

DOI: [10.7242/1999-6691/2022.15.2.15](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2022.15.2.15)

УДК 517.958:57

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КОНВЕКЦИИ, ГЕНЕРИРУЕМОЙ БЫСТРО ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИЕЙ

Р.Р. Сираев, Д.А. Брацун

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Российская Федерация

Предлагается математическая модель электрогидродинамической конвекции, которая возбуждается в смеси бензола и хлорбензола при воздействии сильно неоднородного переменного электрического поля. Неоднородность поля определяется формой электродов, один из которых плоский, а второй представляет собой острей, ориентированное перпендикулярно плоскости первого электрода. Эксперименты, проведенные для поля, обладающего частотой осцилляций 50 Гц, показали, что осредненное конвективное течение при заданном максимальном напряжении между электродами наблюдается только при мольной доле хлорбензола не менее 0,4. Течение возникает пороговым образом и выглядит как узкая, интенсивная струя, направленная от острого электрода в сторону плоскости и замыкаемая осесимметричным возвратным течением. Предлагаемая модель объясняет это явление на основе взаимодействия двух полей заряженных частиц. Острый электрод каждые полпериода служит источником электронов за счёт эффекта холодной автоэлектронной эмиссии. Считается, что молекулы хлорбензола имеют нескомпенсированный дипольный момент, то есть в сильном электрическом поле молекула хлорбензола принимает электрон и образует отрицательный ион. Однако электрон может существовать достаточно долго и в независимом состоянии, например, в растворе полярного диэлектрика из-за эффекта сольватации его средой. Таким образом, предполагается, что процесс ионизации осуществляется как на электроде–инжекторе, так и в объёме среды. Математическая модель электроконвекции включает уравнение Навье–Стокса, уравнения переноса электронов и ионизированных молекул хлорбензола, а также уравнение для переменного электрического поля. Граничные условия на остром электроде формулируются так, чтобы учитывалась холодная эмиссия электронов, которая описывается кусочно-линейной аппроксимацией закона Фаулера–Нордгейма. Исследование работоспособности полученной модели проведено методом прямого численного расчёта нестационарных физических полей. Показано, что при игнорировании присутствия электронов в объёме среды осреднённая электрогидродинамическая конвекция не возникает, даже если острый электрод продолжает инжектировать молекулы хлорбензола. Модель объясняет большинство экспериментальных фактов. Как и в эксперименте, возбуждение конвекции критически зависит от мольной доли хлорбензола в двойной смеси и происходит пороговым образом. Численное моделирование демонстрирует структуру конвективного течения, которая качественно и количественно согласуется с экспериментальными наблюдениями. Результаты численных экспериментов создают хорошую основу для развития осреднённой теории электрогидродинамической конвекции.

Ключевые слова: конвективная неустойчивость, неоднородное переменное электрическое поле, холодная автоэмиссия электронов, вычислительный эксперимент

NUMERICAL SIMULATION OF ELECTROHYDRODYNAMIC CONVECTION INDUCED BY FAST OSCILLATING FIELD EMISSION

R.R. Siraev and D.A. Bratsun

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

The paper presents a mathematical model of electrohydrodynamic convection in a mixture of benzene and chlorobenzene subjected to highly inhomogeneous alternating electric field. The field inhomogeneity is determined by the shape of the electrodes, of which one is a flat electrode, and the other is a tip oriented perpendicular to the plane of the first electrode. Recent experiments carried out with a field oscillating at a frequency of 50 Hz have shown that the excitation of an averaged convective flow at a given maximum voltage between the electrodes (8 kV) is observed only at a mole fraction of chlorobenzene of at least 0.4. The flow arises in a threshold manner and is a narrow intense jet directed from the sharp electrode towards the plane closed by an axisymmetric return flow. We propose a model that explains this phenomenon by analyzing the interaction between two fields of charged particles. The sharp electrode injects electrons every half period due to cold field emission. We assume that a chlorobenzene molecule has an uncompensated dipole moment, i.e., in a strong electric field, a chlorobenzene molecule gains an electron and forms a negative ion. However, an electron can exist in a polar dielectric solution for a long time due to the effect of its solvation by the medium. Therefore, the ionization process occurs both at the injector electrode and in the bulk of the medium. The mathematical model includes the Navier–Stokes equation, the transport equations for electrons and ionized chlorobenzene molecules, and the equation of alternating electric field. The sharp electrode boundary conditions are formulated to take into account the cold emission of electrons, which is described by a piecewise linear approximation of the Fowler–Nordheim law. The study of the performance of the proposed model was carried out by the method of direct numerical simulations of non-stationary physical fields. It is shown that if the presence of electrons in the volume of the medium is ignored, the averaged electrohydrodynamic convection does not occur, even if the sharp electrode continues to inject chlorobenzene molecules. The proposed model explains most of the experimental facts. As in the experiment, the excitation of convection critically depends on the mole fraction of chlorobenzene in the binary mixture. The calculated and experimentally observed structures of the convective flow are in good qualitative and quantitative agreement. The results of numerical experiments provide a good basis for the development of an averaged theory of electrohydrodynamic convection.

