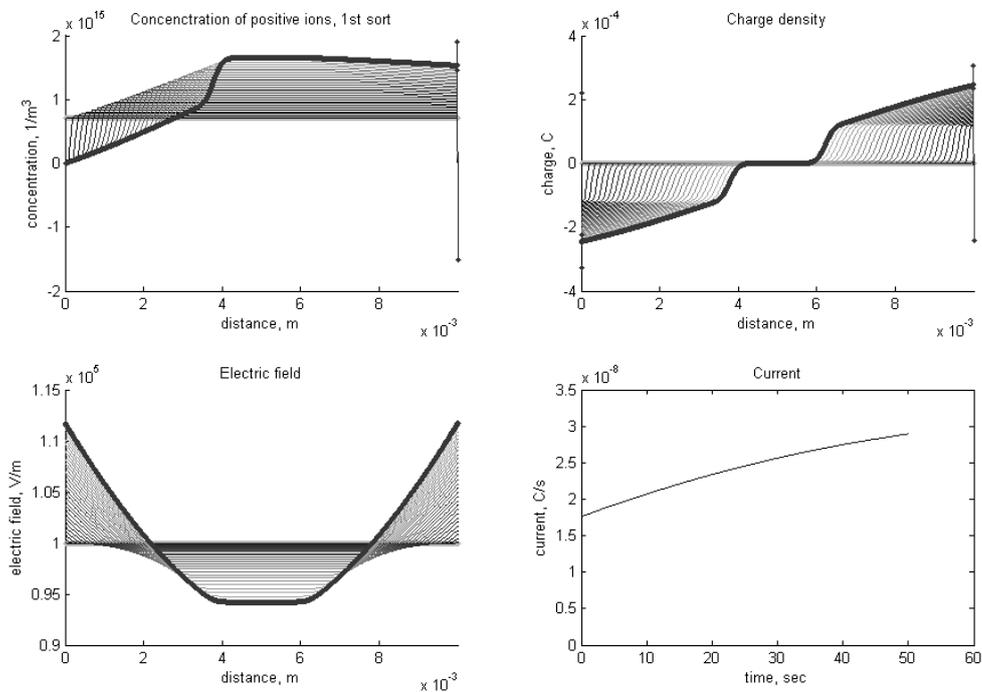


Рис.11.3

Выходные результаты программы записываются многомерные массивы (т.н. структуры Matlab). Первый индекс отождествляется с номером итерации (и, соответственно, с шагом по времени), второй индекс - номер узла в котором вычисляется значение величины. Для анализа полученных результатов можно использовать подпрограммы и функции, которые адаптированы для работы со структурами:

`plotstruc(ST,x,ti)`

Функция строит графики $ST\{i\}(x)$, где i меняется от 1 до TI (последняя временная итерация) с шагом ti . При этом яркость каждого графика линейно зависит от i . Чем больше i , тем ярче график. Последний график $ST\{TI\}$ строится жирной линией, и может обозначать стационар.

`plotstrbytime(ST,x,h,ti)`

Функция строит график значений величины $ST\{i\}$ в безразмерной координате x (меняется от 0 до 1). Т.о. можно выводить ток, а также наблюдать за профилями концентраций.

1) *autoplot*, *autoplot2*, *autoplot3*, *autoplot4*

Функции, строящие все необходимые графики в размерном виде.

autoplot – строит графики концентраций положительных ионов, объемного заряда, электрического поля и тока.

autoplot2 – анализ волн концентраций положительных ионов.

autoplot3 – профили волн концентраций и ток.

autoplot4 – профили концентраций положительных ионов 1-го сорта и отрицательных ионов.

Средства визуализации

Решение задачи

В процессе решения отображается график зависимости тока от времени. В нижней части отображается конечное время решения. Для построения результатов решения используется набор кнопок:

- *autoplot4* 4 графика (см. Рис. 11.3) (концентрация положительных ионов 1-го сорта, объемный заряд в МЭП, электрическое поле и ток от времени)
- *autoplot2* 4 графика для тернарных задач (концентрации положительных ионов 1-го и 2-го сортов, зависимость концентраций от времени в середине МЭП)
- *autoplot3* 4 графика (концентрации от времени в середине МЭП для 3х сортов ионов)
- *autoplot4* 4 графика (профили концентрации и концентрации во времени для 2х сортов ионов бинарной задачи)
- ВАХ 1 график вольтамперная характеристика для режима с переменным напряжением

На рис.54 приведено типовое окно вывода результатов решения.

На графиках, начальное и конечное распределения строятся «жирной» линией. Начальное распределение – зеленая, конечное – красная. При

выводе графиков можно задавать временной интервал между выводом распределений (концентраций, объемного заряда, поля) с помощью параметра «промежуток через который выводятся графики». Значение временного интервала между выводом распределений задаются в относительных единицах. Если задается значение 1/10 – это означает, что каждое 10-е распределение будет отображаться на графике.

Параметр продолжения счета используется для возобновления решения задачи с загрузкой результатов предыдущего расчета.

Дополнительные возможности

Некоторые возможности программы не вынесены в интерфейс, а именно:

- модификация сетки доступна в подпрограмме *mesh.m*
- функция *plotstrbytime(st,x,h,ti)* – вывод графиков изменения величин от времени в произвольной точке МЭП
- *plotstrucdif(st1,st2,x,ti,kN)* – вывод разности структур одинаковой размерности
- *animate2struc(ST1,ST2,x,ti,interval)* – создание видео роликов на основе структур

Выходные результаты программы записываются многомерные массивы (т.н. структуры Matlab). Первый индекс отождествляется с номером итерации (и, соответственно, с шагом по времени), второй индекс - номер узла в котором вычисляется значение величины. Для анализа полученных результатов можно использовать подпрограммы и функции, которые адаптированы для работы со структурами:

plotstruc(ST,x,ti)

Функция строит графики $ST\{i\}(x)$, где i меняется от 1 до TI (последняя временная итерация) с шагом ti . При этом яркость каждого графика линейно зависит от i . Чем больше i , тем ярче график. Последний график $ST\{TI\}$ строится жирной линией, и может обозначать стационар.

plotstrbytime(ST,x,h,ti)

Функция строит график значений величины $ST\{i\}$ в безразмерной координате x (меняется от 0 до 1). Т.о. можно выводить ток, а также наблюдать за профилями концентраций.

1) *autoplot, autoplot2, autoplot3, autoplot4*

Функции, строящие все необходимые графики в размерном виде.

autoplot – строит графики концентраций положительных ионов, объемного заряда, электрического поля и тока.

autoplot2 – анализ волн концентраций положительных ионов.

autoplot3 – профили волн концентраций и ток.

autoplot4 – профили концентраций положительных ионов 1-го сорта и отрицательных ионов.

12. Результаты расчетов в плоском одномерном случае и их анализ

Результаты, представленные ниже, получены для электрофизических параметров, соответствующих широко распространенной электроизолирующей жидкости - касторовому маслу при внешнем напряжении 1 кВ. Используется система единиц СИ.

EP	=	4.4	[EP] = ед.
U	=	1000	[U] = В
AL	=	0.01	[AL] = м
B	=	7.74E-10	[B] = м ² В ⁻¹ с ⁻¹
B2	=	7.74E-10	[B2] = м ² В ⁻¹ с ⁻¹
SIGMA	=	1.76E-13	[SIGMA] = Ом ⁻¹ м ⁻¹

Рассмотрим симметричные системы. Далее представлены результаты решения задач с одинаковыми коэффициентами рождения и гибели равными единице. Рассмотрим влияние рекомбинации и диссоциации, а также рассмотрим влияние сложного граничного условия, когда значения коэффициента рождения зависит от напряженности поля. Задачи являются симметричными относительно ионов разных знаков, поэтому распределение концентраций ионов представлено только для одного иона, отрицательного знака.

- 1) Для анализа динамики установления процесса результаты выводятся через каждые 10 шагов по времени.
- 2) Распределение в стационаре обозначается стрелкой (-----►).
- 3) Плотность тока является функцией, зависящей только от времени ($j = j(t)$), пространственное распределение плотности тока постоянно по промежутку между электродами в каждый момент времени. Это использовалось в качестве критерия точности решения.
- 4) Напряженность поля и концентрации ионов на графиках представлены в безразмерных величинах, для получения значения в системе СИ поле надо умножить на $E_0=100000$, а концентрацию на

$n_0 = 3.9 \cdot 10^{-4}$. Чтобы получить из безразмерного времени - время в секундах необходимо его умножить на $t_0 = \frac{l_0^2}{bU}$ (для $U = 1000$ В, $l_0 = 0.01$ м, $b = 7.74 \cdot 10^{-10}$: $t_0 = 129$ с, единицы измерения коэффициента рождения и гибели равны соответственно:
 $A_0 = \frac{n_0 b U}{X_0} K_0 = \frac{b U}{X_0}$

5) Каждой точке на графике $J(t)$ соответствует одна кривая на графике распределения концентрации отрицательных ионов, плотности объемного заряда и напряженности электрического поля (\longleftrightarrow).

6) Основной вклад в j_{\pm}^* дает только миграционная составляющая тока, диффузионная составляющая существенна только вблизи электродов.

Случай 1)

Рекомбинации нет. Диссоциации нет. Коэффициент рождения не зависит от напряженности поля $A = A_0$.

В типовом блоке рисунков приведены последовательные во времени стадии распространения концентрации отрицательных ионов, плотности заряда, напряженности поля и зависимость тока от времени. Видно, что фронт ионов распространяется от каждого электрода в жидкость. Концентрация практически не изменяется по мере распространения фронта ввиду отсутствия рекомбинации с противоионами и зависимости скорости рождения от приэлектродной напряженности поля. По мере распространения фронтов напряженность поля у каждого из электродов уменьшается и этот процесс завершается формированием практически параболического профиля напряженности поля, что соответствует практически линейному распределению избыточного заряда в промежуточном режиме, соответствующем встрече идущих навстречу противоположно заряженных фронтов. Далее, по мере взаимопроникновения фронтов, концентрации отрицательных и положительных ионов балансируются, а их разность уменьшается, приближаясь к нулю в установившемся режиме. При этом распределение напряженности поля становится однородным. Время полного установления процесса определяется скоростью продвижения фронтов ионов и равно $\tau_x = t_0$, А-С характеристика линейна.

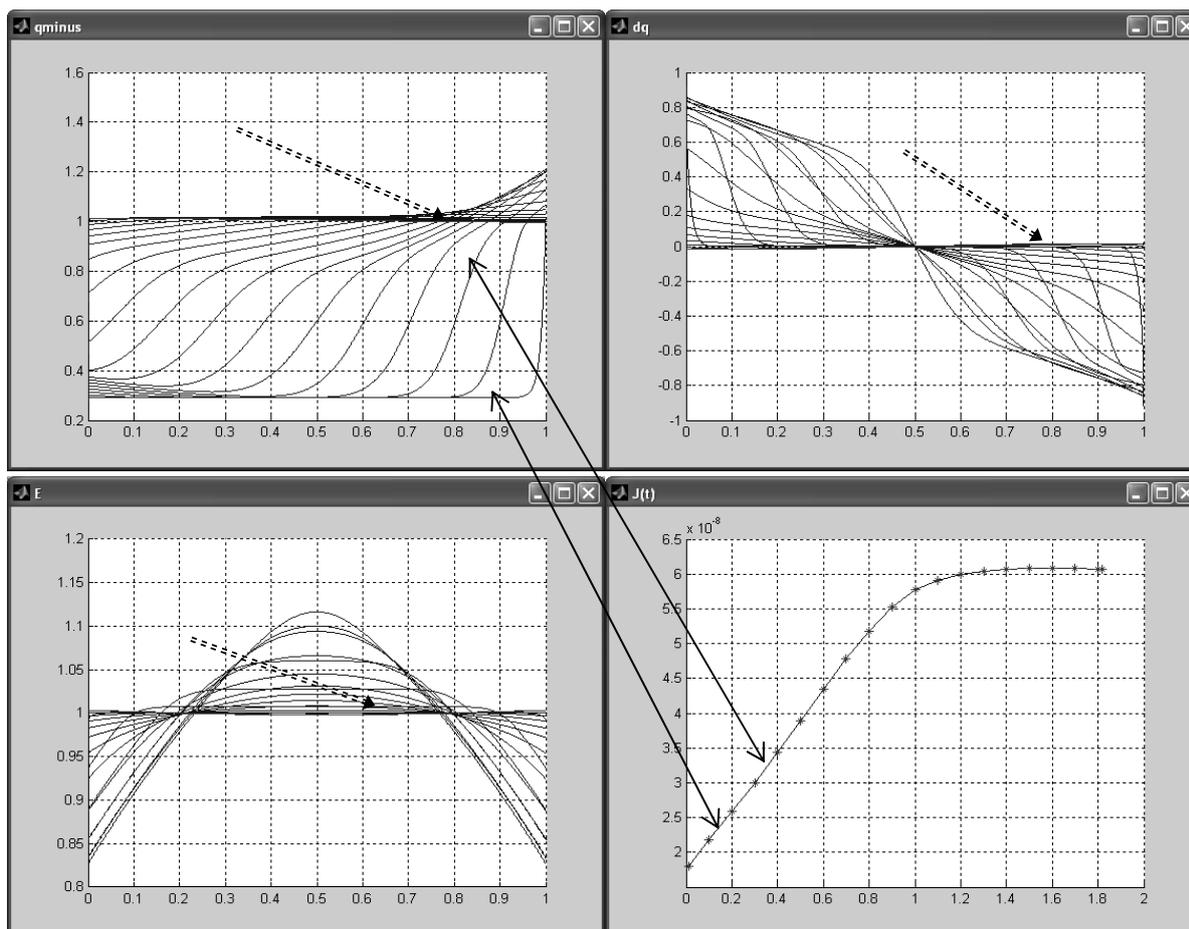


Рис.12.1

- Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов*
- Вверху справа: распределение объемного заряда.*
- Внизу слева: распределение электрического поля*
- Внизу справа: A-C характеристика (график зависимости*

2) Рассматривается роль рекомбинации.

Рекомбинация включена, диссоциации нет. Коэффициент рождения не зависит от напряженности поля $A = A_0$.

Распределения аналогичны предыдущим, однако вследствие рекомбинационных процессов наблюдается существенный спад концентрации по мере продвижения фронтов ионов. Это приводит к появлению существенного объемного заряда в установившемся режиме, распределенному по линейному закону и параболическому распределению напряженности поля со значительными изменениями приэлектродной напряженности. На A-C характеристике возникает небольшой горб в зависимости тока от времени и значение тока в стационаре уменьшено по сравнению с предыдущим случаем, из-за рекомбинации ионов. Также как и

в предыдущем случае заметна фоновая концентрация ионов, помеченная стрелкой (→).

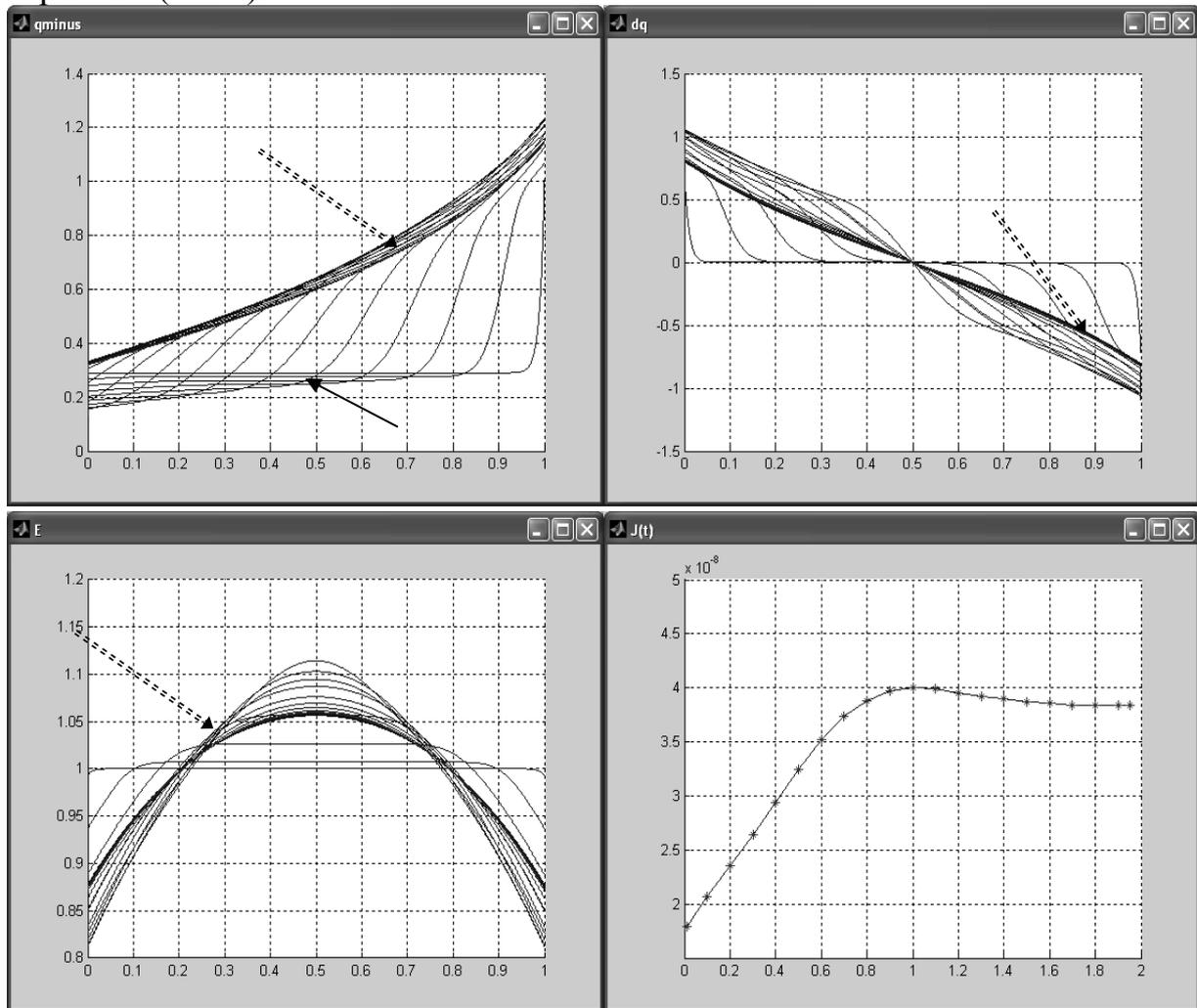


Рис.12.2

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов*
 Вверху справа: *распределение объемного заряда.*
 Внизу слева: *распределение электрического поля*
 Внизу справа: *A-C характеристика.*

3) Рассматривается влияние на процессы зависимости рождения ионов от приэлектродной напряженности поля. Рекомбинация есть, диссоциации нет, коэффициент рождения зависит от напряженности поля по закону:

$$A = A_0 e^{\sqrt{\beta E}}, \quad \beta = \frac{2 e^{\frac{3}{2}}}{kT \sqrt{\epsilon \epsilon_0}} \quad (12.1)$$

Наблюдается существенное повышение концентрации коионов вблизи каждого электрода в соответствии с приведенной зависимостью и более сильный спад концентрации ионов (по сравнению с предыдущим случаем) по мере продвижения фронта в жидкость. Это естественно, т.к. рекомбинация пропорциональна произведению концентраций противоположно заряженных ионов и с повышением последней, квадратично возрастает. В-С характеристика нелинейная. Процесс роста тока происходит несколько быстрее, примерно за половину времени пересечения ионами межэлектродного промежутка, т.е. за время встречи противоположно заряженных фронтов, затем наблюдается небольшой спад тока, по-видимому за счет понижения приэлектродной напряженности поля. Величина возникающего объемного заряда выше, у каждого из электродов скапливается заряд одноименного знака, в результирующее поле у каждого из электродов значительно понижается, т.е. нелинейность усиливается.

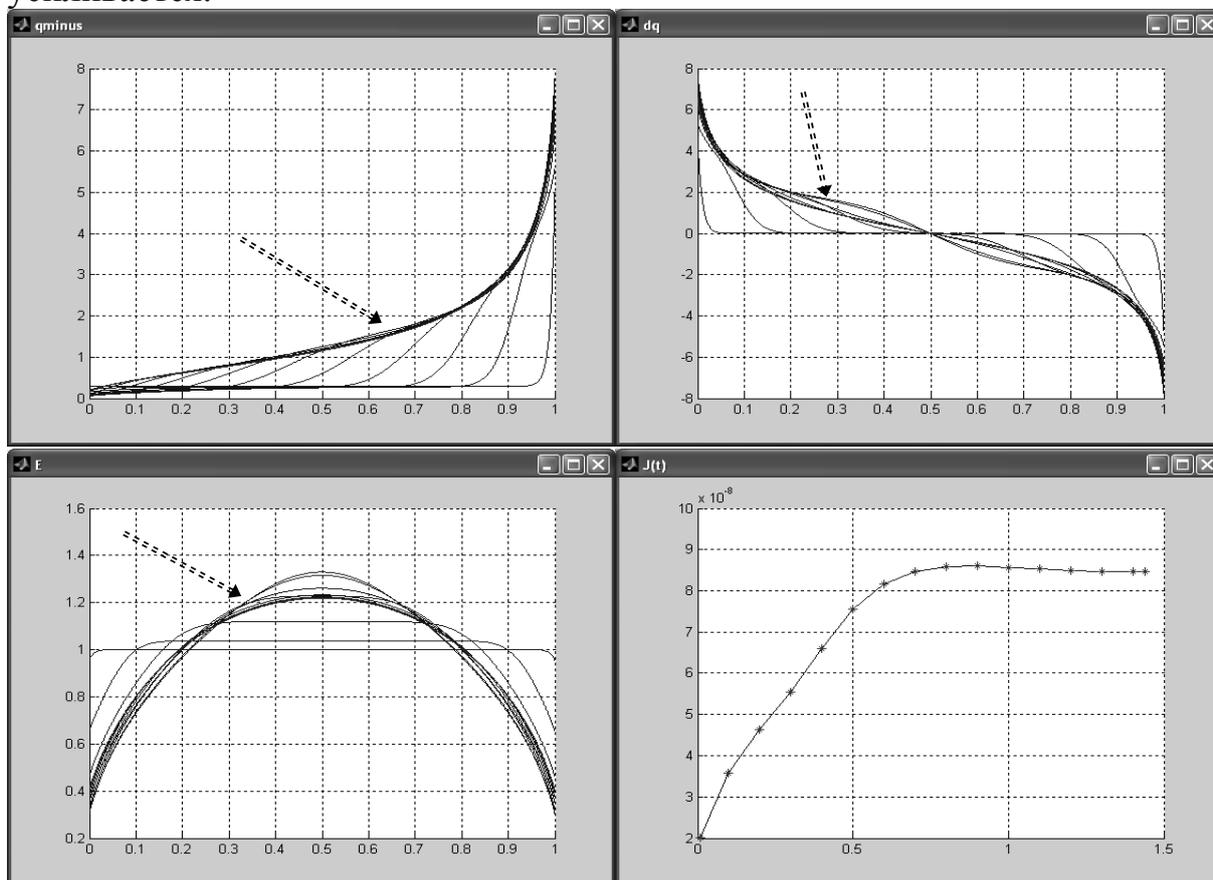


Рис.12.3

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов*
 Вверху справа: *распределение объемного заряда.*
 Внизу слева: *распределение электрического поля*
 Внизу справа: *A-C характеристика.*

4) Рассматривается влияние диссоциации. Случай невысокого рождения. Рекомбинация есть, диссоциации включена, коэффициент рождения постоянен и не зависит от напряженности поля $A = A_0$.