Key words: convective instability, inhomogeneous alternating electric field, cold field emission of electrons, numerical experiment

1. Введение

В последние годы поведение слабопроводящих смесей под действием электрического поля притягивает всё большее внимание исследователей в связи с важными приложениями в нефтегазовой промышленности. Как известно, нефть — природная жидкость, которая является сложной смесью различных углеводородов,

дифференцированных по молекулярной массе, и некоторых других химических соединений [1]. В момент извлечения из пласта смесь, как правило, также содержит воду, что нежелательно для дальнейшего технологического процесса. Таким образом, одной из наиболее насущных проблем, с которыми сталкиваются специалисты при нефтедобыче и первичной переработке нефти, — это её дегидратация [1, 2]. Вода содержится в добываемой смеси в виде эмульсии, и отделить её от нефтяных масел непросто. Хотя на данный момент разработано уже несколько подходов к решению проблемы дегидратации, но наиболее эффективными считаются методы, основанные на использовании электрического поля [3–6]. Капли диэлектрика испытывают действие так называемой диэлектрофоретической силы, которая отклоняет их в сторону от направления общего потока эмульсии. Это способствует коалесценции (слиянию) микроскопических капель воды в более крупные образования, которые могут быть собраны и извлечены из нефти. Условием возникновения диэлектрофоретической силы является неоднородность прикладываемого электрического поля. Важным фактом последних лет стало признание того, что переменное электрическое поле может работать не менее эффективно, чем постоянное поле. Тем не менее, в приведённых выше обзорах отмечается, что фундаментальные аспекты указанных процессов изучены ещё не в полной мере, и это препятствует разработке полноценно действующих технологий дегидратации, основанных на применении переменных электрических полей.

Одной из причин, которая затрудняет коалесценцию капель воды в водонефтяной эмульсии, служит возбуждаемая в потоке конвективная неустойчивость. Так как нефть считается слабопроводящей средой, то электрическое поле может вызывать в ней электрогидродинамические (ЭГД) течения различной природы. Основные положения электрогидродинамики и её определяющие уравнения сформулированы ещё в известной монографии Остроумова [7]. С тех пор в этой области получено много интересных результатов, обзор которых приводится в работах [8, 9]. ЭГД-конвекция, которая может возникать в водонефтяной эмульсии за счёт объёмного заряда, с точки зрения интересов производства является паразитной: она мешает сближению и коалесценции капель воды, что отрицательно сказывается на эффективности процесса дегидратации. Как видно из обзорных работ [8, 9], к настоящему моменту достаточно хорошо изучены процессы возбуждения ЭГД-течений в постоянных электрических полях, которые могут быть как однородными, так и неоднородными. При этом основной механизм неустойчивости связан с накоплением в среде заряда, который в слабопроводящей жидкости возникает за счёт либо автодиссоциации молекул, либо инжекции ионов с поверхности электродов [10, 11]. До последнего времени в литературе преобладали представления, что при замене постоянного электрического поля переменным условия для раскачивания неустойчивости ухудшаются, так как в объёме среды нескомпенсированный заряд сформироваться не успевают. Эффект проявляется тем сильнее, чем выше частота изменения поля.