На фоне сравнительно невысокого рождения диссоциация вполне заметна. Диссоциация существенно влияет на уровень фоновой концентрации ионов в объеме, увеличивая ее значение (помечено стрелкой \longrightarrow), а также на итоговую плотность тока. Из-за совместного действия процессов диссоциации и рекомбинации концентрация ионов по мере продвижения фронта ионов спадает слабее, чем в отсутствие диссоциации (см. случай 2), плотность тока также повышается. Результирующий объемный заряд под влиянием диссоциации становится меньше, вследствие этого уменьшается нелинейность и результирующее понижение поля у каждого из электродов.

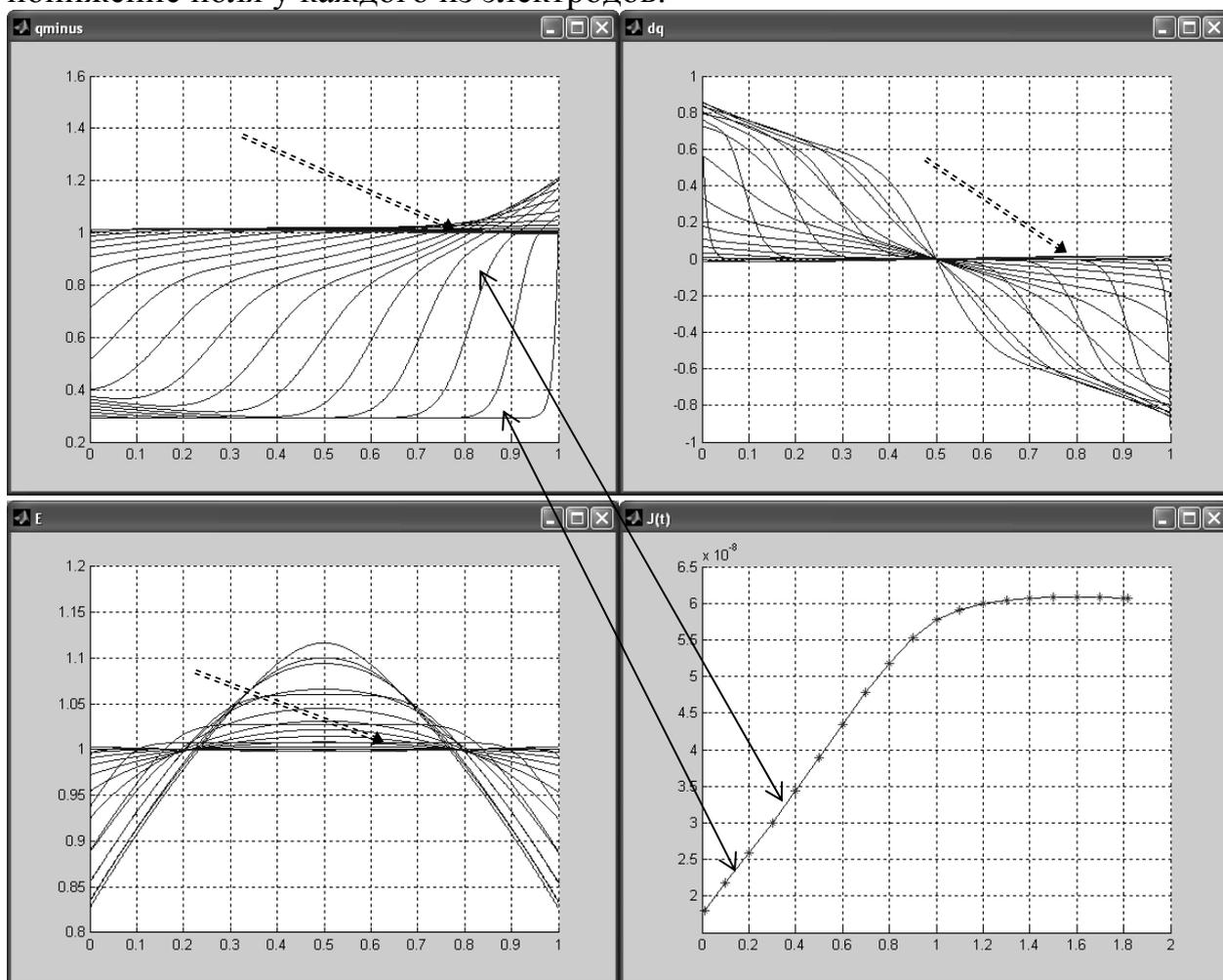


Рис.12.4

- Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов*
Вверху справа: распределение объемного заряда.
Внизу слева: распределение электрического поля
Внизу справа: А-С характеристика

5) Рассмотрим ситуацию процессы для малого коэффициента рождения ($A_0 = 0.1$)

Рекомбинации нет, диссоциации нет, коэффициент рождения не зависит от напряженности поля $A = A_0$.

Из первоначально однородного распределения фоновой концентрации ионов от каждого из электродов в объем распространяется фронт дефицита ионов, одноименного с электродом знака. Поэтому у каждого из электродов возникают области противозаряда, также перемещающиеся в объем и повышающие приэлектродную напряженность поля. После встречи фронтов пониженной парциальной концентрации в середине межэлектродного промежутка суммарная концентрация ионов падает и в стационаре полностью определяется заданным малым коэффициентом рождения. При этом концентрации отрицательных и положительных ионов балансируются, а их разность, определяющая объемный заряд уменьшается, приближаясь к нулю в установившемся режиме. В соответствии с этим спадает и плотность полного тока (А-С характеристика носит ниспадающий характер). В стационаре распределение напряженности электрического поля вновь становится однородным на всем межэлектродном промежутке.

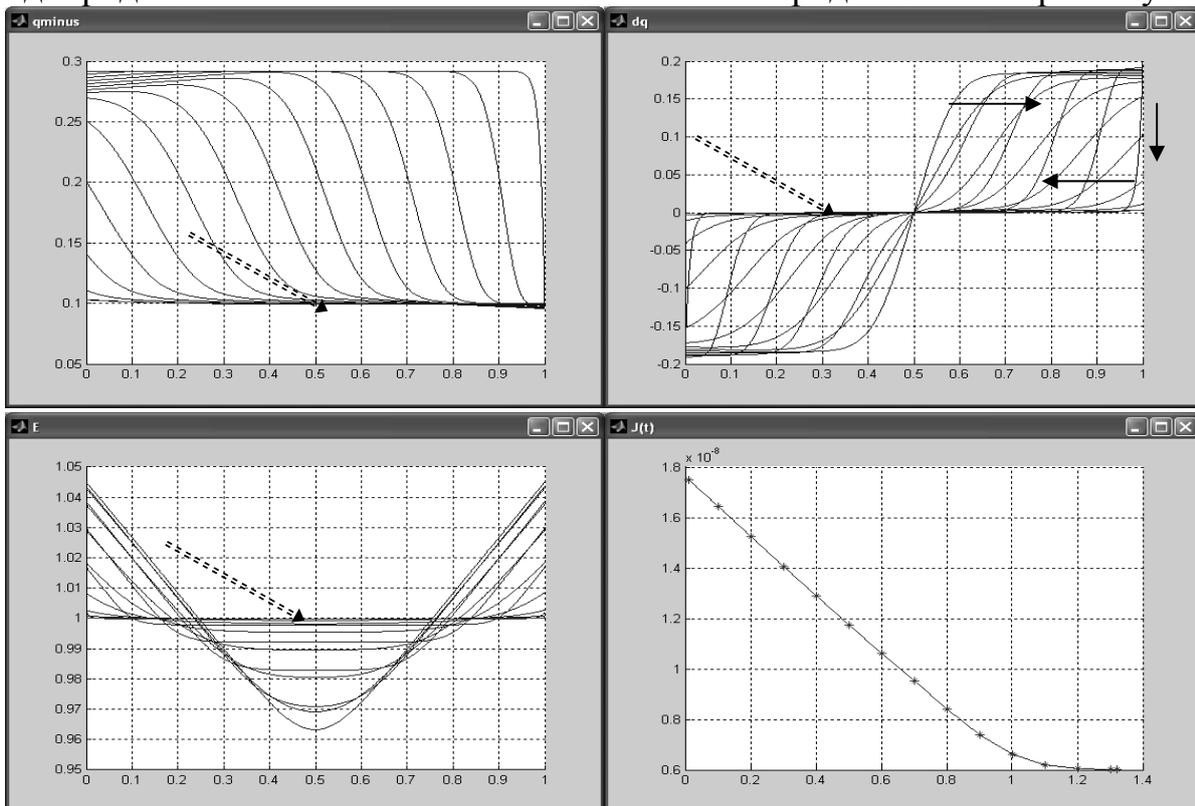


Рис.12.5

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов*
 Вверху справа: *распределение объемного заряда.*
 Внизу слева: *распределение поля.* Внизу справа: *A-C хар-ка.*

б) Влияние рекомбинации при малом рождении на электродах. Рекомбинация есть, диссоциации нет, коэффициент рождения постоянен ($A_0 = 0.1$).

Как и в предыдущем случае, малое рождение одноименного заряда за счет быстрого отвода заряда полем на фоне сравнительно большой начальной концентрации приводит к распространению фронта дефицита концентрации ионов одноименного с электродом знака. При этом у каждого из электродов остается повышенная концентрация противоположных ионов. Это в свою очередь повышает напряженность поля у электродов. Средняя концентрация ионов в межэлектродном промежутке со временем спадает, поэтому наблюдается процесс спада полного тока. В стационаре заряд у электродов меняет знак, слегка понижая напряженность поля у электродов. Значение тока в установившемся режиме меньше чем в случае на рисунке 12.5, из-за того, что рекомбинация поглощает часть ионов.

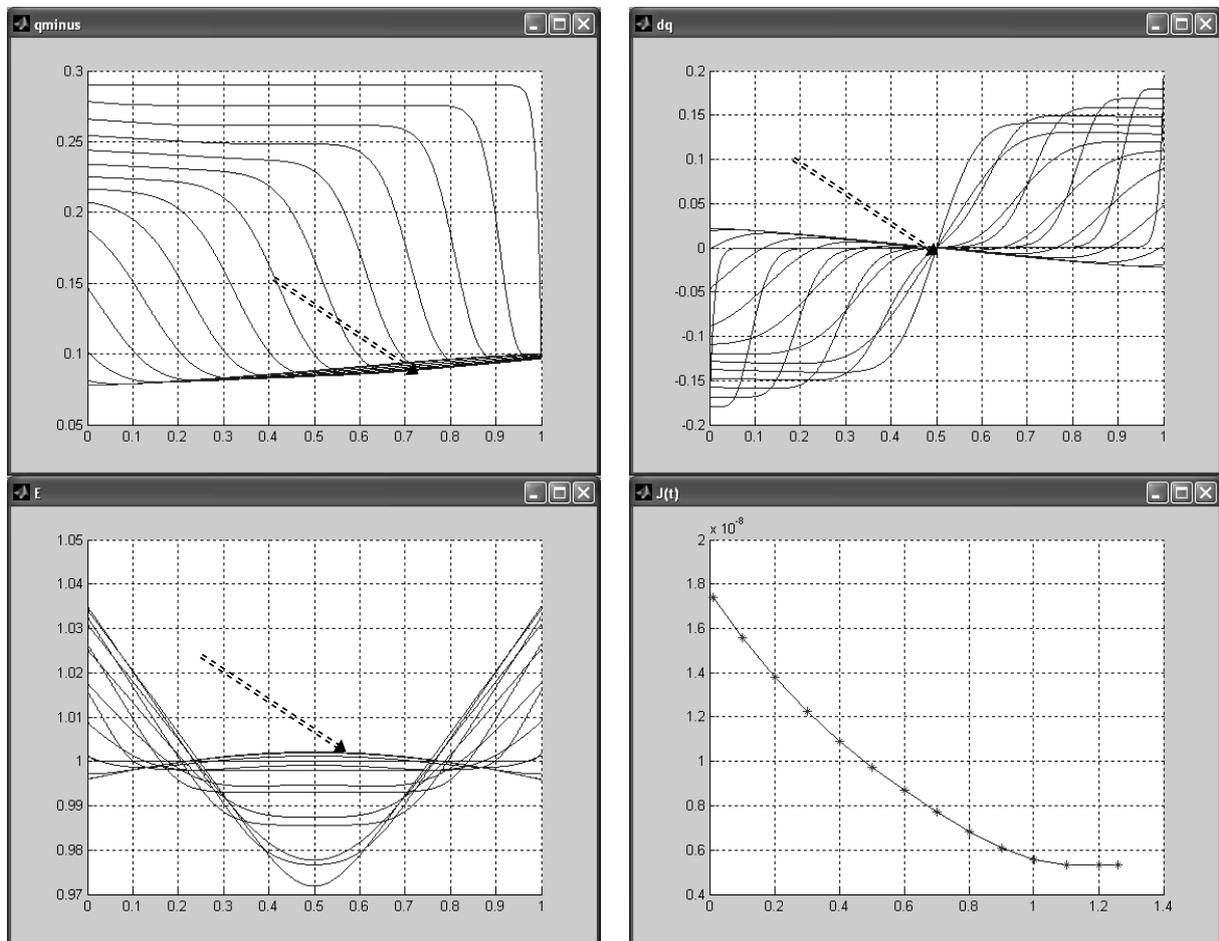


Рис.12.6

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов
 Вверху справа: распределение объемного заряда.
 Внизу слева: распределение электрического поля
 Внизу справа: график зависимости плотности тока от б/р времени.

7) Влияние диссоциации при малом рождении. Рекомбинация есть, диссоциации есть, коэффициент рождения мал ($A_0 = 0.1$) и не зависит от напряженности поля.

Распространение фронта дефицита концентрации ионов одноименного с электродом знака происходит на фоне общего повышения концентрации обоих ионов, благодаря наличию объемной диссоциации. В приэлектродных зонах, как и ранее, возникают области противозаряда и распределение поля на начальных стадиях процесса обнаруживают локальный рост у каждого из электродов. В установившемся режиме распределение заряда практически линейно, причем у электродов скапливается заряд противоположенного знака. Из-за этого распределение поля в стационаре приобретает параболическую форму с провалом в середине межэлектродного промежутка и ростом к электродам. АС-характеристика со спадающей в случае 6 изменяет характер на возрастающий с горбом.

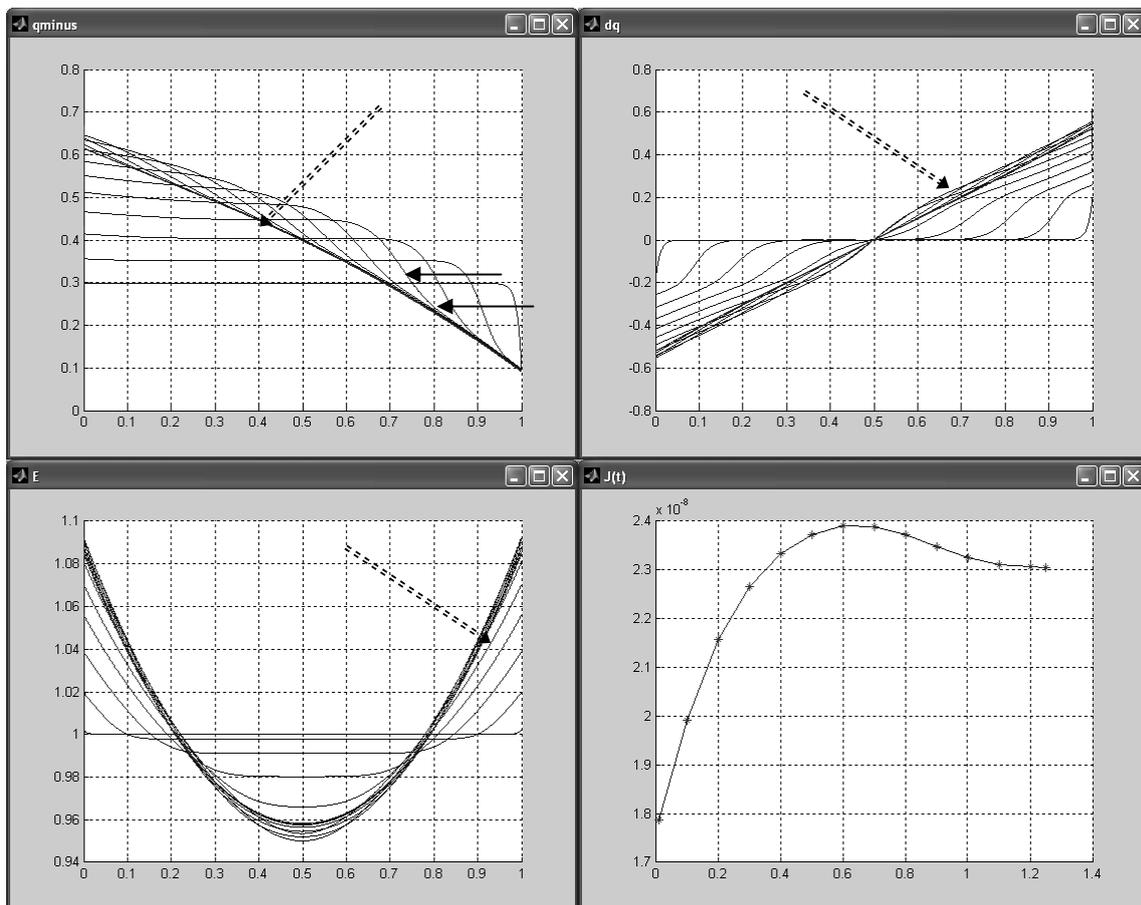


Рис.12.7

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов*
 Вверху справа: *распределение объемного заряда.*
 Внизу слева: *распределение электрического поля*
 Внизу справа: *график зависимости плотности тока от безразмерного времени.*

8) Рассмотрим несимметричную систему, а именно случай асимметрии, когда при прочих равных условиях различаются только подвижности ионов. Коэффициент рождения зависит от напряженности поля по закону: $A = A_0 \exp(\beta E)$. Коэффициент гибели равен единице. Рекомбинация есть. Диссоциация есть. Подвижность отрицательных ионов, как и прежде равна $b_- = 7.74 \cdot 10^{-10}$, отрицательных меньше $b_+ = 0.5 b_-$.

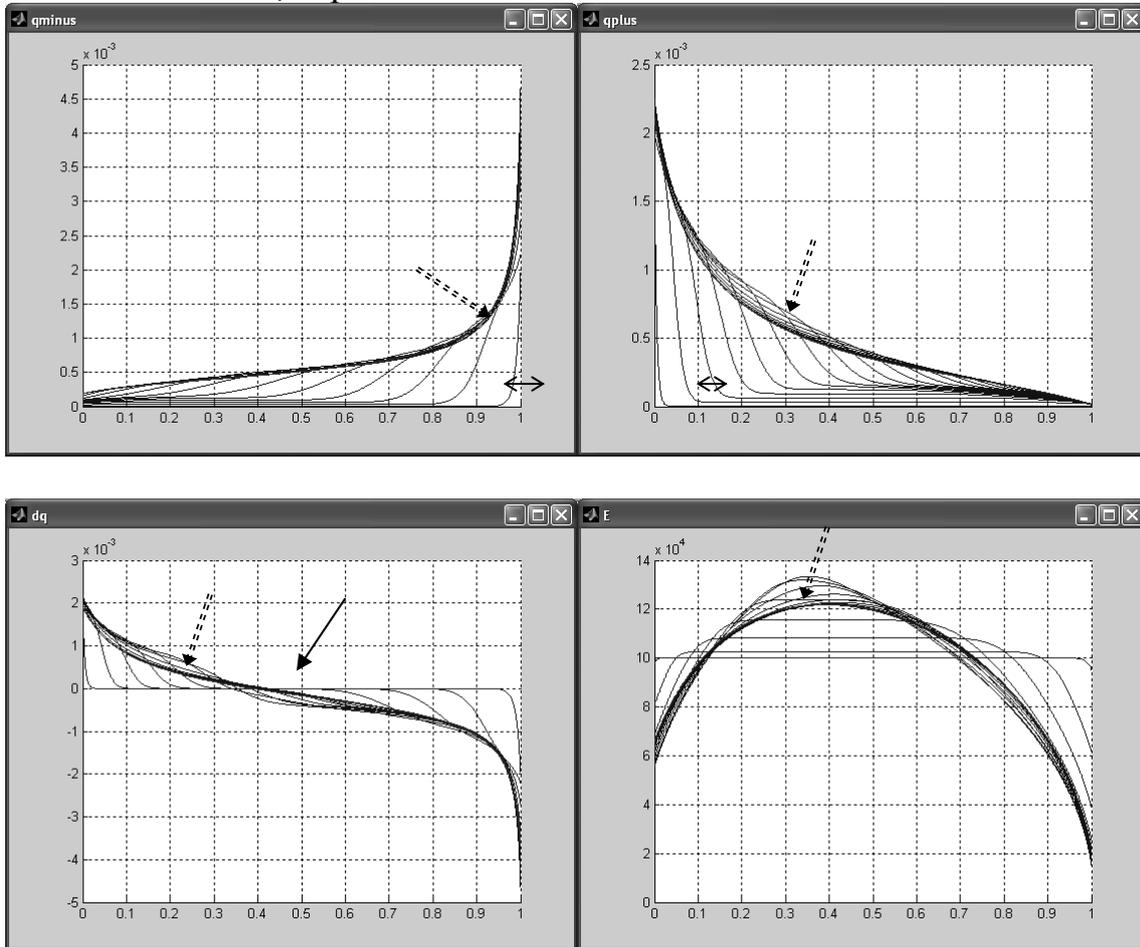


Рис.12.8

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов.*
 Вверху справа: *распределение концентрации положительных ионов.*
 Внизу слева: *распределение объемного заряда.*
 Внизу справа: *распределение электрического поля.*

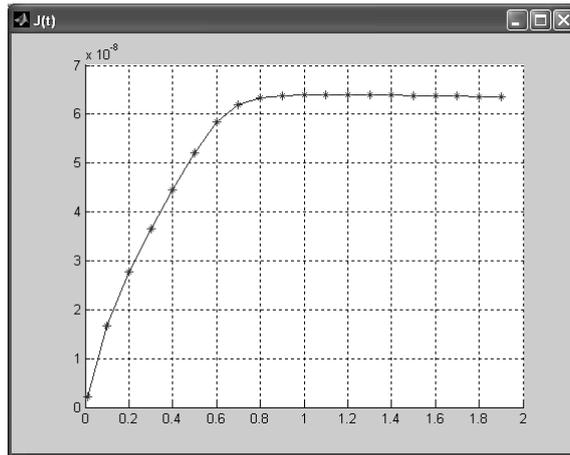


Рис.12.9
АС-характеристика.