Однако неустойчивость может наступить благодаря резонансным явлениям при осцилляциях поля с конечной частотой [12]. Стандартная постановка задачи включает здесь рассмотрение однородного переменного электрического поля. Тем не менее в вибрационной гидромеханике известен эффект возникновения среднего течения и при быстро осциллирующем силовом поле [13, 14]. Для этого требуется, чтобы система обладала определённой степенью неоднородности граничных условий, свойств среды или закона изменения поля. Можно было бы ожидать подобного эффекта и при действии на слабопроводящую жидкость электрического поля.

В недавней экспериментальной работе [15] изучалось поведение двойной смеси бензола и хлорбензола, которая была взята в качестве простейшей двухкомпонентной модели, имитирующей свойства нефти. Смесь заполняла замкнутый объём и была подвергнута воздействию быстро осциллирующего неоднородного электрического поля с частотой 50 Гц. Обнаружено, что при определенных условиях проведения эксперимента в смеси возбуждается конвекция, которая характеризуется интенсивным осреднённым течением жидкости. Главным условием появления ЭГД-неустойчивости оказывается мольная доля хлорбензола, которая не должна опускаться в смеси ниже 0,4. Отмечено, что конвекция возникает пороговым образом.

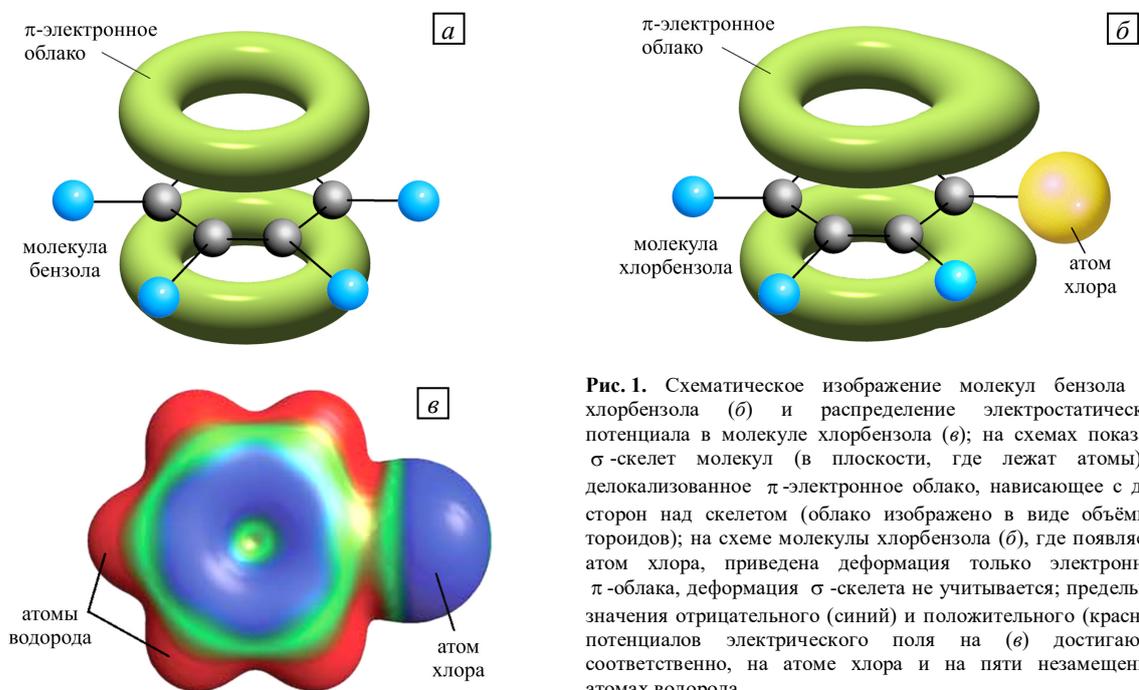
В данной работе предложена двухкомпонентная по зарядам электрополя математическая модель ЭГД-конвекции, которая включает в себя расчёт транспорта электронной плотности и концентрации ионов в объёме среды. Модель объясняет большинство экспериментально обнаруженных фактов. Динамические свойства модели исследуются с помощью прямого численного моделирования. Показано, что поверхностная инжекция ионов с электрода сама по себе не достаточна для объяснения существования осреднённого течения в силу низкой подвижности ионов. Наличие нескомпенсированного объёмного заряда в толще среды, который связан с проникновением туда электронов, является необходимым условием возбуждения ЭГД-конвекции. Проводится количественное сравнение с экспериментальными данными.