Из-за различия в подвижностях фронт повышенной концентрации положительных ионов движется быстрее отрицательных. Из верхних графиков распределения концентрации положительных (слева) и отрицательных (справа) ионов видно, что за одни и те же промежутки времени фронты ионов проходят разные расстояния. Поэтому симметрия в распределении объемного заряда и напряженности поля нарушается. Зона рекомбинации, смещается в сторону анода (на графике отмечена стрелкой). В этом же направлении смещается максимум поля. АС-характеристика нелинейная, выход на стационар быстрее.

Понизим подвижность положительного иона $b_+=0.25 b_-$.

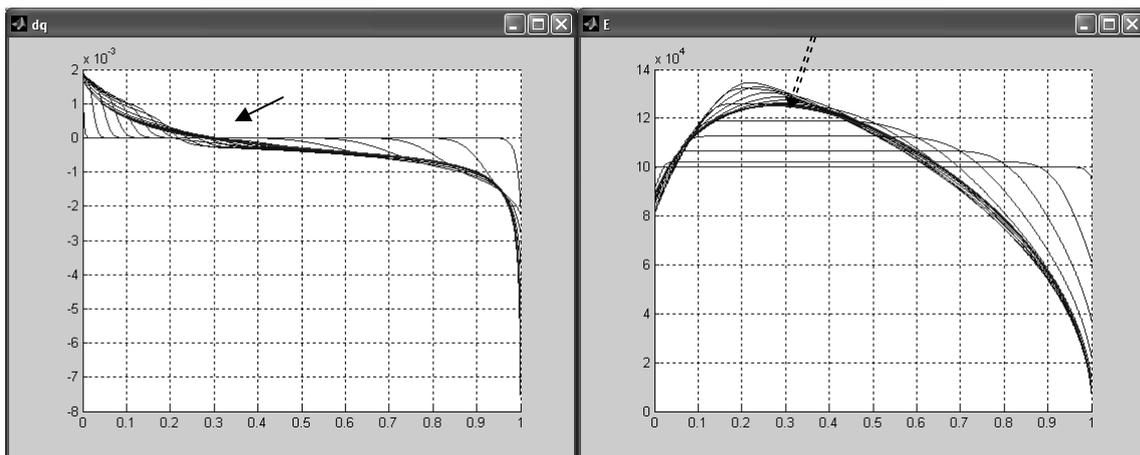


Рис.12.10

Слева: *распределение объемного заряда.*
Справа: *распределение электрического поля.*

Из графиков видно, что зона рекомбинации еще ближе смещается к аноду. Еще больше понизим подвижность $b_+=0.125 b_-$.

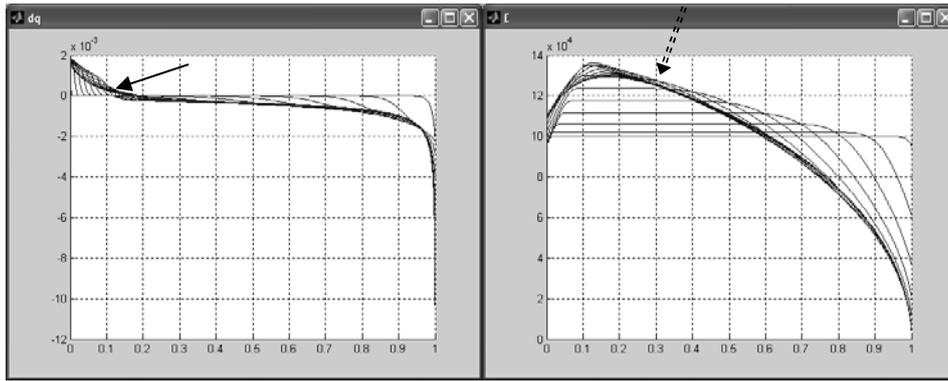
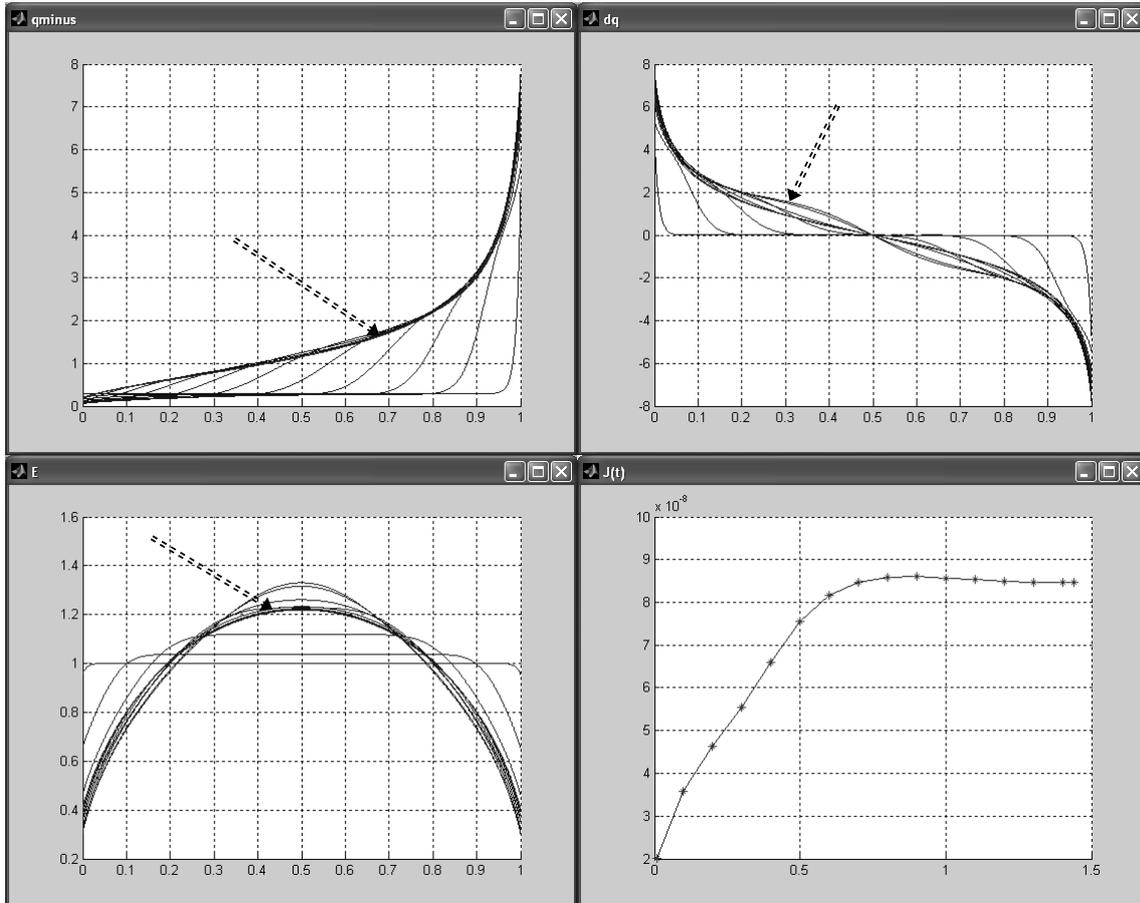


Рис.12.11

Зона рекомбинации и максимум напряженности поля еще ближе сместились к аноду. Из представленных графиков видно, что изменение подвижности одного из ионов влияет на картины распределения заряда, и как следствие, и на распределение напряженности поля. Максимум поля смещается к электроду, рождающему более медленные ионы. При уменьшении подвижности положительных ионов увеличивается концентрация отрицательных ионов вблизи катода. Это можно объяснить тем, что область рекомбинации смещается ближе к аноду и у катода возникает избыток отрицательных ионов. Также при уменьшении подвижности, как и следовало ожидать, уменьшается плотность полного тока в стационаре.

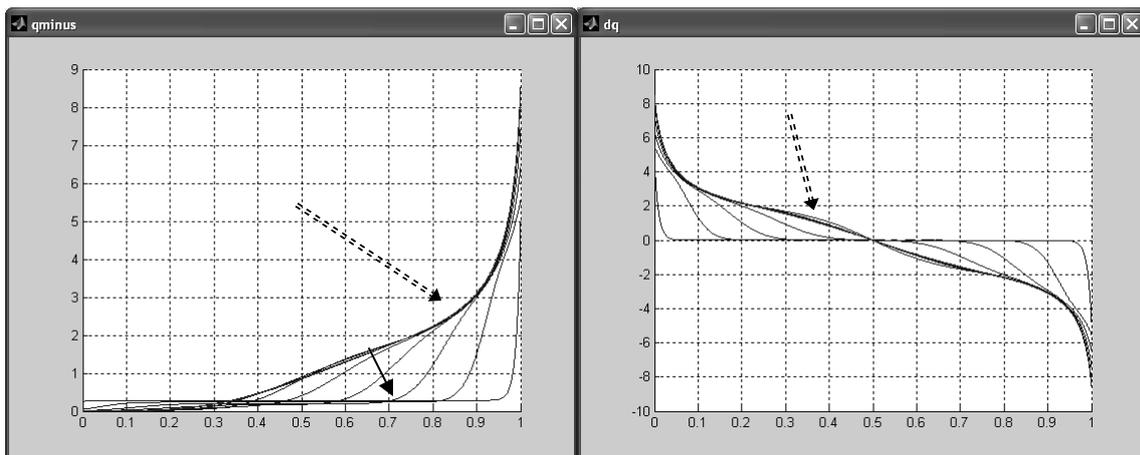
9) Для выявления особенностей рекомбинационного процесса и его влияния на общий ход транспортировки заряда проведем численный эксперимент. Будем искусственно варьировать коэффициента рекомбинации в широких пределах. Коэффициенты рождения и гибели единице. Коэффициент рождения зависит от напряженности поля по закону: $A = A_0 e^{\sqrt{\beta E}}$. Диссоциация отсутствует. Рекомбинацию будем варьировать в пределах от 2 до 256, напомним, что случай $\alpha = 2$ соответствует рекомбинации по Ланжевону. На следующей серии графиков приведены распределения, соответствующие различным значениям коэффициента рекомбинации.

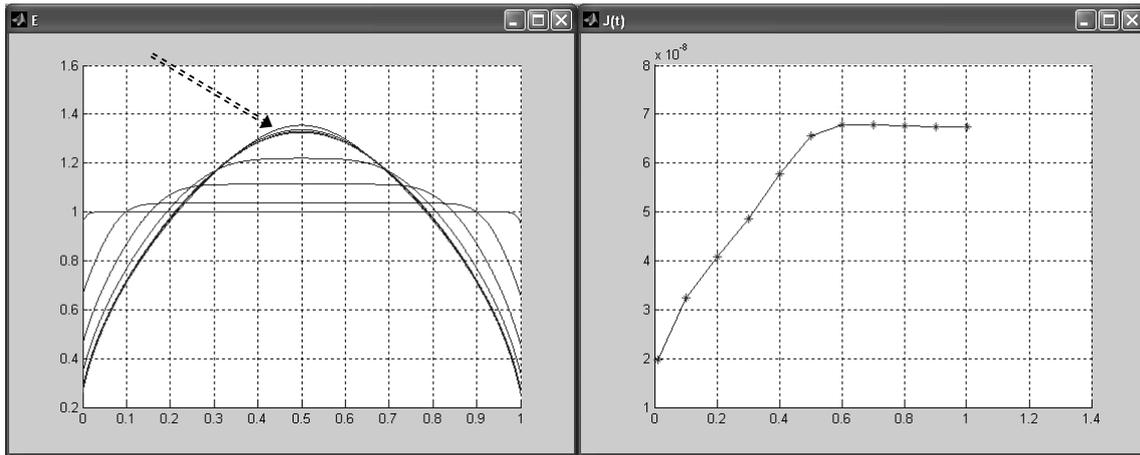
9.1) $\alpha = 2$



Puc.12.12

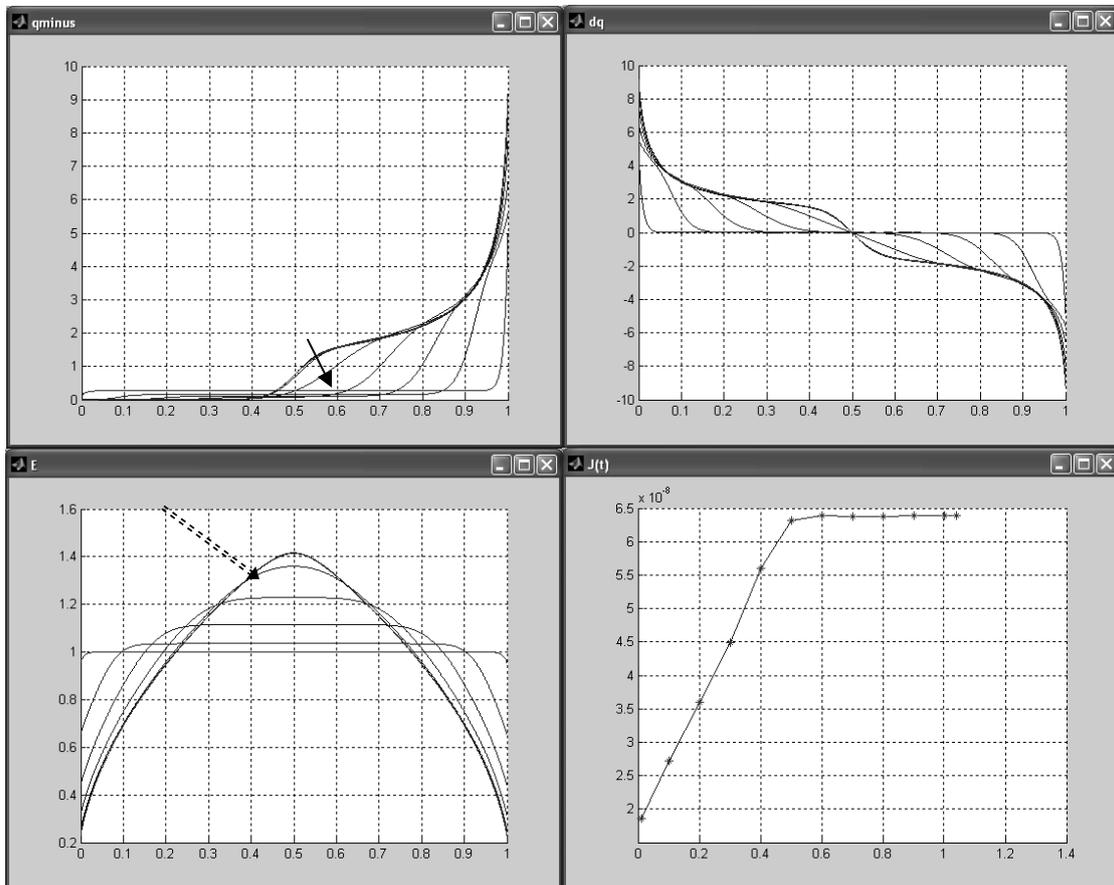
9.2) $\alpha = 8$





Puc.12.13

9.3) $\alpha = 32$



Puc.12.14

II-7) $\alpha = 256$

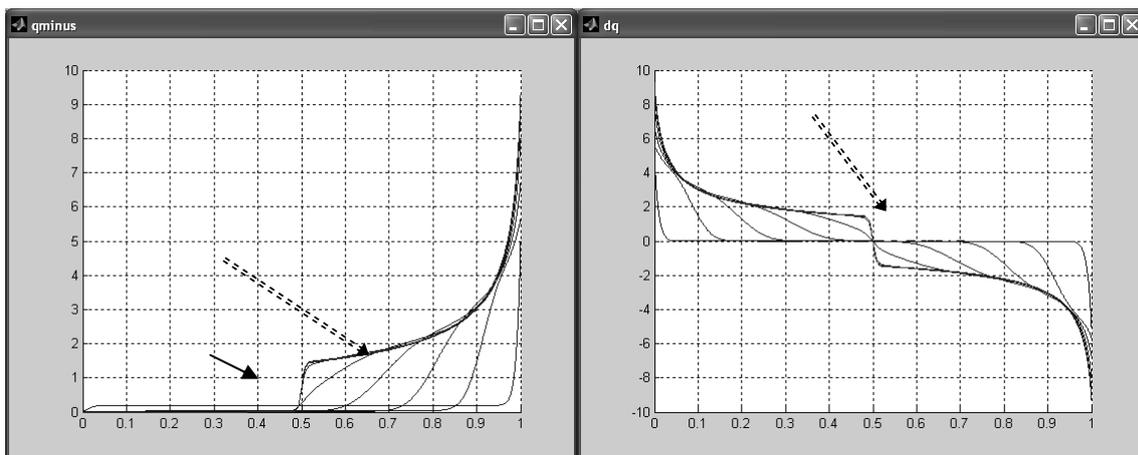


Рис.12.15

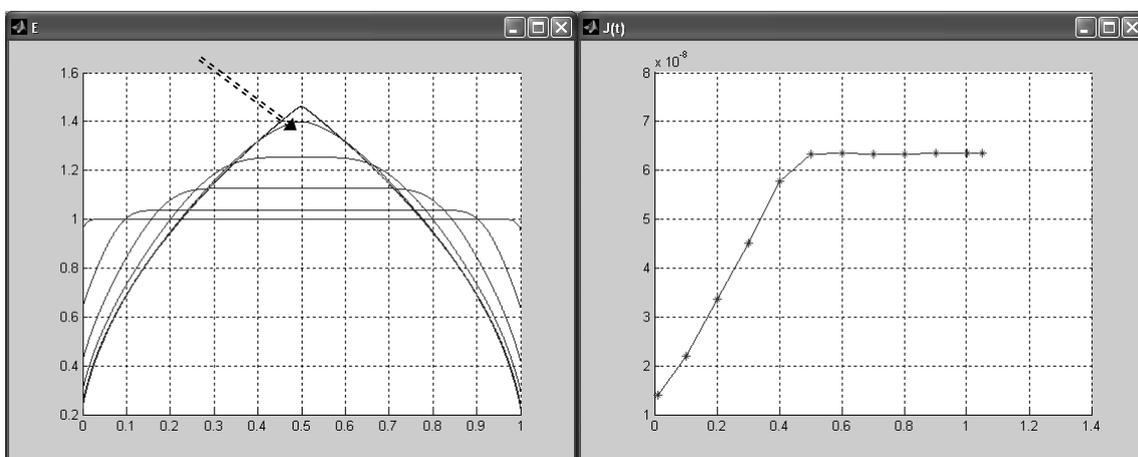


Рис.12.16

Анализ распределений показывает, что наиболее чувствительны к изменению коэффициента рекомбинации фронты концентрации ионов одноименного с электродом знака распространяющийся в межэлектродном промежутке. Это особенно хорошо видно на распределениях объемного заряда. По мере повышения коэффициента рекомбинации наблюдается все более резкое изменение знака заряда в центре МЭП. Эта область является зоной рекомбинации. С ростом α выше 8 зона рекомбинации видна в виде прямой, а при α выше 256 зона рекомбинации приобретает вид ступеньки, помеченной на рисунках стрелками.

Изменяется также распределение напряженности поля. Ниже представлена зависимость распределения напряженности поля в стационаре от коэффициента рекомбинации. С ростом коэффициента рекомбинации нелинейность растет, и поле все более проваливается у электродов. При больших коэффициентах рекомбинации поле имеет особую точку в середине межэлектродного промежутка, вследствие разрывного изменения знака объемной плотности заряда в середине МЭП.

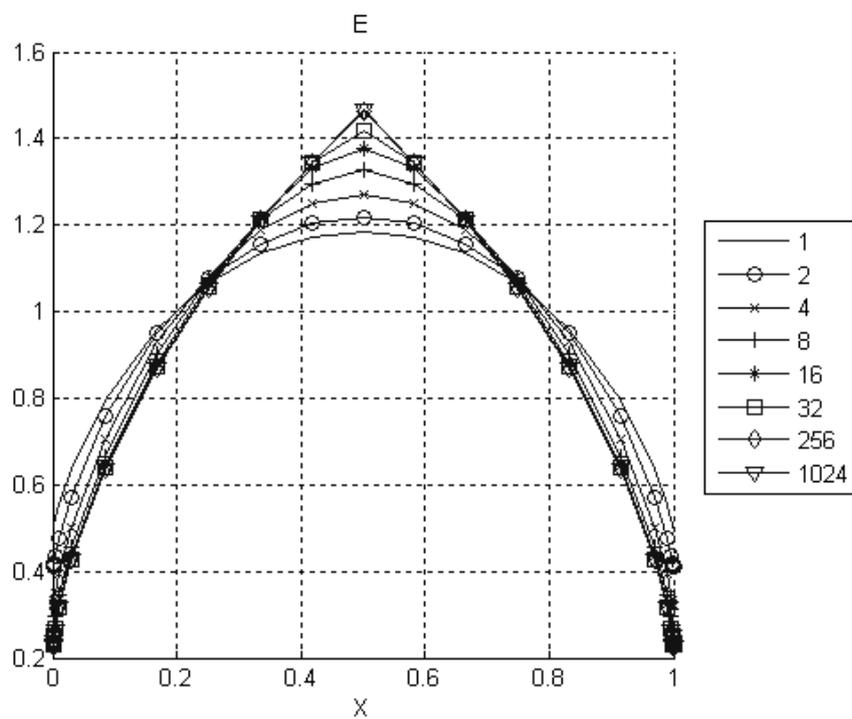


Рис.12.17 Распределение напряженности поля в стационаре для различных значений коэффициента рекомбинации α .

10) Рассмотрим влияние величины коэффициента рождения A_0 для симметричного случая. Напомним, что коэффициент рождения определяется с одной стороны свойствами электрода(работой выхода в случае катода, или энергией сродства электрону, в случае анода), а с другой стороны электронно-акцепторными (донорными) свойствами примесных молекул жидкости. Коэффициент гибели положим равным единице. Коэффициент рождения зависит от напряженности поля по закону: $A = A_0 \exp(\beta E)$. Рекомбинация происходит по закону Ланжевена. Диссоциация по Френкелю-Онзагеру.

10.1) $A_0=0$. Как уже отмечалось, при отсутствии рождения от каждого электрода распространяется фронт дефицита ионов одноименного с электродом заряда, в приэлектродных зонах возникает избыток противоположных ионов что приводит к росту напряженности поля у электродов, временные зависимости тока имеют горб, положение горба соответствует времени встречи волн дефицита ионов противоположного знака. В установившемся режиме распределение заряда линейно, поле распределено по параболе: незначительно провалено в центре и растет у каждого из электродов.

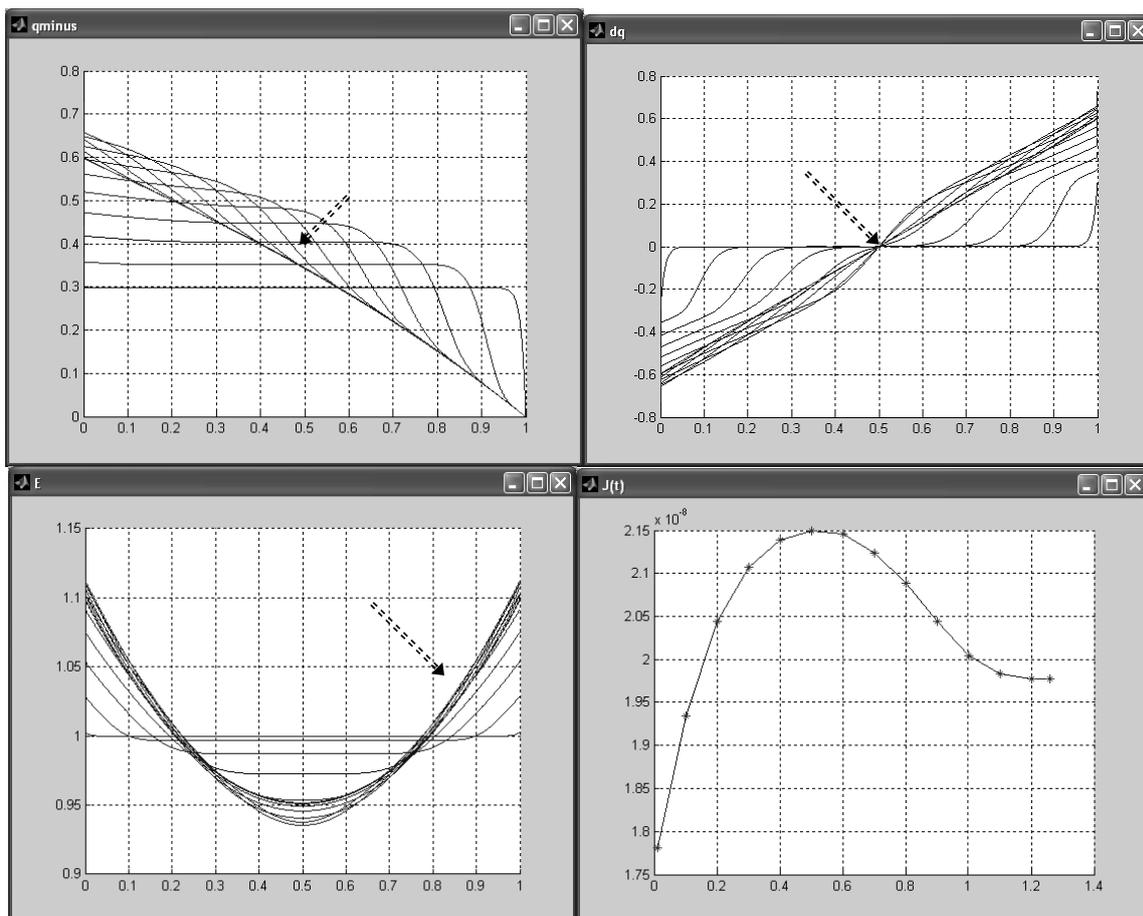


Рис.12.18

10.2) $A_0=5 \cdot 10^{-2}$. Амплитуда волны дефицита стала меньше, горб на АС-кривой исчез.

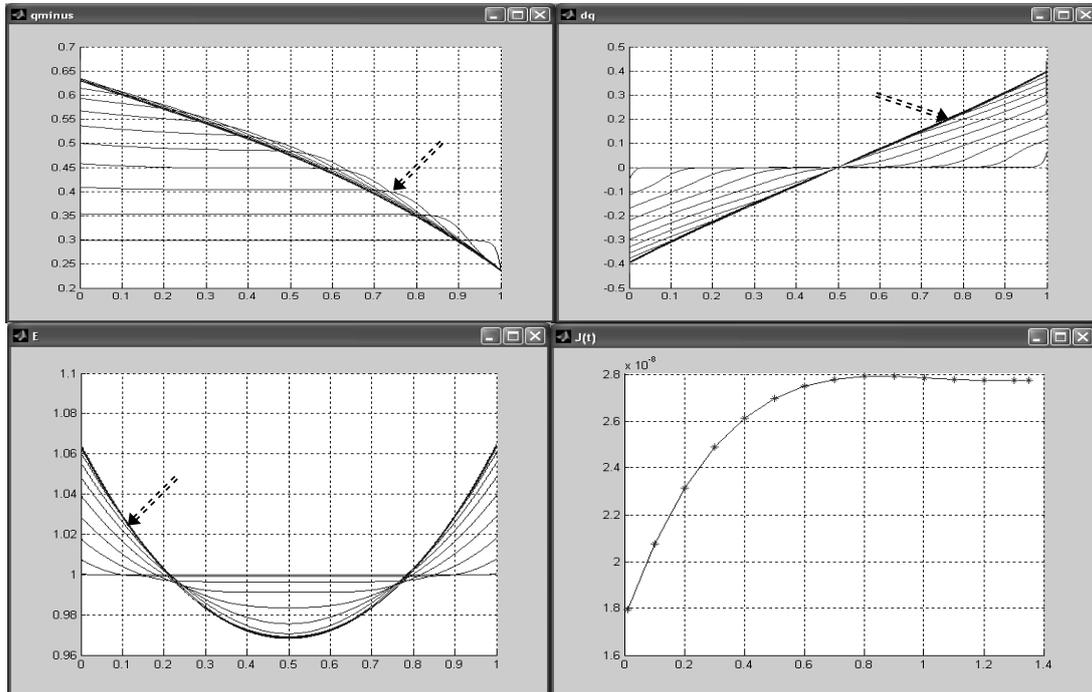
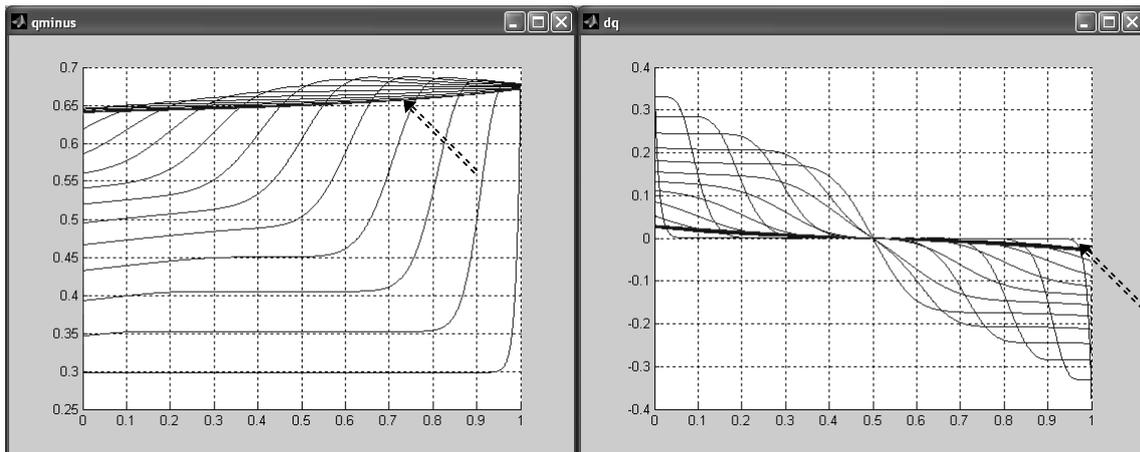


Рис.12.19

10.3) $A_0=1.4 \cdot 10^{-1}$. Картина качественно изменяется: фронты заряда одноименного с электродом движутся навстречу друг другу. У каждого электрода формируется гомозаряд. Распределение поля меняет форму с вогнутой на выпуклую с максимумом в центре. В стационаре концентрация и поле практически однородны.



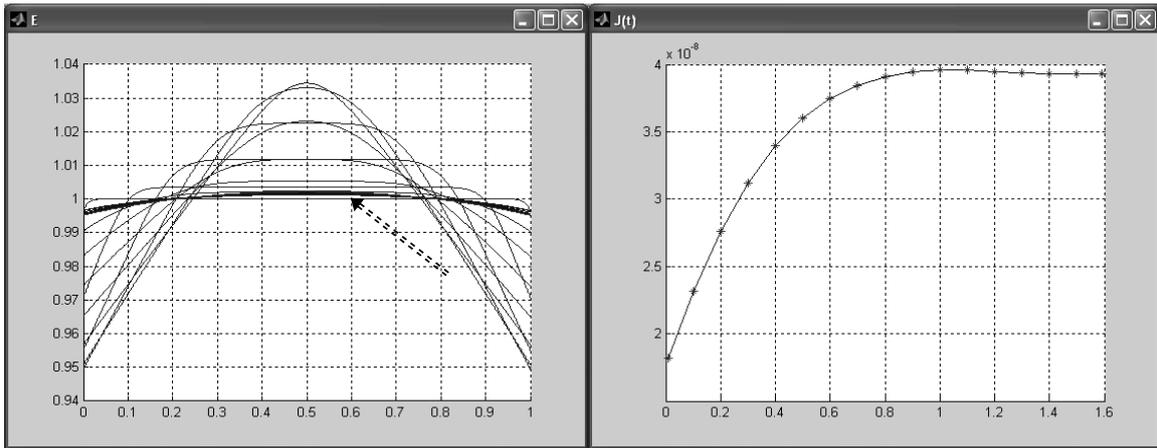


Рис.12.20

10.4) $A_0=2 \cdot 10^{-1}$. Картина приобретает типовой вид, соответствующий преобладанию поверхностных процессов, роль диссоциации в повышении концентрации падает.

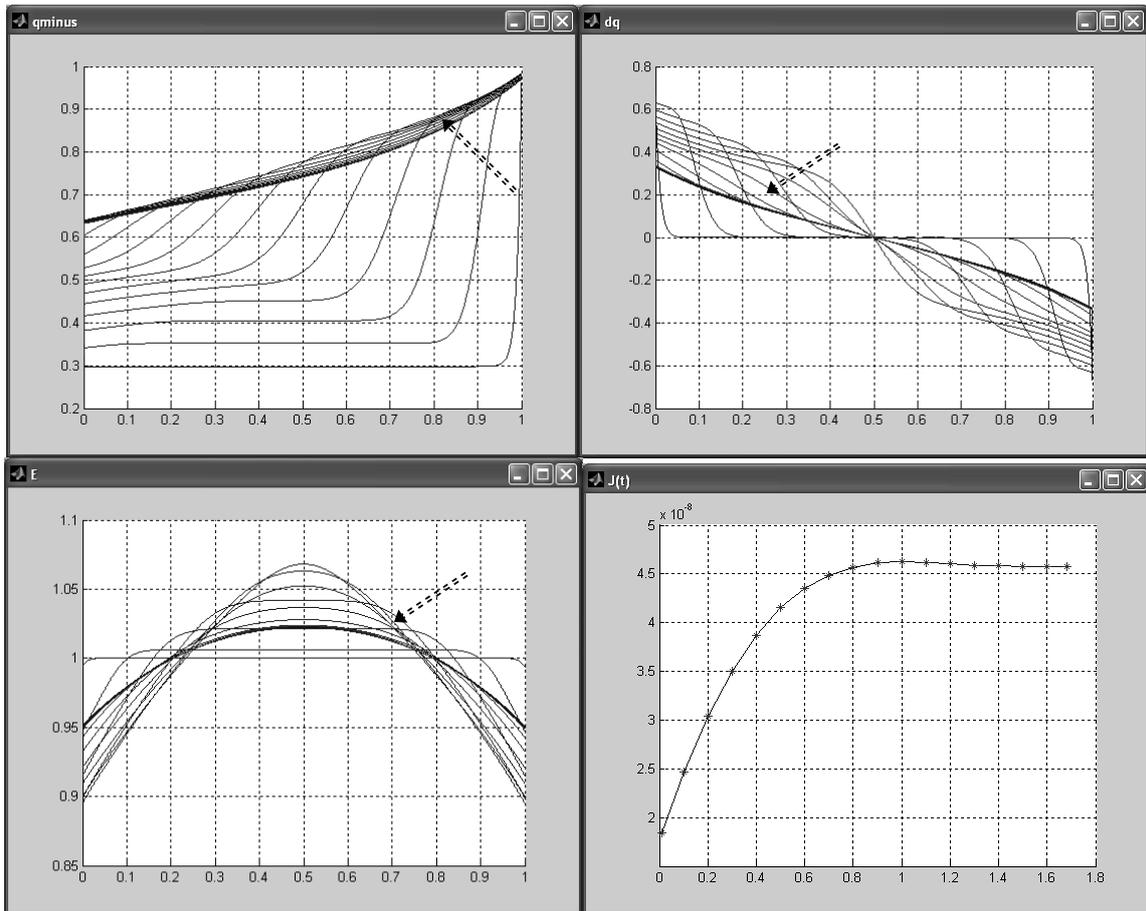


Рис.12.21

10.5) $A_0=2$. Поверхностное рождение полностью преобладает над объемной диссоциацией. Ситуация характеризуется очень сильным рождением. От каждого из электродов движутся фронты высокой концентрации коионов, по мере продвижения концентрация их быстро падает в результате рекомбинации. У каждого из электродов формируются слои гомозаряда, существенно снижая напряженность поля. Итоговое распределение поля имеет максимум в центре. Следует заметить, что максимально возможная амплитуда инжекции(коэффициента рождения) ограничена уровнем приэлектродного падения поля: поле у электродов не может изменить знак.

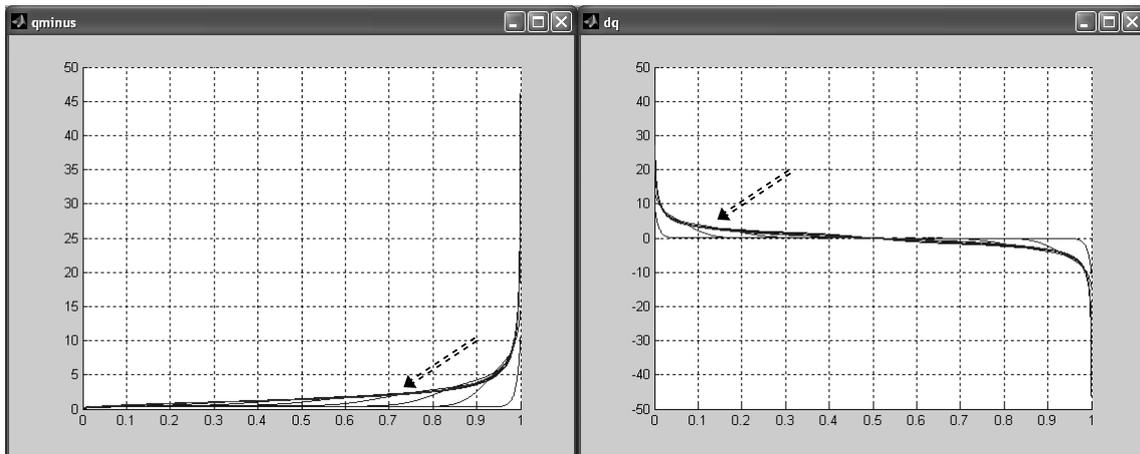


Рис.12.22

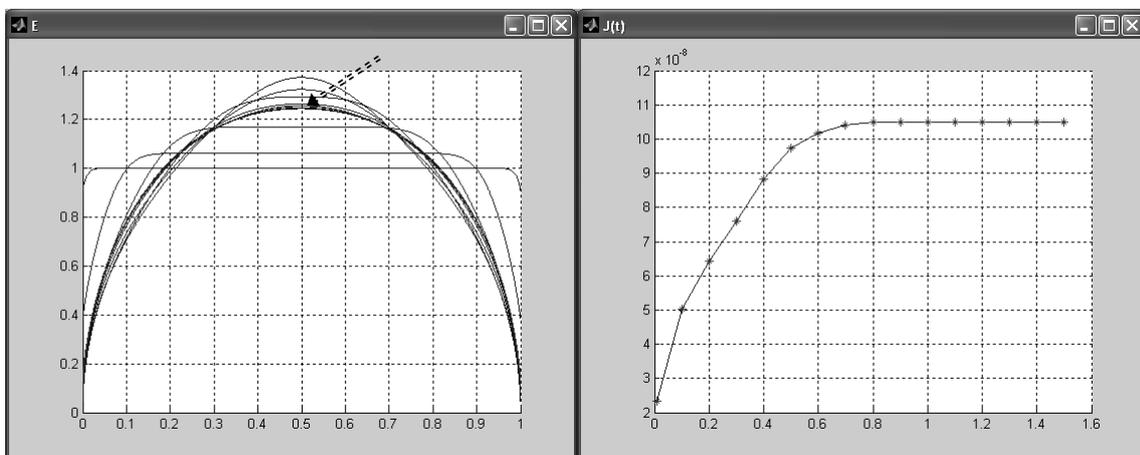


Рис.12.23

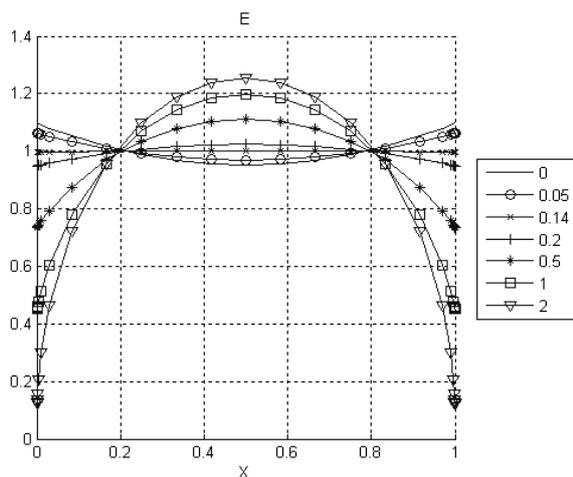


Рис.12.24 Распределение напряженности поля в стационаре для различных значений коэффициента рождения A_0 .

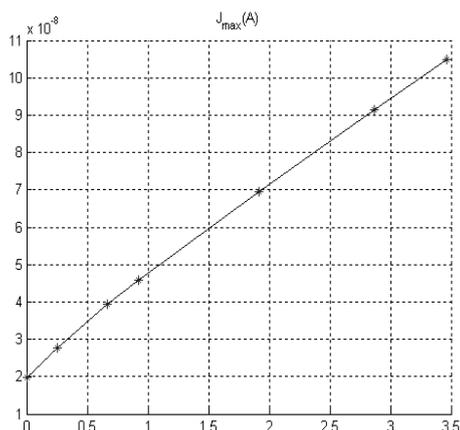


Рис.12.25 Зависимость тока насыщения от коэффициента рождения A .

На рис.12.24 приведены распределения напряженности поля в стационаре при различных уровнях рождения ионов, а на рис.12.25 зависимость плотности полного тока от коэффициента инжекции. Эти распределения полностью соответствуют опубликованным в [1]. Видно, как распределения поля изменяют характер от вогнутого (при малых уровнях рождения) к выпуклым (при больших). Критическое значение $A_{кр}$ соответствует некоторому критическому напряжению на электродах, при котором происходит переход от объемных процессов к поверхностным. Именно это напряжение и является пороговым напряжением и регистрируется в экспериментах по исследованию объемного заряда капельным методом (см. рис. 3.5) и исследованию ЭГД-течений. Анализ результатов с вариацией коэффициентов рождения показывает: при малом рождении в начальные моменты времени основную роль играют объемные процессы диссоциации, поднимая концентрацию ионов по всему межэлектродному промежутку. Процессы рекомбинации и миграции снижают концентрацию ионов только вблизи электродов. Со временем зона дефицита ионов продвигается вглубь межэлектродного промежутка, на фоне непрерывного роста концентрации из-за процессов диссоциации в объеме. В установившемся состоянии у каждого из электродов скапливается заряд противоположенного знака, увеличивая поле у электродов. С увеличением A_0 рождение начинает все сильнее влиять на миграционно-рекомбинационные процессы. При значении $A_0 = 1.4 \cdot 10^{-1}$ ситуация качественно изменяется: от каждого из электродов появляются фронты повышенной концентрации ионов, при этом совместное влияние миграции и объемной диссоциации обеспечивают практически

равномерное распределение концентрации и напряженности поля в стационаре.