2. Математическая модель

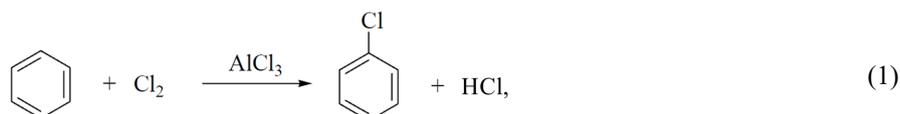
2.1. Электрохимия растворов бензола и хлорбензола

Бензол — органическое химическое соединение C_6H_6 , простейший ароматический углеводород, входящий в состав сырой нефти. Он имеет молярную массу 78,11 г/моль и представляет собой токсичную бесцветную

жидкость со специфическим сладковатым запахом. Как известно [16], молекула бензола является высокосимметричным образованием, все атомы, входящие в её состав, лежат в одной плоскости. Молекула включает шесть атомов углерода, каждый из которых образует три σ -связи, расходящиеся под углом 120 градусов. Две связи идут к соседним атомам углерода, а одна — к атому водорода. Атомы образуют правильный шестиугольник (σ -скелет), который служит хорошо узнаваемым символом бензола. У каждого атома углерода p -электроны перемещаются, в основном, в поперечном к плоскости σ -скелета направлении. Это приводит к тому, p -орбиталь каждого атома углерода ориентирована перпендикулярно плоскости молекулы бензола. Согласно современным представлениям [16], эти электроны синхронизируют своё поведение таким образом, что образуют единое π -электронное облако, которое выглядит как два тороидальных кольца, расположенных по обе стороны от плоскости молекулы бензола (Рис. 1а). Таким образом, неправильно говорить об отдельных парных взаимодействиях между электронами, скорее здесь формируется единая сопряжённая π -система, которую в химии принято называть системой с ароматической связью. То, почему бензол трудно вступает в реакции присоединения, объясняется структурой бензольного кольца: чтобы осуществить эту реакцию, необходимо разорвать единое π -электронное облако, а с энергетической точки зрения привести это в исполнение непросто. Существование единого облака для молекулы бензола выгодно, так как даёт выигрыш энергии в 150 кДж/моль, что в точности равняется энергии, которую нужно затратить, чтобы нарушить ароматическую связь. Таким образом, для бензола более характерны реакции замещения, а не присоединения, как для непредельных углеводородов.



Важной особенностью π -электронного облака является его подвижность. Под влиянием заместителей π -связь может деформироваться и смещаться к одному из атомов углерода. Это типичный сценарий возникновения полярности в молекуле. Например, если в бензольное кольцо ввести какой-нибудь заместитель, то осесимметричность π -электронного облака нарушится. Примером служит реакция галогенирования бензола, в результате которой появляются хлорбензол и соляная кислота:



Реакция (1) протекает только в присутствии катализатора AlCl_3 (другой вариант — в присутствии FeCl_3) и при температуре $+25^\circ\text{C}$. Роль катализатора заключается в поляризации нейтральной молекулы хлора с образованием электрофильной частицы Cl^+ (см. (2)), которая и участвует в замещении. Хлорбензол представляет собой ароматическое органическое соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ — бесцветную и легко воспламеняющуюся жидкость с молярной массой 112,56 г/моль.

В молекуле хлорбензола π -электронное облако сохраняет свою замкнутую структуру, так как часть электронной плотности атома хлора после реакции (1) делокализуется в общее пространство кольца (Рис. 1б). Однако равномерность распределения электронной плотности между всеми атомами углерода нарушается, так как хлор имеет электроотрицательность выше, чем атом углерода, к которому он присоединяется. Деформация совершается как в плоскости σ -скелета молекулы, так и в топологии π -электронного облака. Как следствие, можно предположить частичную поляризацию бензольного кольца. Рисунок 1в показывает объёмное поле электростатического потенциала в молекуле хлорбензола (по данным работы [17]). Хорошо видно, что благодаря π -облаку, электрическое поле характеризуется сложной структурой. Однако хлор, заместивший водород, создаёт в молекуле хлорбензола ярко выраженный отрицательный полюс. Остальную часть молекулы можно условно считать положительно заряженной. Формируется электрический диполь, и молекула хлорбензола приобретает дипольный момент 1,69 Д (при температуре +20°C).