При дальнейшем увеличении A_0 рождение начинает преобладать над диссоциацией, амплитуда фронтов коионов, распространяющегося от каждого из электродов возрастает электродов начинает скапливаться одноименный с электродом заряд и напряженность поля меняет форму с вогнутой на выпуклую. Из рис.12.25 видно, что больших A плотность тока при прямопропорциональна коэффициенту рождения, т.е. рождение является определяющим фактором.

11) Рассмотрим влияние коэффициента гибели на общий ход миграционно-рекомбинационных процессов в ячейке. Пусть для положительного иона коэффициент гибели на два порядка больше, чем для отрицательного иона. Коэффициенты рождения равны единице и зависят от напряженности поля как $A = A_0 \exp(\beta E)$. Рекомбинация происходит по закону Ланжевена. Диссоциация происходит по Френкелю-Онзагеру.

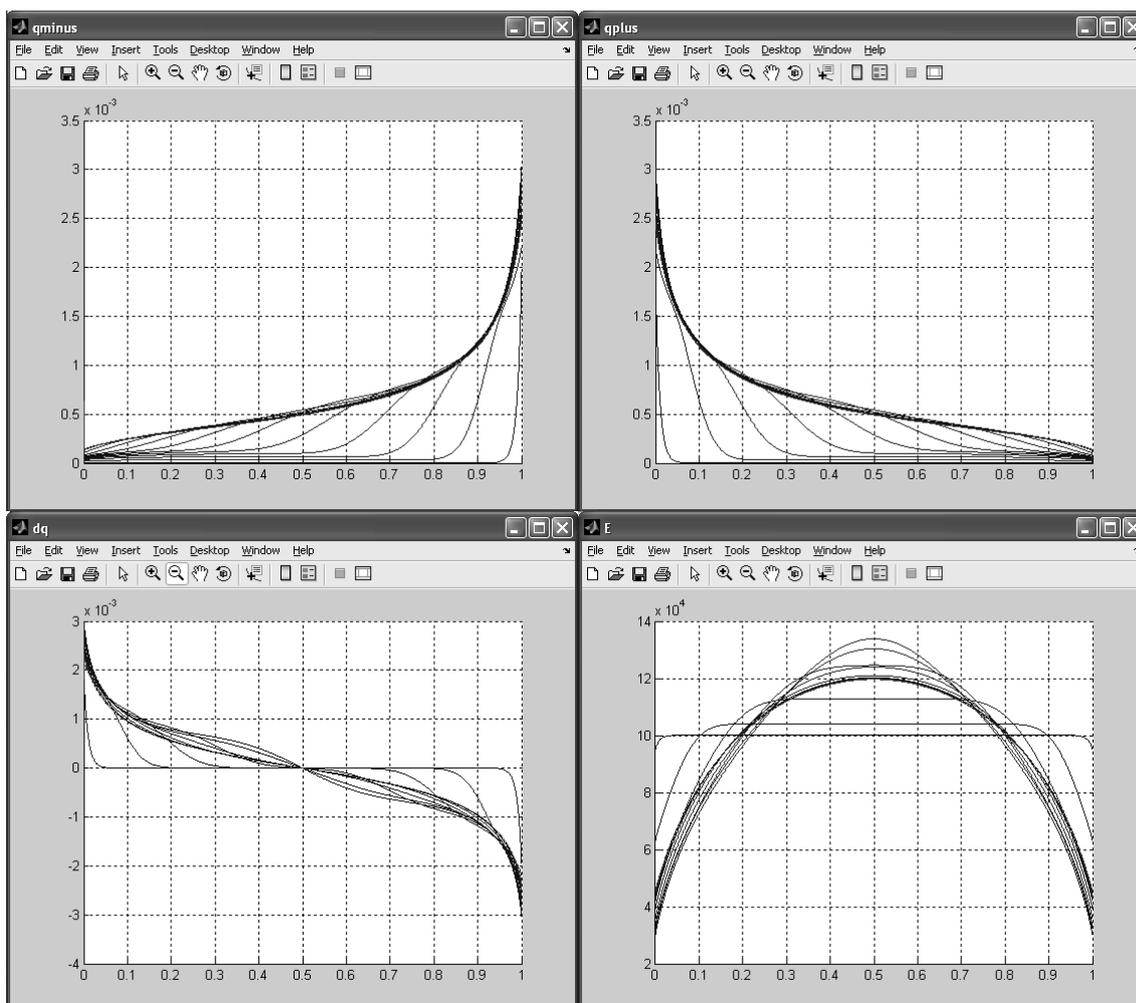


Рис.12.26

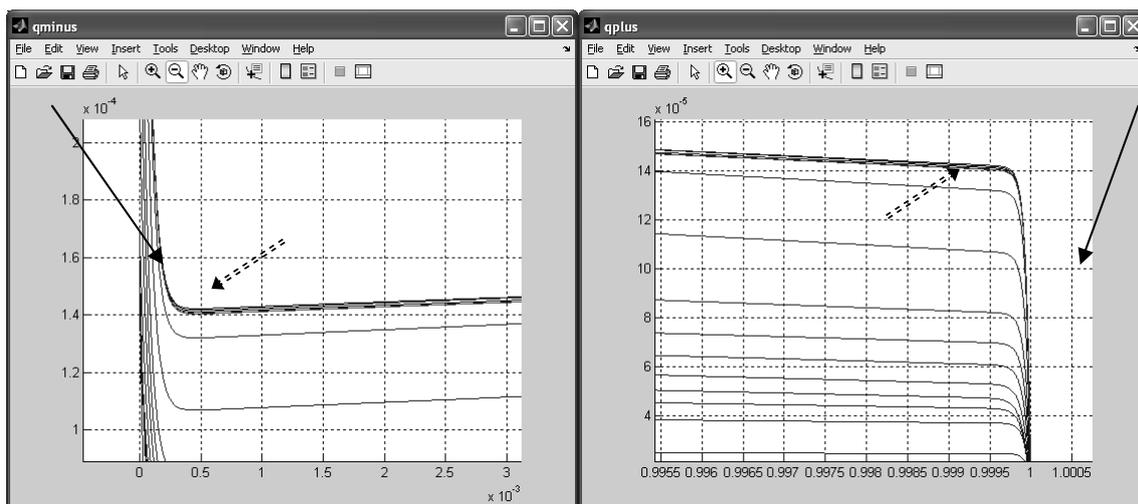


Рис.12.27

Анализ распределений концентрации, объемного заряда и напряженности поля показывают, что на ход процессов в объеме значение коэффициента гибели влияния не оказывает. Распределение напряженности поля и объемного заряда полностью симметрично. Асимметрия становится ощутимой лишь в пределах приэлектродных областей, размерами порядка 0,001, тонкая структура которых приведена на нижних рисунках, изменение коэффициента гибели существенно сказывается только на распределениях парциальной ионной концентрации. Вблизи анода виден резкий рост концентрации отрицательных ионов (у них малый коэффициент гибели). Вблизи катода наоборот виден резкий спад концентрации положительных ионов (у них большой коэффициент гибели). Т.о. можно сделать вывод, что коэффициент гибели влияет только на распределение концентрации вблизи электрода, на котором он задан, но при этом практически не влияет на распределение концентрации, объемного заряда и напряженности поля в объеме жидкости.

Исследование вольтамперной характеристики (ВАХ).

Для построения вольтамперной характеристики (ВАХ) ячейки необходимо изменять значение разности потенциалов прикладываемым к электродам в некотором диапазоне и задать скорость изменения напряжения. Выберем диапазон, охватывающий область слабых и сильных полей от 100 В до 10 кВ и будем считать, что при каждом напряжении распределения выходят на стационар. Исследуем следующий случай: Рекомбинация по Ланжевену. Диссоциации отсутствует. Коэффициент рождения постоянен $A = A_0 = 1$ и не зависит от напряженности поля.

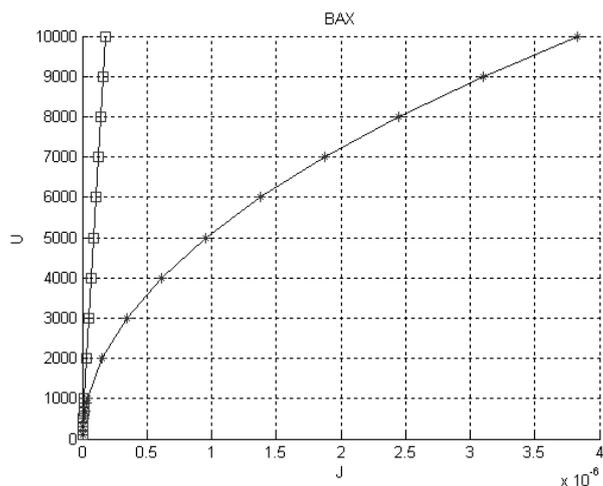


Рис.12.28 Вольтамперная характеристика

На рис.12.28 приведены результаты расчетов. Звездочками обозначена зависимость плотности тока от напряжения в стационаре, квадратиками обозначена зависимость напряжения от плотности тока соответствующая начальному уровню проводимости в соответствии с законом Ома $J = \sigma E$. Видно, что закон Ома выполняется лишь в области низких напряжений < 500 В. При больших напряжениях появляется нелинейный рост плотности тока и наблюдается отклонение от закона Ома.

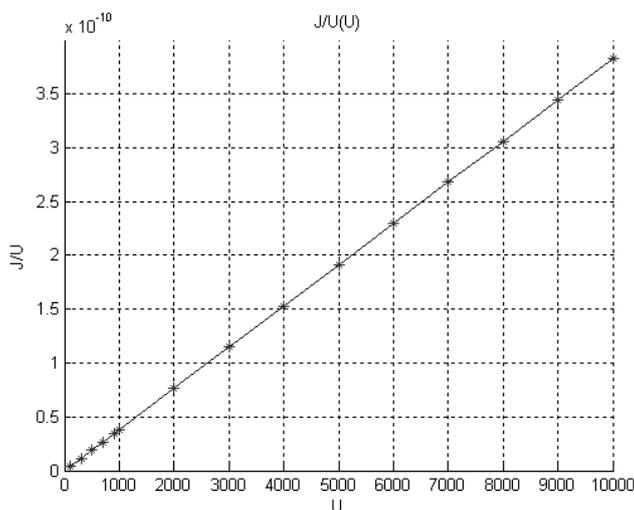


Рис.12.29 Зависимость отношения J/U от напряжения.

Из рис.12.29 видно, что электрическая проводимость жидкости J/U линейно растет с увеличением напряжения U , этот рост появляется вследствие образования ионов на поверхности электродов. Проводимость системы носит поверхностный характер и определяется уровнем инжекции с электродов, поэтому зависимость плотности тока от напряжения носит квадратичный характер. Этот вид ВАХ является классическим видом ВАХ, полученной в многочисленных опытах с плоскими электродами [1].

13. Результаты расчетов для цилиндрических электродов.

В данной задаче рассматриваются коаксиальные цилиндрические электроды, граничные условия не зависят от угловой координаты, т.о. задача сводится к одномерной задаче, зависящей только от одной радиальной координаты.

1) Рассмотрим случай униполярной инжекции (соответственно $\alpha = 0$, $W = 0$). Коэффициент рождения $A_0 = 1$ и зависит от напряженности поля. Система уравнений для этого случая имеет аналитическое решение, что позволяет провести тестирование программы. Инжектируются только положительные ионы с внутреннего электрода(анода) (внутренний радиус 0.001 м межэлектродное расстояние 0.01 м). В блоке расчетных величин для цилиндрического случая приведены: динамика изменения распределений концентрации отрицательных и положительных ионов, объемного заряда, напряженности электрического поля. В установившемся режиме $\text{div } J = 0$, плотность тока в установившемся режиме спадает как: $J \approx 1/r$.

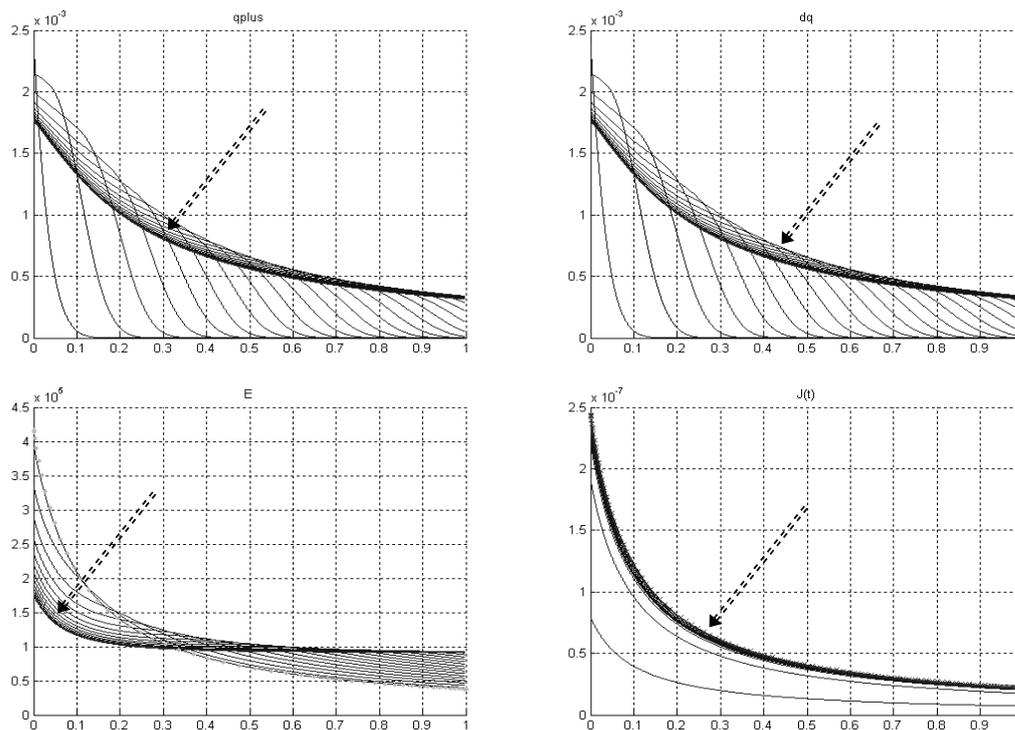


Рис.13.1

- Вверху слева:* эволюция распределений концентрации положительных ионов.
- Вверху справа:* эволюция распределений объемного заряда.
- Внизу слева:* эволюция распределений электрического поля, точками обозначено поле без объемного заряда.
- Внизу справа:* эволюция распределений плотности тока.

Все распределения на графиках представлены в системе СИ, координата изменяется от внутреннего электрода – анода и представлена в относительных единицах.

Видно, что распространение фронта положительных ионов происходит от внутреннего электрода к внешнему, концентрация по мере продвижения фронта падает, но исключительно по геометрическим причинам. Поскольку носители только одного знака, то распределение концентрации и объемного заряда совпадают и объемный заряд весьма существенен. Этот процесс приводит к значительному понижению напряженности поля у внутреннего электрода и повышению поля у внешнего. Распределение плотности тока по межэлектродному промежутку, как и ожидалось, носит гиперболический характер. Как показано ранее в случае униполярной инъекции распределение напряженности поля и объемного заряда в установившемся режиме описывается выражениями:

$$E(r) = \sqrt{\frac{I}{2\pi b\epsilon\epsilon_0} \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2}\right) + \left(\frac{E_0 r_0}{r}\right)^2} \quad (13.1)$$

$$\rho(r) = \frac{I}{2\pi r E(r) b} \quad (13.2)$$

На рис.13.4 приведено сравнение результатов аналитического и численного решения.

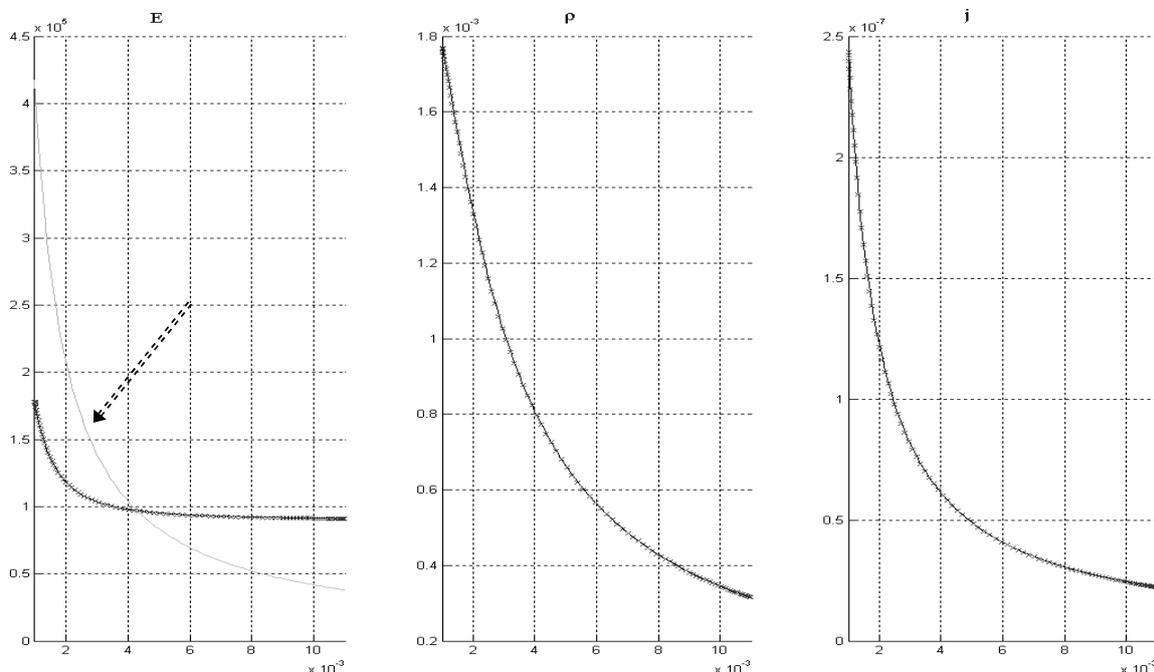


Рис.13.2 Напряженность электрического поля, плотность заряда, плотность тока. Сплошная линия: теоретическое решение, крестики: результаты моделирования. Стрелкой обозначено электростатическое поле в отсутствие объемного заряда.

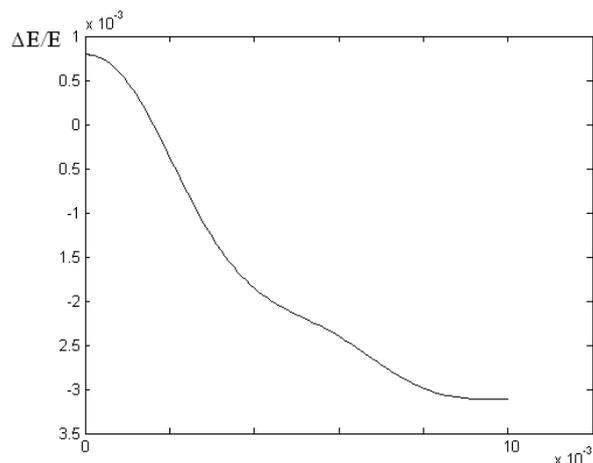


Рис.13.3 Относительная разница численного и теоретического решения

Численное решение совпадает с теоретическим с высокой точностью. На рис.13.5 приведена относительная разница между численным и теоретическим распределением поля, которая не превышает 0.4%. Таким образом, тестирование программы в полярной системе координат показало высокую точность ее работы.

2) Далее представлены результаты численного эксперимента во исследованию влияния радиуса внутреннего электрода на характер процессов. Диссоциация есть, коэффициент рождения $A_0 = 1$, рождение зависит от напряженности поля, рекомбинация есть.

2.1) Слабо неоднородное поле – межэлектродное расстояние $l_0 = 0.01$ м, радиус внутреннего электрода: 1 м

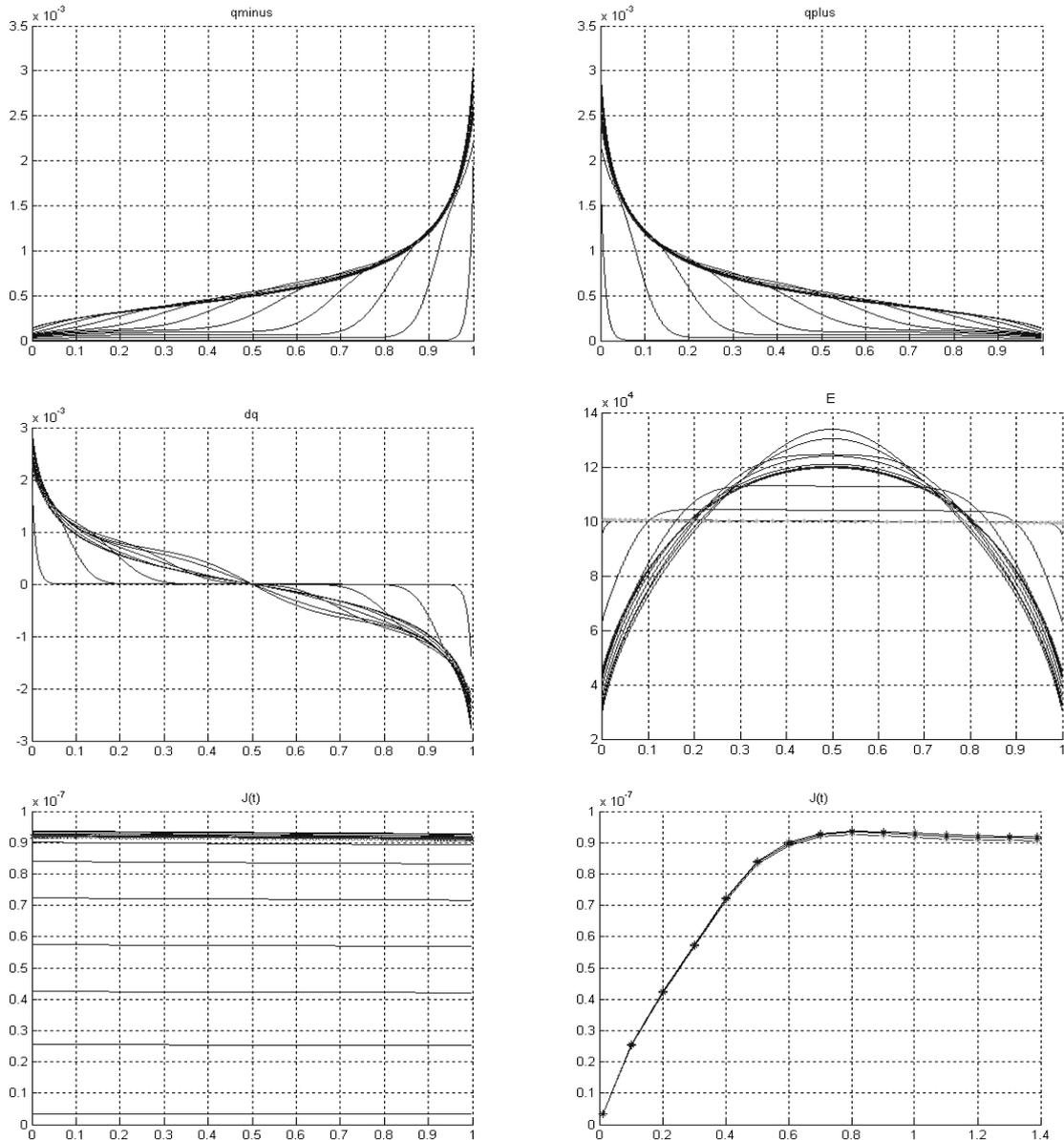


Рис.13.4

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов.

Вверху справа: распределение концентрации положительных ионов.

Посередине слева: распределение плотности объемного заряда.

Посередине справа: распределение напряженности электрического поля.
(электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: распределение плотности тока.

Внизу справа: зависимости плотности тока от безразмерного времени.

2.2) Слабо неоднородное поле – радиус внутреннего электрода: 0.02 м

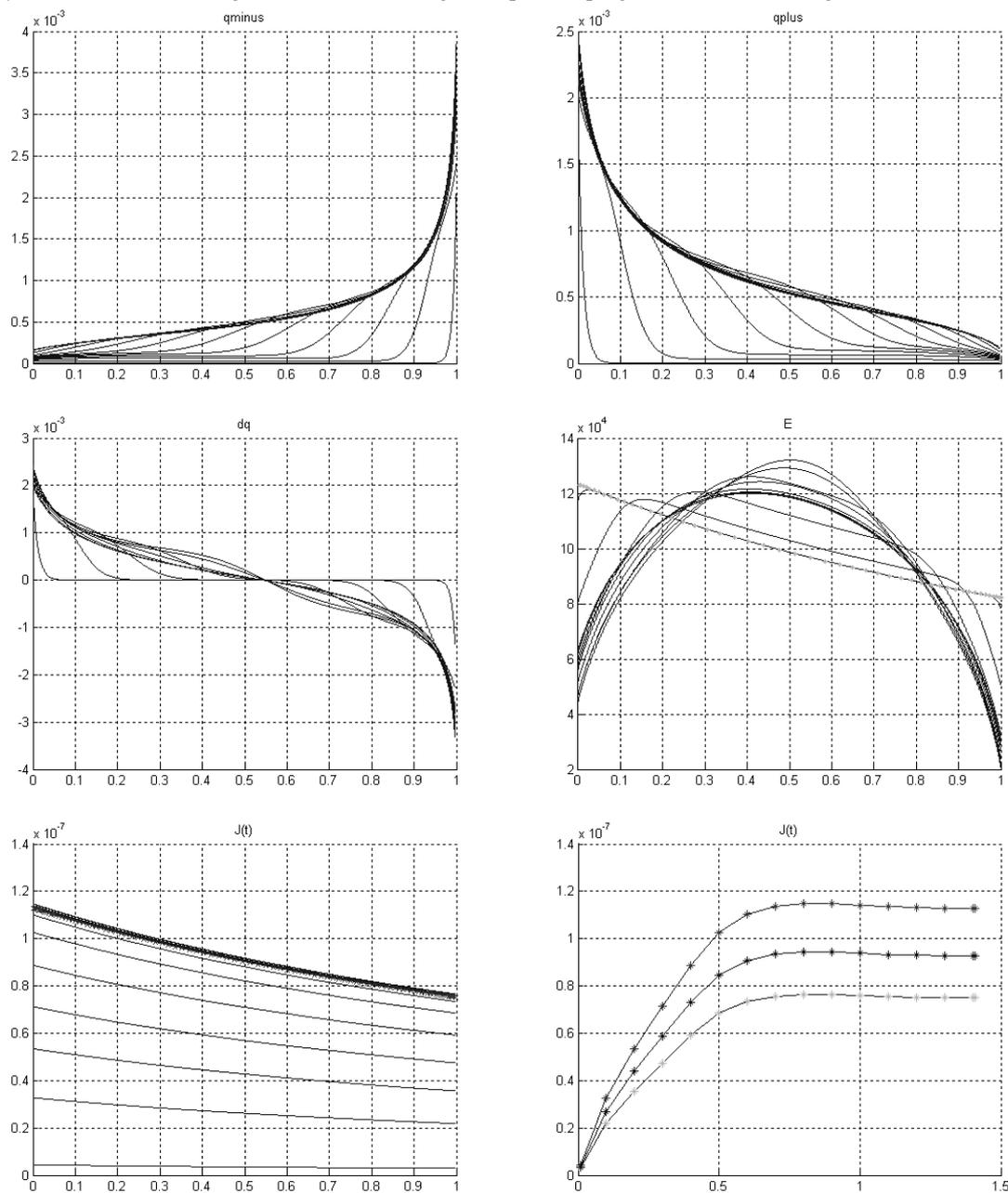


Рис.13.5

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов.

Вверху справа: распределение концентрации положительных ионов.

Посередине слева: распределение плотности объемного заряда.

Посередине справа: распределение напряженности электрического поля.

(электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: распределение плотности тока.

Внизу справа: зависимости плотности тока от безразмерного времени.

2.3) Сильно неоднородное поле: радиус внутреннего электрода: 0.005 м

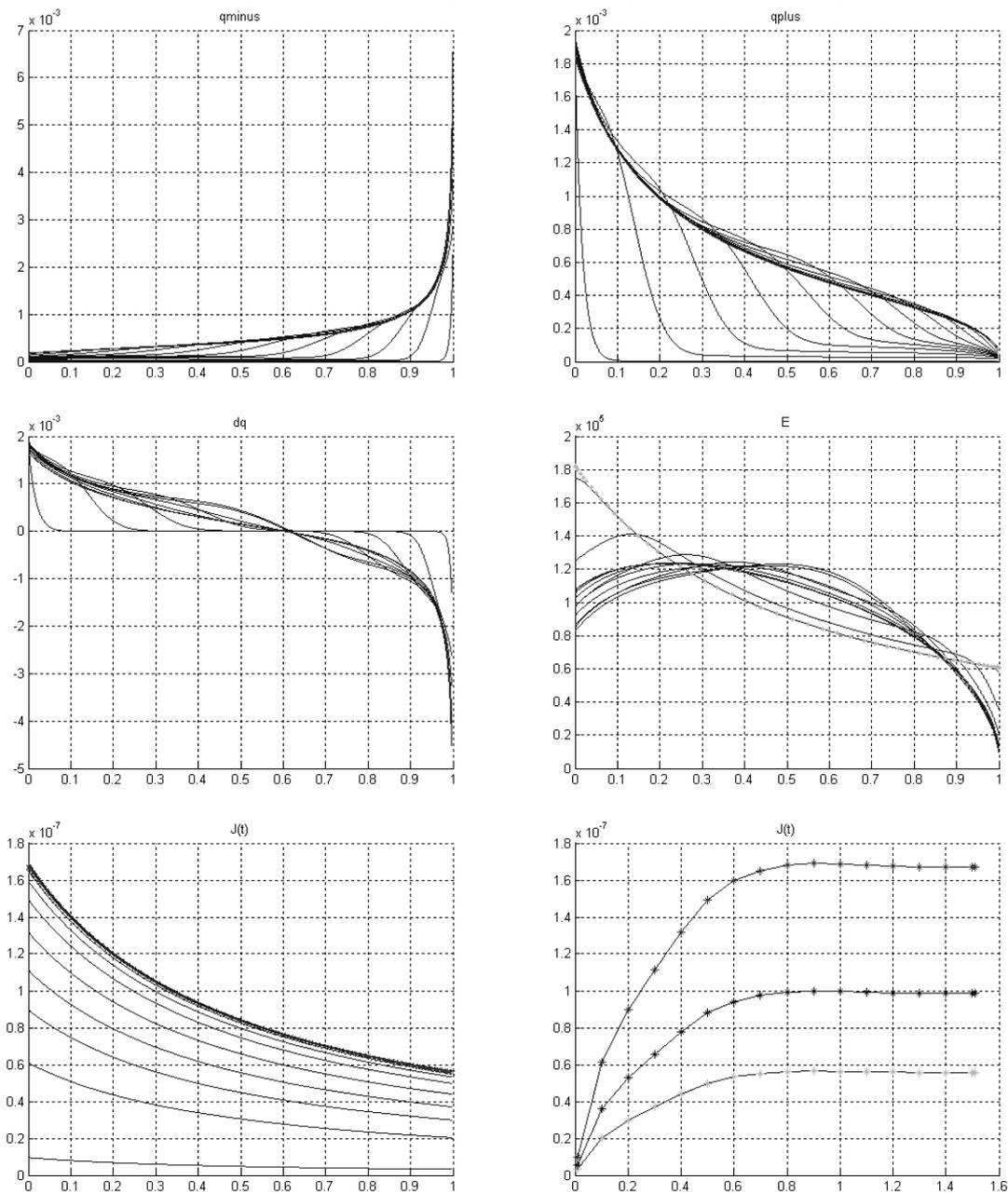


Рис.13.6

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов.*

Вверху справа: *распределение концентрации положительных ионов.*

Посередине слева: *распределение плотности объемного заряда.*

Посередине справа: *распределение напряженности электрического поля.*

(электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: *распределение плотности тока.*

Внизу справа: *зависимости плотности тока от безразмерного времени.*

2.4) Сильно неоднородное поле – радиус внутреннего электрода: 0.001 м

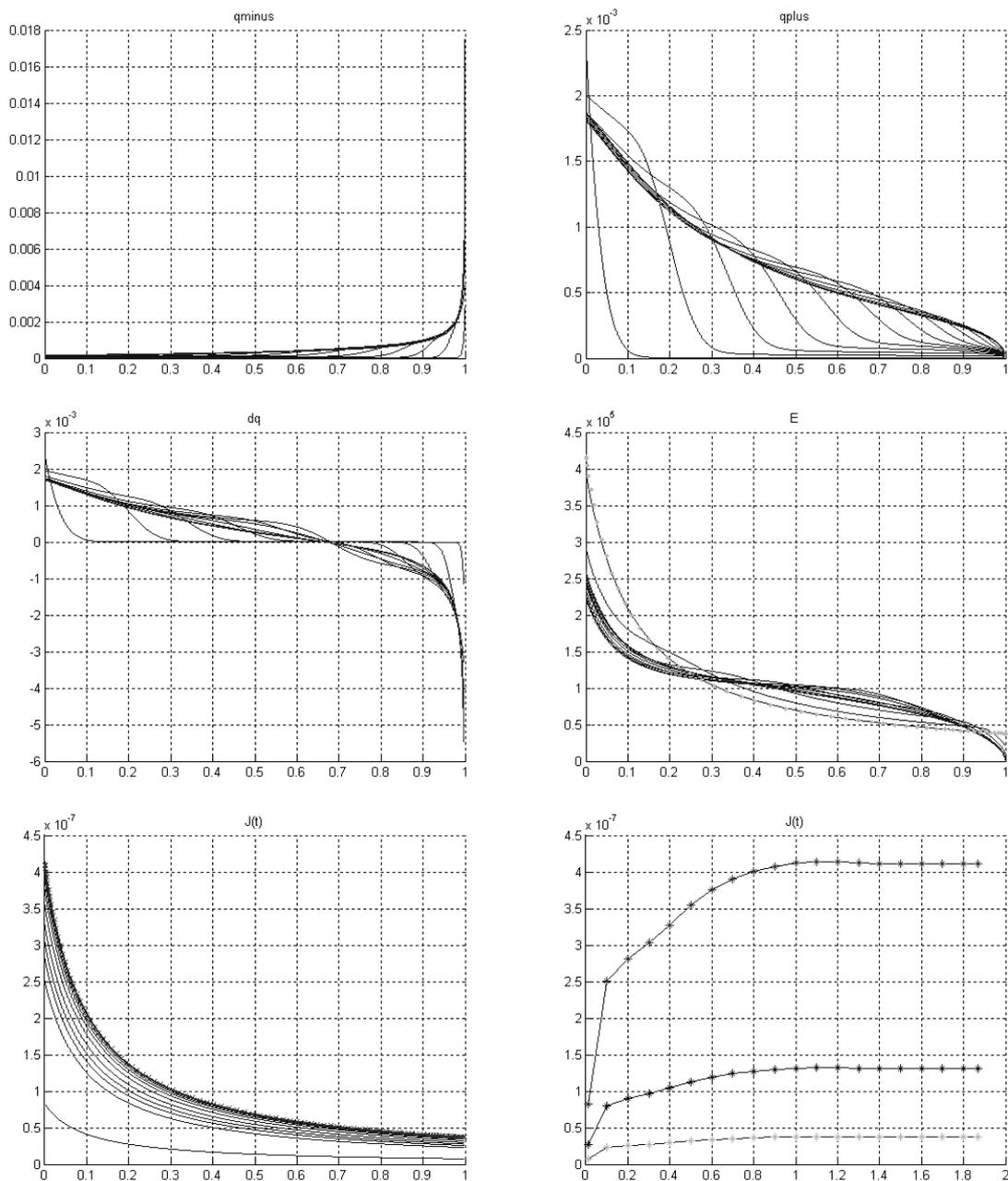


Рис.13.7

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов.*
 Вверху справа: *распределение концентрации положительных ионов.*
 Посередине слева: *распределение плотности объемного заряда.*
 Посередине справа: *распределение напряженности электрического поля.*
 (электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено)

Внизу слева: *распределение плотности тока.*
 Внизу справа: *зависимости плотности тока от безразмерного времени.*

Анализ результатов для случая слабо неоднородных полей показывает, что в первом случае (степень неоднородности не выше 10%) картина практически идентична однородному полю и симметрична: от каждого из электродов распространяются фронты коионов, амплитуда фронтов спадает со временем за счет рекомбинации. У каждого из электродов появляются области одноименного заряда, понижающие поле в приэлектродных областях. В установившемся режиме распределение поля практически симметрично, максимум поля лежит в середине МЭП. Если степень неоднородности поля более высока (например, достигает 30%) картина становится несимметричной: амплитуда фронта концентрации ионов с внутреннего электрода повышается, из-за более высокой напряженности стартового приэлектродного поля, по сравнению с амплитудой фронта концентрации с внешнего электрода. Соответственно повышается плотность гомозаряда у внутреннего электрода, по сравнению с внешним. Что касается области нулевого заряда, прежде лежащей в середине МЭП, то в рассматриваемом случае она сдвигается к внутреннему электроду. В слабонеоднородных полях - при внутренних радиусах от 1 до 0.1 картина близка к плоской задаче. Далее начинает существенно влиять неоднородность поля, скорости продвижения фронтов от внутреннего и внешнего электродов, а также плотности токов на них становятся различными, нулевая точка объемного заряда сдвигается вправо от середины межэлектродного промежутка, поле проваливается у каждого их электродов.

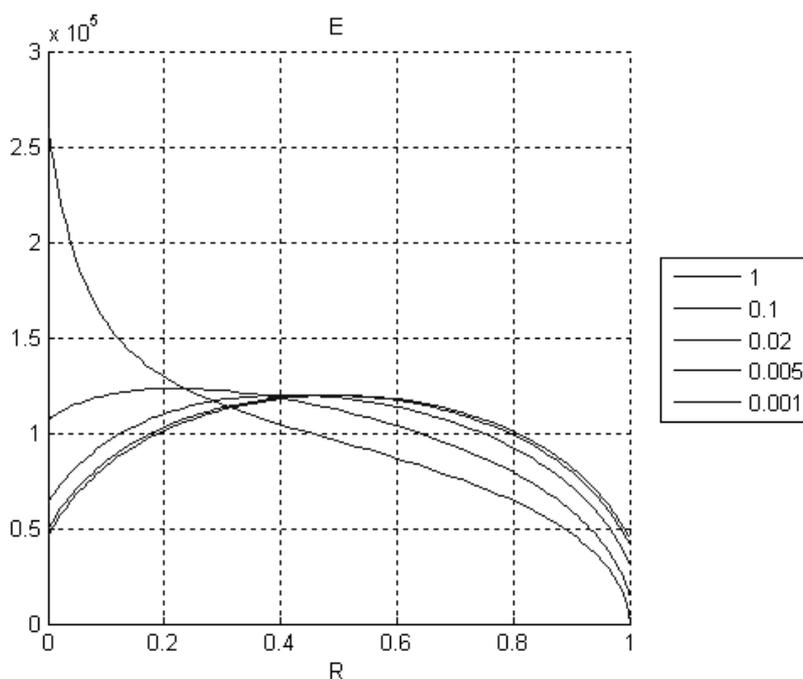


Рис.13.8 Распределение напряженности электрического поля для различных радиусов внутреннего электрода.

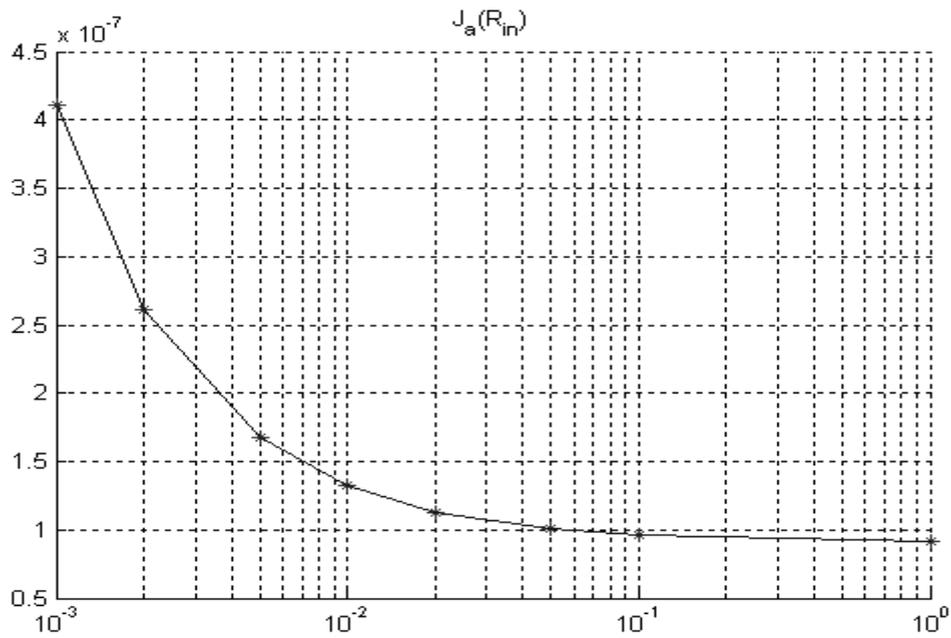


Рис.13.9 Зависимость плотности тока с анода от его радиуса. При больших R_{in} плотность тока, как и в плоском случае, слабо зависит от радиуса анода.

3. Рассмотрим влияние значения коэффициента рождения на ход процессов проводимости в сильно неоднородном поле. Коэффициент гибели равен единице. Коэффициент рождения зависит от напряженности поля по закону: $A = A_0 \exp(\beta E)$. Рекомбинация есть, диссоциация есть.