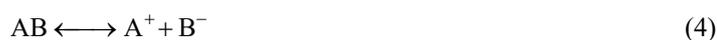
Таким образом, с точки зрения чувствительности к внешнему электрическому полю, бензол и хлорбензол имеют существенно разные свойства. Если бензол относится к неполярным диэлектрикам, то хлорбензол, из-за асимметрии бензольного кольца (Рис. 1), приобретает свойства полярного диэлектрика. Стоит напомнить, что вещества различаются также по величине диэлектрической проницаемости: у бензола $\epsilon=2,2$, у хлорбензола $\epsilon=5,6$.

Обсудим механизмы образования заряда в слабопроводящих диэлектриках. Согласно одному из них, предполагается, что в диэлектрике происходит химическая реакция обратимого разложения вещества [8, 18]. Такой механизм характерен для полярных диэлектриков, например галогеноводородов. Эти вещества являются электроноакцепторами и могут обмениваться электронами между собой в процессе диспропорционирования. Если представить ароматическое соединение как $R-X$, где R обозначает радикал (бензольное основание в хлорбензоле), а X — электроноакцептор (атом хлора), то реакция может быть записана как



в результате электрически нейтральная молекула распадается на два иона. Особенностью реакции (3) является то, что один и тот же элемент выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя. В обзоре [8] реакция (3) обозначена как термическая автодиссоциация, что не совсем точно, так как фокус смещается на воздействие температурных факторов. Хотя обменный механизм зависит от температуры среды, здесь более важна электронофильность молекулы.

Как полярные, так и неполярные диэлектрики могут демонстрировать возникновение заряда за счёт примесей, которые очень часто присутствуют в растворах. Кроме того, примесь может быть введена в раствор искусственно, чтобы придать среде электропроводимость (создать редокс-систему). Такой механизм изучался в работах Жакина [8, 19]. Так, в [19] учитывается неравновесная реакция диссоциации–рекомбинации примеси

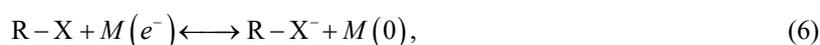


и одновременная эмиссия электронов электродом, которые взаимодействуют с ионами примеси:

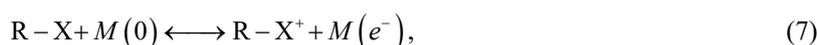


Реакции (4), (5) идут по окислительно-восстановительному механизму, который предусматривает неизменность химического состава реагирующих компонентов. Автор предполагает, что такой механизм вполне может обеспечить низковольтную проводимость в растворе. Интересно отметить, что ультраочистой жидкости можно довести проводимость неполярного диэлектрика до значения менее $\sigma=10^{-19}$ Ом⁻¹см⁻¹, а полярного диэлектрика — только до $\sigma=10^{-13}$ Ом⁻¹см⁻¹ [8]. Последнее значение обеспечивается собственной проводимостью за счёт, например, механизма (3).

Наконец, под воздействием сильного электрического поля молекула самого неполярного диэлектрика может выступить электроноакцептером, принять эмитированный катодом электрон [8, 20]:



и отдать его на аноде:



где M обозначает металлический электрод в состоянии с электроном или без него. К перечисленным механизмам стоит добавить и необратимую диссоциацию молекулы хлорбензола под действием сильного электрического поля, которое разрывает связь между атомами хлора и углерода (см. Рис. 1б). Критическое значение поля для хлорбензола составляет $2 \cdot 10^{10} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ [21], что на несколько порядков больше, чем значения полей, применявшихся в [15], даже с учётом их неоднородности.