3.1) $A_0 = 0.001$

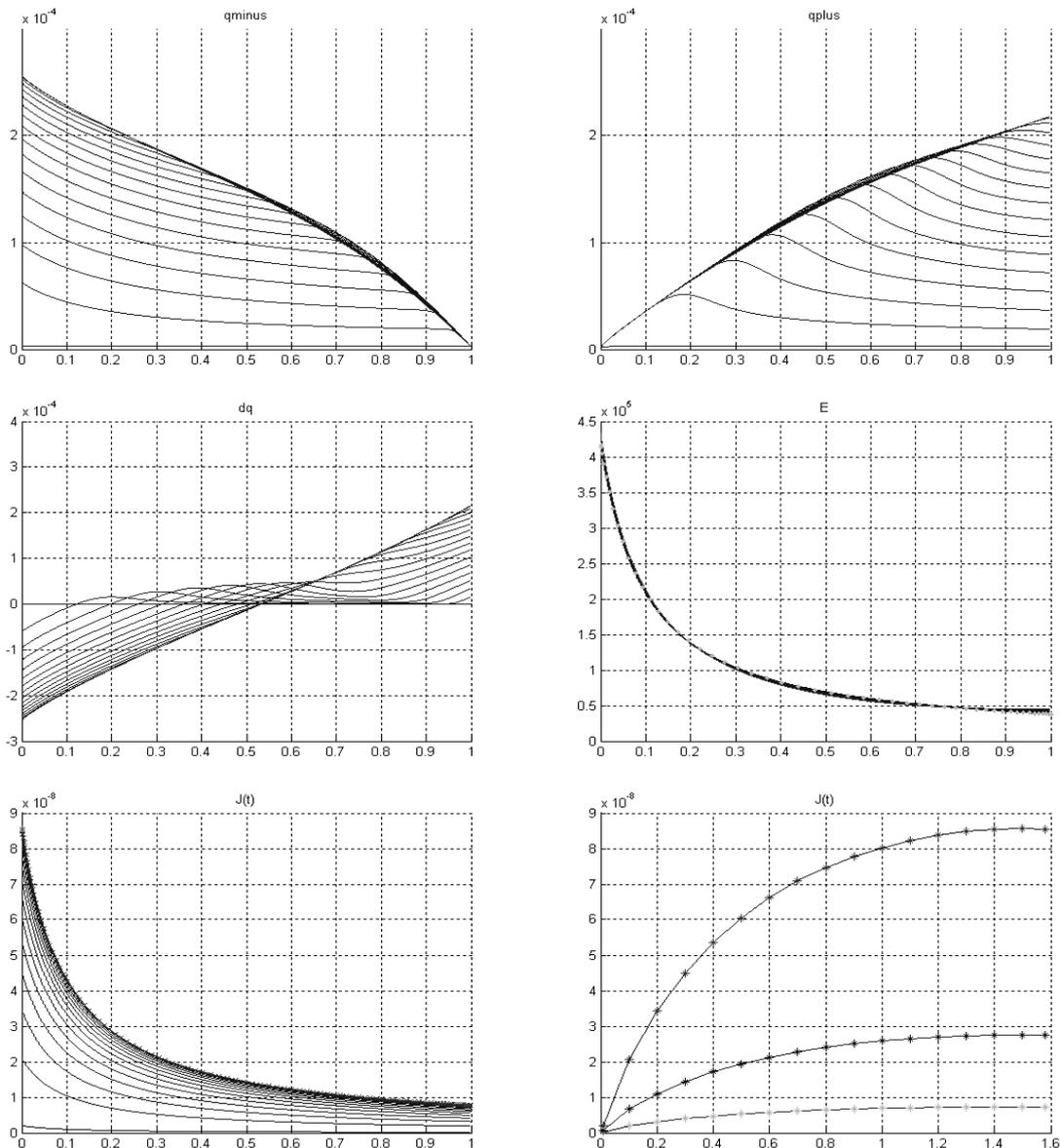


Рис.13.10

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов.*
 Вверху справа: *распределение концентрации положительных ионов.*
 Посередине слева: *распределение плотности объемного заряда.*
 Посередине справа: *распределение напряженности электрического поля.*
 (электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)
 Внизу слева: *распределение плотности тока.*
 Внизу справа: *зависимости плотности тока от безразмерного времени.*

3.2) $A_0 = 0.01$

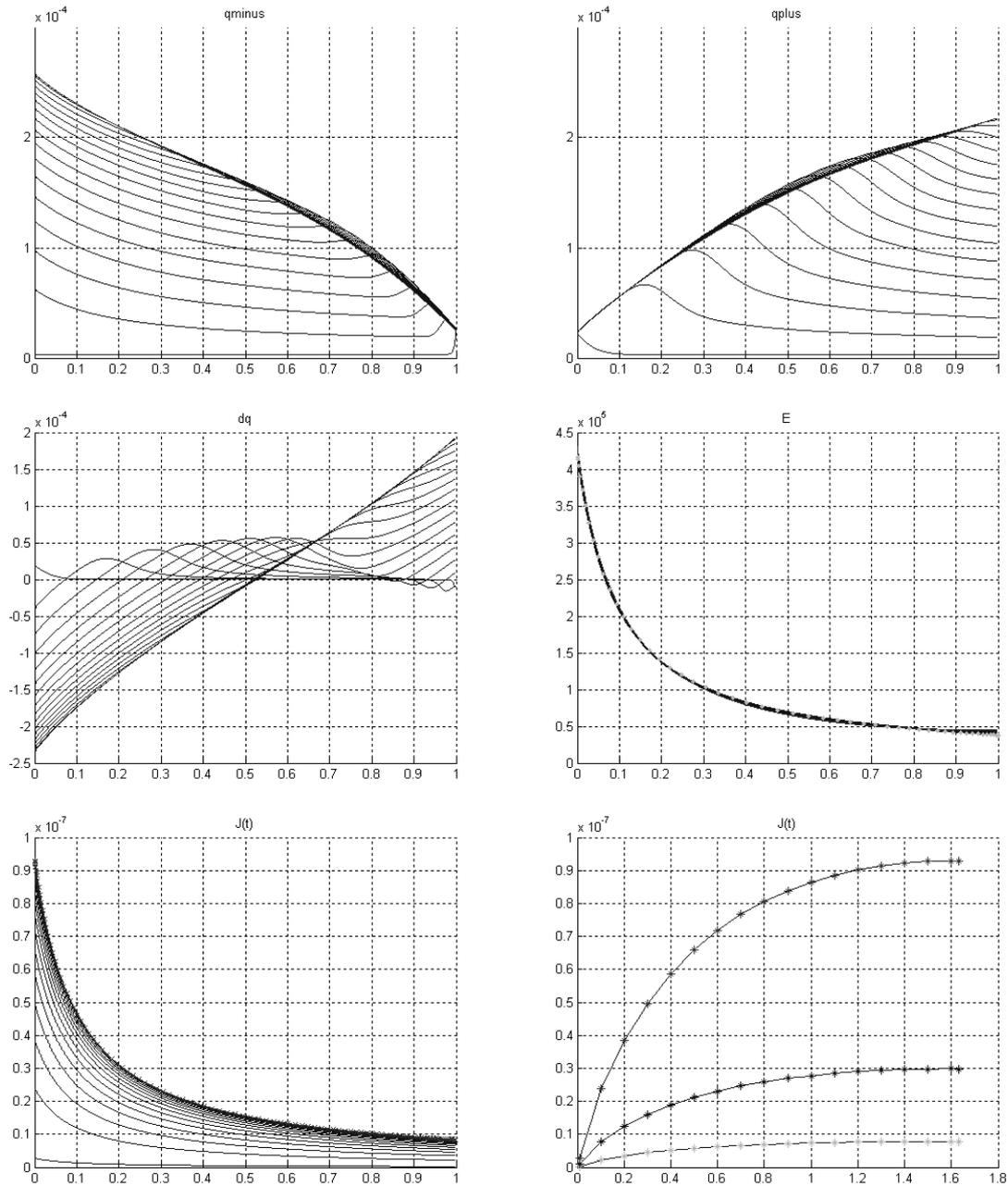


Рис.13.11

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов.*
 Вверху справа: *распределение концентрации положительных ионов.*
 Посередине слева: *распределение плотности объемного заряда.*
 Посередине справа: *распределение напряженности электрического поля.*
 (электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: *распределение плотности тока.*
 Внизу справа: *зависимости плотности тока от безразмерного времени.*

3.3) $A_0 = 0.1$

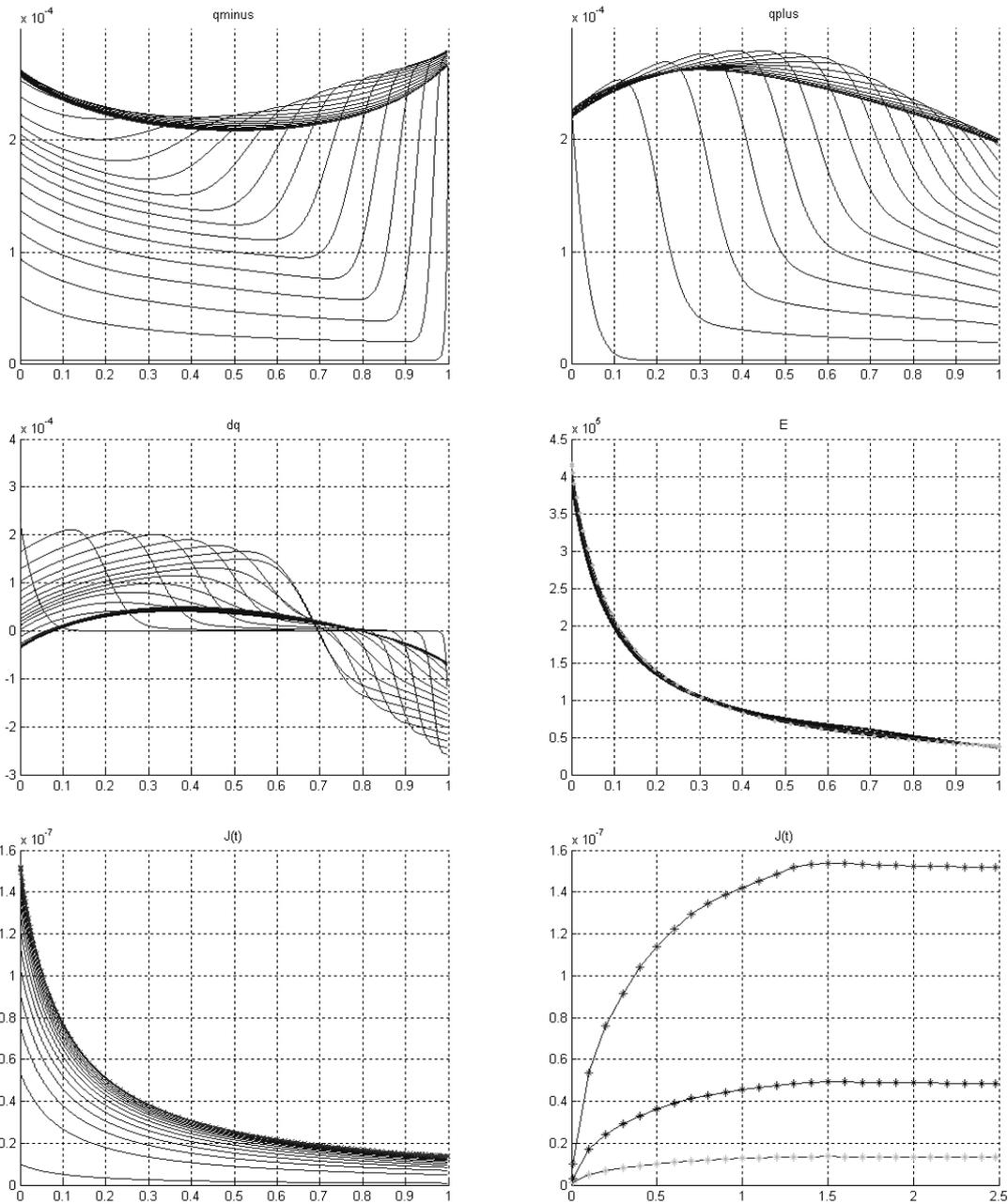


Рис.13.12

Вверху слева: *распределение концентрации отрицательных ионов.*
 Вверху справа: *распределение концентрации положительных ионов.*
 Посередине слева: *распределение плотности объемного заряда.*
 Посередине справа: *распределение напряженности электрического поля.*
 (электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: *распределение плотности тока.*
 Внизу справа: *зависимости плотности тока от безразмерного времени.*

3.4) $A_0 = 0.2$

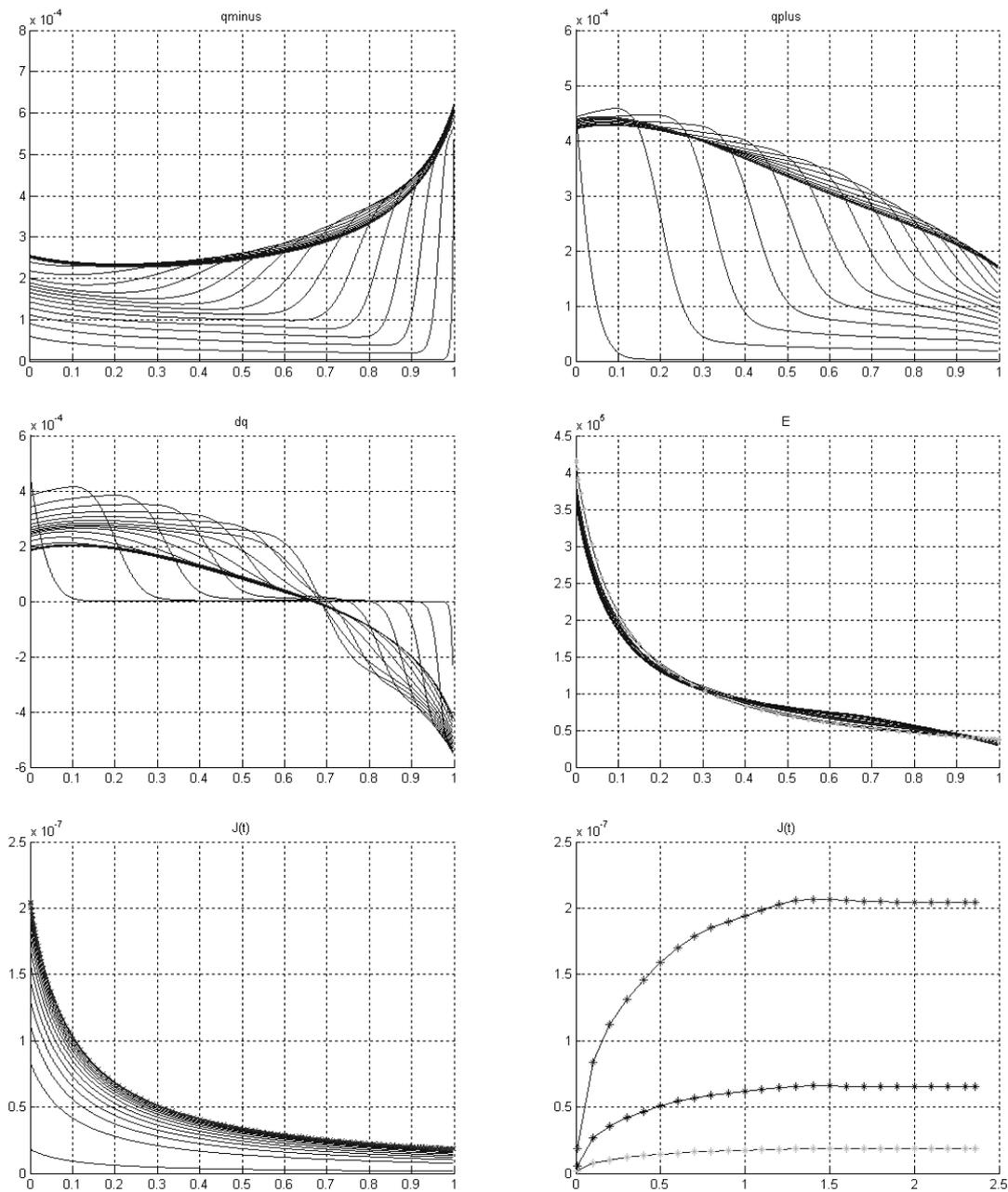


Рис.13.13

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов.

Вверху справа: распределение концентрации положительных ионов.

Посередине слева: распределение плотности объемного заряда.

Посередине справа: распределение напряженности электрического поля.

(электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: распределение плотности тока.

Внизу справа: зависимости плотности тока от безразмерного времени.

3.5) $A_0 = 1$

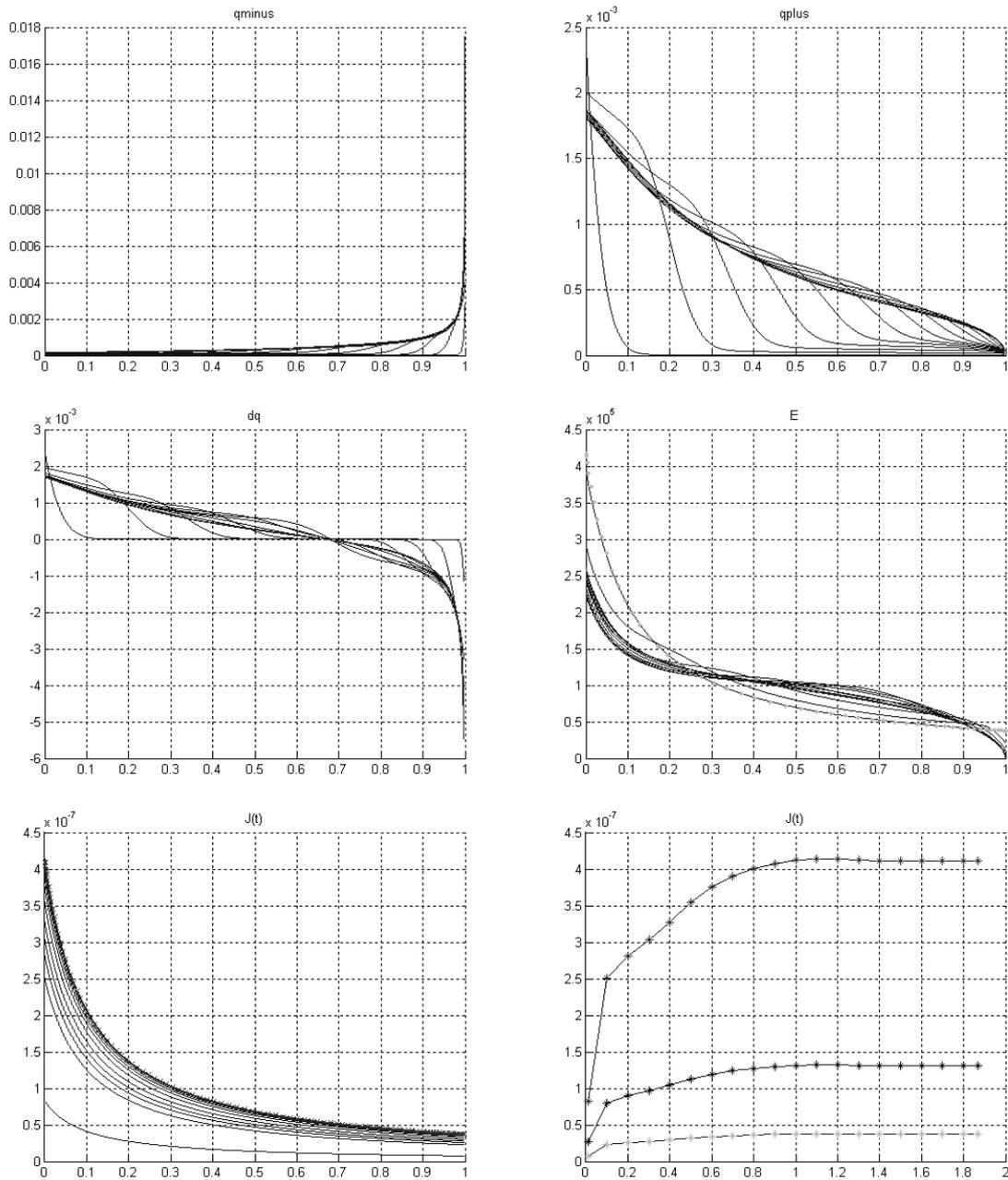


Рис.13.14

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов.

Вверху справа: распределение концентрации положительных ионов.

Посередине слева: распределение плотности объемного заряда.

Посередине справа: распределение напряженности электрического поля.

(электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: распределение плотности тока.

Внизу справа: зависимости плотности тока от безразмерного времени.

Анализ результатов с вариацией коэффициентов рождения показывает: При малом рождении - от электродов распространяются характерные волны дефицита концентрации коионов на фоне существенной диссоциации в объеме, повышающей фоновую концентрацию. Скорости распространения фронтов от анода и катода различны: соответственно с первоначальным распределением поля. У внутреннего (анода) скорость выше и спадает по направлению к внешнему - катоду, а у внешнего (катода) меньше и возрастает к внутреннему. Благодаря малому влиянию рекомбинации (концентрации ионов малы) это приводит к повышению концентрации положительного заряда, распространяющейся от внутреннего электрода. При этом в приэлектродных зонах, как и в плоском случае, появляется избыточный заряд, противоположного с электродом знака, а поле у электродов повышается. При повышении коэффициента рождения до $A=0,05$. рост концентрации положительного заряда по мере продвижения его фронта замедляется, а волны объемного заряда приобретают характерную биполярную структуру: у внутреннего электрода область отрицательного (гетерозаряда), далее область положительного - гомозаряда. Следует заметить, что у внешнего электрода биполярная структура вырождена.

Критическое значение коэффициента рождения: $A_0=0,2$. При этом рождении начинают влиять рекомбинационные процессы и концентрация коионов по мере продвижения фронта, начинает спадать. Фронт объемного заряда теряет биполярную структуру, гетерозаряд исчезает и появляется гомозаряд. Соответственно этому напряженность поля у каждого из электродов проваливается. При больших значениях рождения картина приобретает типовой характер: наблюдается существенный спад концентрации обеих фронтов под действием рекомбинации, фронты гомозаряда, распространяющиеся от каждого из электродов и уменьшение напряженности поля у обоих электродов.

На рис.13.15 приведены сводные картины распределения напряженности поля и зависимости плотности тока на аноде от коэффициента рождения. Из представленных ниже графиков видно, что плотность тока прямо пропорциональна коэффициенту рождения. Также было и в плоской одномерной задаче. При больших коэффициентах рождения поле у катода спадает практически до нуля и примерно в два раза спадает у анода (по сравнению с электростатическим случаем в отсутствии объемного заряда). Т.о. определяющими являются поверхностные процессы рождения.

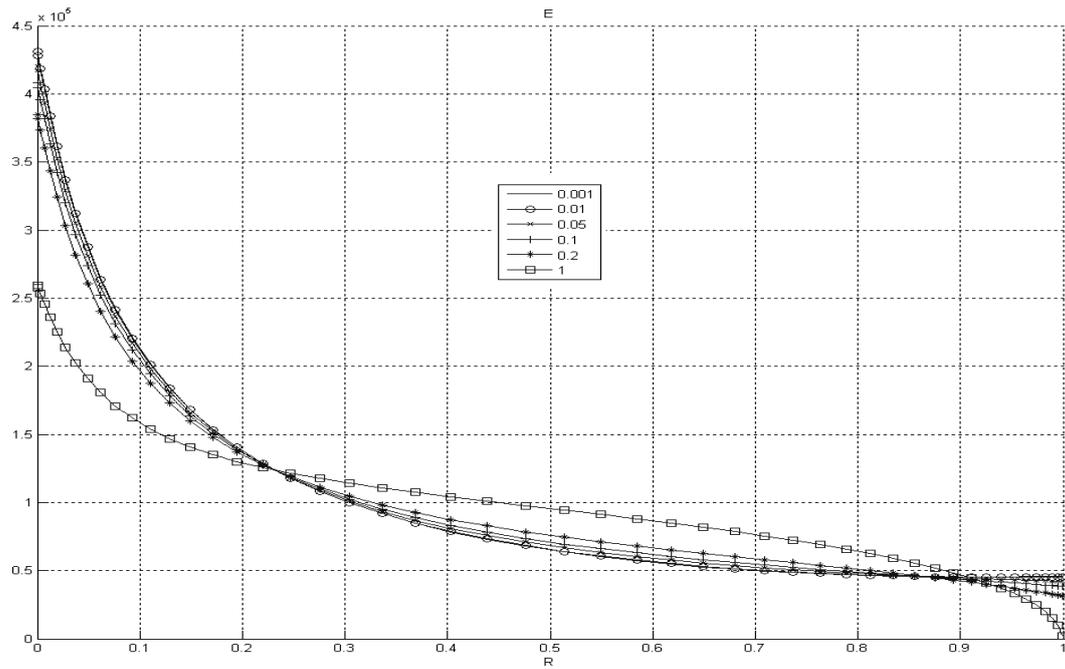


Рис.13.15 Распределение напряженности поля в стационаре для различных значений коэффициента рождения A_0 .

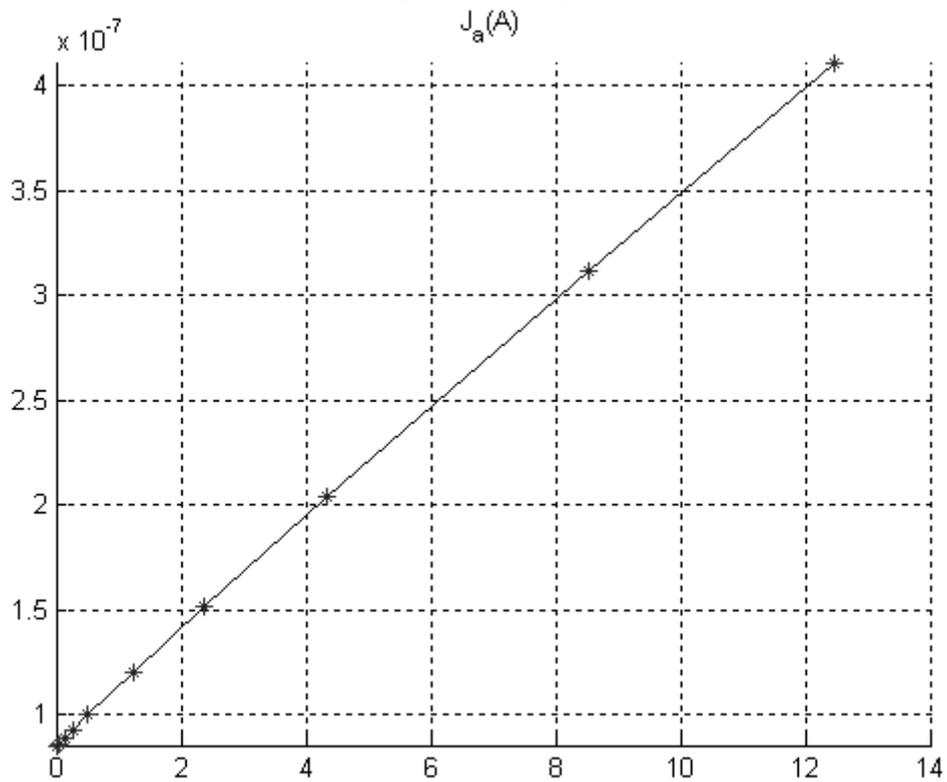


Рис.13.16 Зависимость тока насыщения от коэффициента рождения A .

4. Рассмотрим влияние различия в подвижностях ($b_+ \neq b_-$). На ход процесса токопрохождения в случае несимметричных электродов типа цилиндр в цилиндре. Диссоциация по Френкелю-Онзагеру. Коэффициент рождения зависит от напряженности поля по закону: $A = A_0 e^{\sqrt{\beta E}}$ $A_0 = 0.1$. Рекомбинация происходит по закону Ланжевена. Подвижность положительного иона $B_2 = 7.74 \cdot 10^{-10}$. Радиус внутреннего электрода: 0.001

4.1) Подвижность отрицательного иона меньше положительного: $B = 5.74 \cdot 10^{-10}$

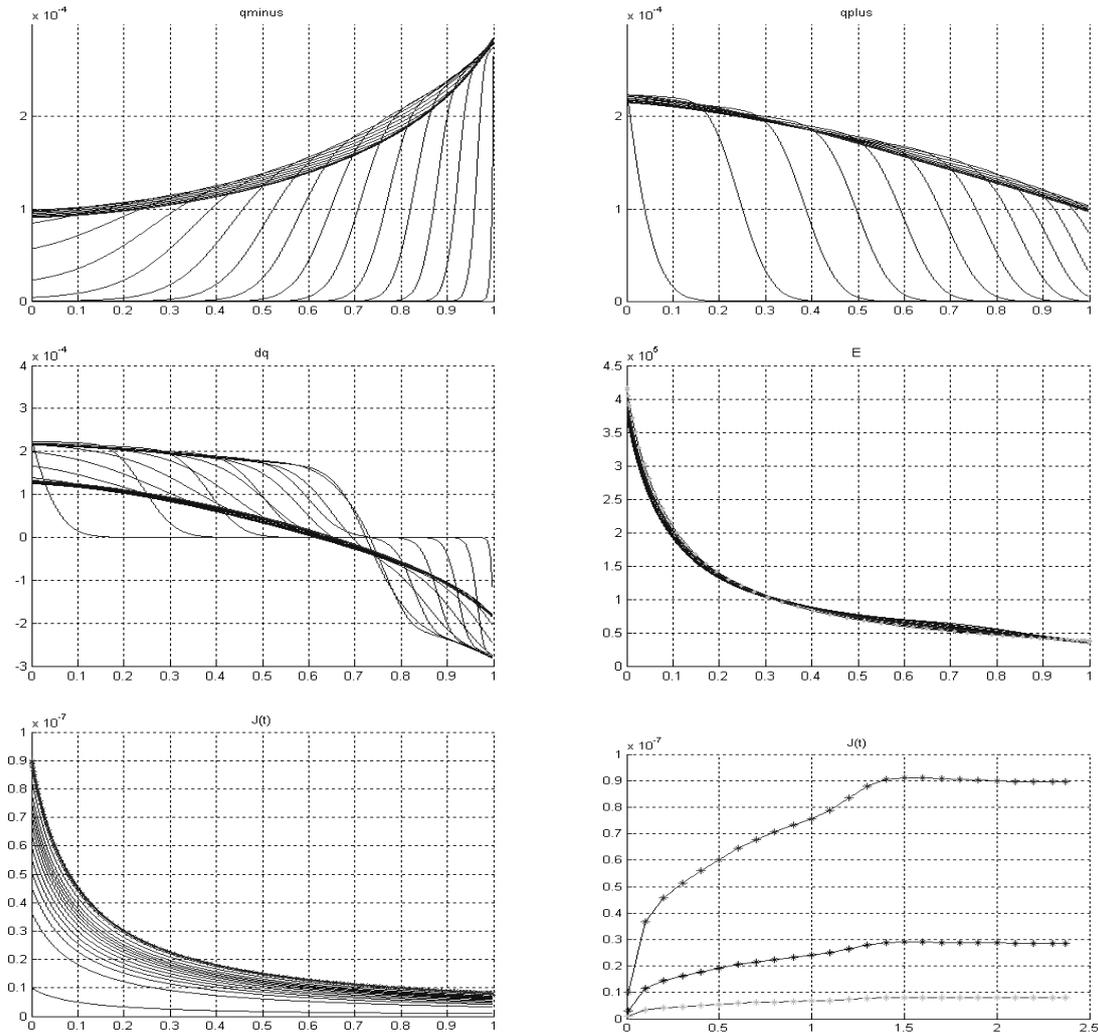


Рис.13.17

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов.
Вверху справа: распределение концентрации положительных ионов.
Посередине слева: распределение плотности объемного заряда.
Посередине справа: распределение напряженности электрического поля.
 (электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)
Внизу слева: распределение плотности тока.
Внизу справа: зависимости плотности тока от безразмерного времени.

4.2) Подвижность отрицательного иона: $V = 3.74 \cdot 10^{-10}$

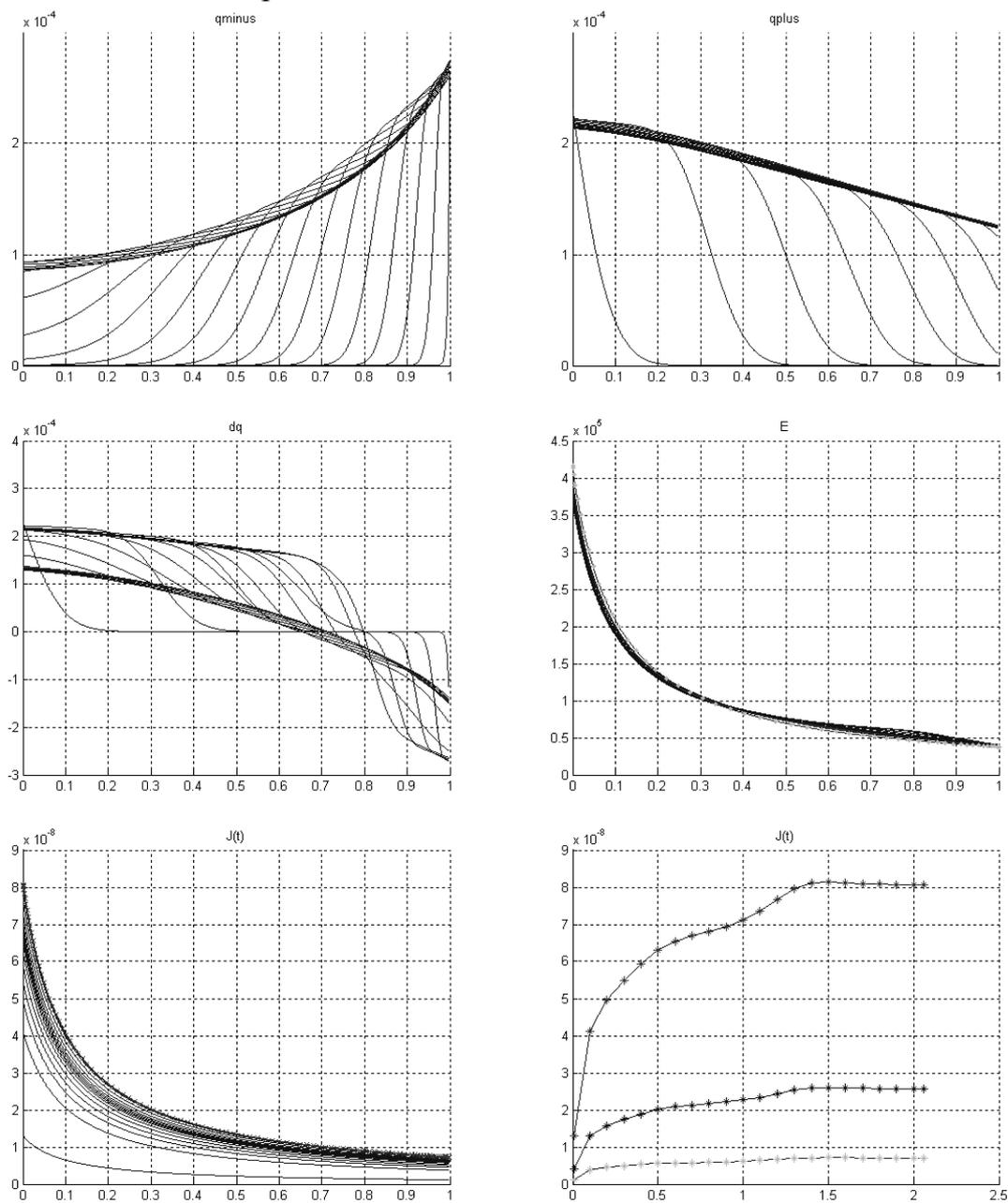


Рис.13.18

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов.

Вверху справа: распределение концентрации положительных ионов.

Посередине слева: распределение плотности объемного заряда.

Посередине справа: распределение напряженности электрического поля.

(электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: распределение плотности тока.

Внизу справа: зависимости плотности тока от безразмерного времени.

4.3) Подвижность отрицательного иона $V = 1.74 \cdot 10^{-10}$

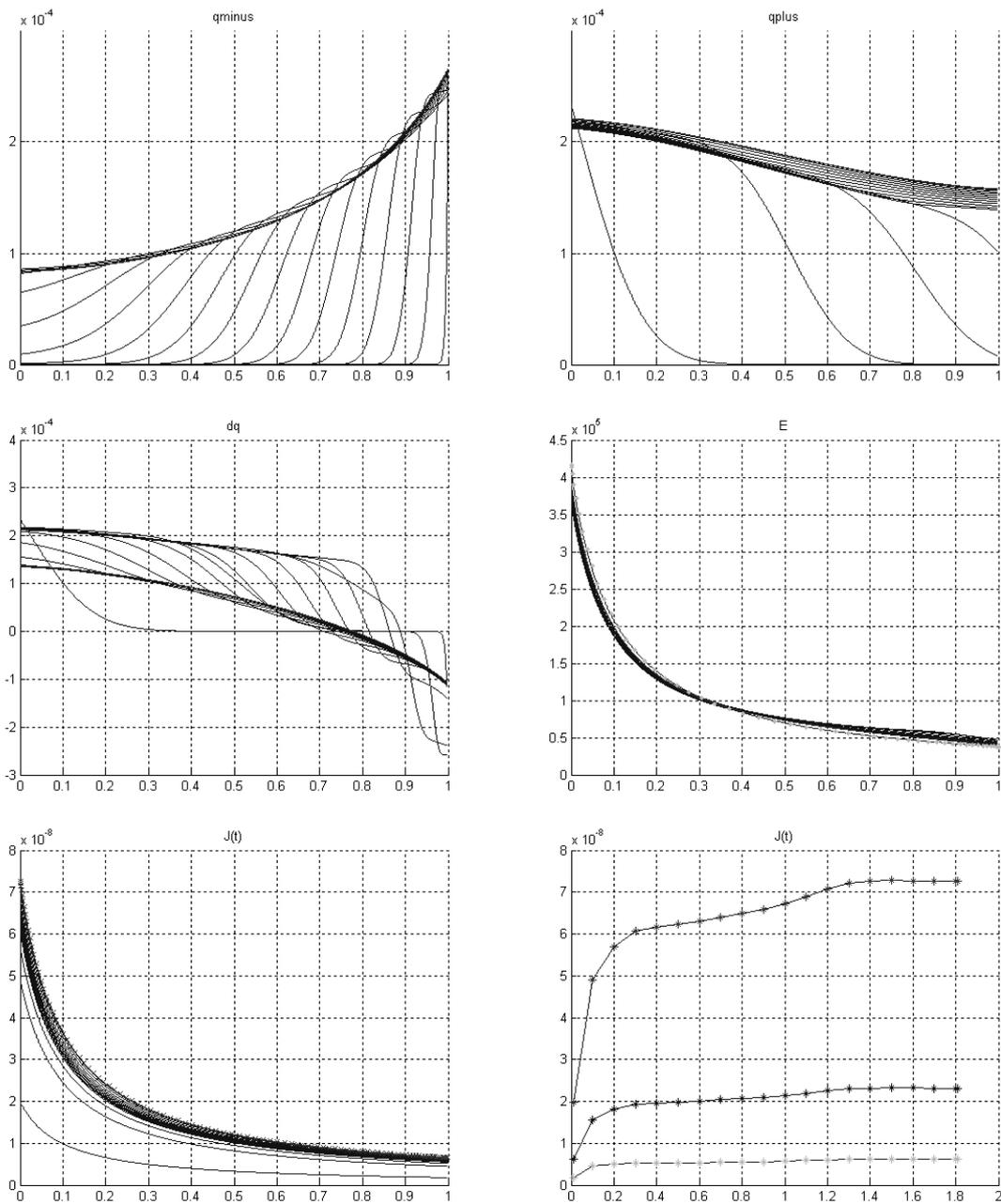


Рис.13.19

Вверху слева: распределение концентрации отрицательных ионов.

Вверху справа: распределение концентрации положительных ионов.

Посередине слева: распределение плотности объемного заряда.

Посередине справа: распределение напряженности электрического поля.

(электростатическое поле при $\rho=0$ обозначено \longrightarrow)

Внизу слева: распределение плотности тока.

Внизу справа: зависимости плотности тока от безразмерного времени.

С увеличением подвижности положительного иона (относительно отрицательного) скорость продвижения фронта положительных ионов возрастает, а эффективность их рекомбинации с отрицательными ионами спадает. Точка перехода через нуль в распределениях объемного заряда сдвигается к внешнему электроду, а на зависимости тока от времени появляется два участка, соответствующих быстрому и медленному иону. Фронт положительных ионов при снижении их подвижности в 4,5 раза, до значения $V=1.74 \cdot 10^{-10}$, проскакивает межэлектродный промежуток практически без рекомбинации, что отодвигает точку перехода через нуль в распределениях объемного заряда ближе к катоду и картина приближается к случаю униполярной инжекции. Уменьшение подвижности одного из ионов также сказывается на плотности полного тока. Значение плотности полного тока в стационаре несколько уменьшается с уменьшением подвижности одного из ионов.

Литература

1. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
2. Стишков Ю.К. Остапенко А.А. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
3. Mirotvorsky V.O., Stishkov Y.K. The structure and the properties of bipolar near-electrode layers in liquid dielectrics // Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Atlanta, 1998. Vol. 2. P. 428–432.
4. Панкратьева И.Я., Полянский Д.А. Исследования электризации слабопроводящих жидкостей в рамках четырех компонентной среды// Современные проблемы электрогидродинамики и электрофизики жидких диэлектриков: Тезисы докладов III Междунар. Конф. 28 июня – 1 июля. Петродворец. – СПб, 1994. с. 102.
5. Миротворский В.О. Стишков Ю.К. Влияние приэлектродных реакций на распределение электрических характеристик системы электроды – жидкий диэлектрик (численный эксперимент)// Современные проблемы электрогидродинамики и электрофизики жидких диэлектриков: Тезисы докладов III Междунар. Конф. 28 июня – 1 июля. Петродворец. – СПб, 1994. с. 94.
6. Стишков Ю.К. Численные методы моделирования электрогидродинамических процессов. (Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета)// Из-во СПбГУ, 2000г.
7. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. М.Наука, 1971
8. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. Л., 1972.
9. Френкель Я.Н. К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках. ЖЭТВ, 1938, т.8
10. Панкратьева И.Л., Полянский В.А. Моделирование ЭГД течений в слабопроводящих жидкостях ПМТФ. 1995. Т. 36. N 4. С. 36–44.
11. Polyansky V.A., Faizulin R.T., Pankratieva I.L., Sakharov V.I. On some electrohydrodynamic phenomena due to charge injection into a flow of a low-conductivity liquid //Conf. Record of 12th Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids. Roma. 1996. P. 111–113.
12. Полянский В.А., Файзулин Р.Т., Панкратьева И.Л., Сахаров В.И. Численное моделирование электрогидродинамического течения слабопроводящей жидкости в канале при наличии инжекции заряда в поток // Доклады IV Международной конференции "Современные

- проблемы электрогидродинамики и электрофизики жидких диэлектриков". СПб.,1996. С. 121–129.
13. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М. БИНОМ. Лаборатория знаний 2004
 14. В.В.Блощицын, Ю.К.Стишков, А.М.Шапошников Моделирование процессов ионной проводимости многокомпонентных слабопроводящих сред в Malab, Сборник докладов VIII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей», июнь 2006, г. Санкт-Петербург.
 15. Felici N.J., D.C. conduction in liquid dielectrics. I// Divet current. 1971. Vol. 2. N 3.
 16. Felici N.J., D.C. conduction in liquid dielectrics. II// Divet current. 1971. Vol. 2. N 4.
 17. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. – М.: Наука, 1969. 432 с.
 18. Стишков Ю.К. Электрогидродинамическая модель проводимости изолирующих жидкостей: Автореф. канд. дис. Л., 1971.
 19. Гогосов В.В., Полянский В.А. Электродинамика: задачи и приложения, основные уравнения, разрывные решения. Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа. Т. 10. – М.: ВИНТИ, 1976. с. 5 –72.
 20. Остроумов Г.А. Некоторые гидродинамические явления, сопровождающиеся прохождением тока через изолирующие жидкости // Журнал экспериментальной и технической физики, 1956, Т.30, вып. 2, с.282-286.
 21. Левич В.Г. Физико-Химическая гидродинамика ФИЗМАТГИЗ, 1959
 22. Полянский В.А., Файзулин Р.Т., Панкратьева И.Л., Сахаров В.И. Численное моделирование электрогидродинамического течения слабопроводящей жидкости в канале при наличии инжекции заряда в поток // Доклады IV Международной конференции "Современные проблемы электрогидродинамики и электрофизики жидких диэлектриков". СПб.,1996. С. 121–129
 23. Никурадзе А. Жидкие диэлектрики. ОНТИ, 1936. 350 с.
 24. Льюис Т. // Прогресс в области диэлектриков. Ч. 1. – М.: Госэнергоиздат, 1962. 310с.
 25. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. – М.: Высшая школа, 1971. 192 с.
 26. Миротворский В.О., Стишков Ю.К. Численное моделирование ЭГД-процессов в тернарных ионных процессах. (Доклады V Международной научной конференции,) В сб."Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей". Санкт-Петербург. 1998. с.84-87

27. Mirotvorsky V.O., Stishkov Y.K. Bipolar structures in ternary ionic systems (quantitative experiment). // Proceedings of 1999 IEEE 13-th International Conference on dielectric Liquids. Nara, Japan. 1999, p.245-248
28. В.В.Блощицын, Ю.К.Стишков, А.М.Шапошников Моделирование ионной проводимости многокомпонентных слабопроводящих сред в Matlab, Сборник докладов VIII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей», июнь 2006, г. Санкт-Петербург.
29. Остроумов Г.А. Наблюдение электрокондуктивной конвекции в электролитах // Журнал экспериментальной и технической физики, 1955, Т.29, вып. 4 (10), стр. 529-532
30. Гроссу Ф.П., Болога М.К. Об электризации слабопроводящей жидкости в электрическом поле // Сборник докладов VIII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей», СПб, 2006 – 288 С.
31. Грошев А.К., Михайлов С.А., Стишков Ю.К. Влияние свойств границы электрод-жидкость на высоковольтную проводимость жидких диэлектриков // Тезисы докладов III Межреспубликанского семинара, Гродно, 1992.
32. Борисова М.Э., Койков С.Н. Физика диэлектриков. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 340 с.