Основная проблема перечисленных механизмов заключается в том, что они хорошо изучены для постоянного электрического поля. В случае быстро осциллирующего поля механизмы (3)–(7) тоже имеют место, но достаточны ли они для объяснения интенсивной ЭГД-конвекции, наблюдавшейся в экспериментальной работе [15]? Сами авторы [15] при объяснении эффекта склоняются к механизму (6), (7), артикулируют, что концентрации ионов собственной (см. (3)) и примесной (см. (4), (5)) проводимости при данных значениях поля малы. Это предположение резонно, однако, далее в предлагаемой вниманию читателя работе показывается, что инжектируемые катодом ионы не могут раскачать осреднённое течение в силу их малой подвижности. В случае быстро осциллирующего электрического поля, на котором фокусируется авторское исследование, при увеличении частоты осцилляций и частой смене электродами ролей катод–анод правомерно ожидать поступательно-возвратных движений инжектируемых ионов, что не гарантирует развития мощного осреднённого течения.

2.2. Физико-химические процессы вблизи острого электрода

В литературе обсуждается два типа эмиссии электронов. Первый тип определяется законом Шотки [8]:

$$j_T = j_0(T) \exp \frac{\Phi_E}{k_B T}, \quad \Phi_E = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}, \quad (8)$$

где j_T — плотность тока Шотки, $j_0(T)$ — плотность тока термоэмиссии, Φ_E — потенциальный барьер для выхода электрона из металла, T — температура металла. Отмечается [8], что при комнатных температурах термоэмиссия крайне мала, и эффект (8) может проявить себя только в случае появления на межфазной поверхности посредника, который драматически снижает работу выхода электрона. Таким посредником может оказаться металлизированная оксидная пленка или монослой поверхностно-активного вещества (сурфактанта).

Другой тип эмиссии электронов связан с их холодным испусканием катодом, которое наблюдается в сильных ($E > 10^3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$) неоднородных полях [8] и может происходить как на межфазной поверхности металл–воздух, так и на поверхности металл–жидкость. Природа этого явления квантовомеханическая. Электроны покидают металл под действием сильного электрического поля, которое приложено перпендикулярно межфазной поверхности. Теория автоэлектронной холодной эмиссии сформулирована Фаулером и Нордгеймом в 1928 году [22]. Они предположили, что электроны проводимости в металле ведут себя как свободные частицы, а их движение ограничивается только силами двойного электрического слоя на поверхности, которые и создают потенциальный барьер. Большинство электронов отражаются от барьера, однако некоторая их часть преодолевает его. Вероятность прохождения барьера вычисляется в рамках решения уравнения Шрёдингера, записанного по обе стороны от потенциального барьера. Важно отметить, что приложенное внешнее электрическое поле управляет толщиной и высотой барьера, величина которых существенно влияет на количество электронов, проникающих сквозь барьер. Само по себе электрическое поле снять потенциальный барьер полностью неспособно. Так как температура в описанном процессе практически не играет роли, то явление называют «холодной» эмиссией. Таким образом, закон холодной автоэлектронной эмиссии Фаулера–Нордгейма имеет следующий вид:

$$j_{FN} = a \frac{E^2}{\Phi} \exp \left(-\frac{b\Phi^{3/2}}{E} \right), \quad (9)$$

где j_{FN} — плотность тока, Φ — работа выхода автоэмиссионного электрода, E — модуль напряжённости приложенного к межфазной границе электрического поля, а константы a и b есть комбинации фундаментальных констант:

$$a = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar} = 1,541 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{эВ} \cdot \text{В}^{-2}, \quad b = \frac{4\sqrt{2m_e}}{6\pi e \hbar} = 6,831 \cdot 10^9 \text{ В} \cdot \text{эВ}^{-3/2} \cdot \text{м}^{-1}, \quad (10)$$

где использованы стандартные физические обозначения. При выводе формулы (9) Фаулер и Нордгейм не учитывали тепловые флуктуации, но это, как выяснилось позднее, не принципиально, так как

комнатные температуры слишком малы по сравнению с работой выхода Φ (величины различаются на два порядка). Следует отметить, что значения констант a и b (10) вычислены для межфазной поверхности твердое тело–вакуум, которая обычно рассматривается в квантовой электронике. В работах по механике жидкости напрямую использовать формулу квантовомеханического закона (9) затруднительно.

Важно, что теория Фаулера–Нордгейма давно стала классической для описания холодной автоэмиссии в электронных приборах. Однако как механизм генерации ЭГД-конвекции она изучена крайне слабо [8]. Основной причиной этого является рассмотрение в задачах электроконвекции, как правило, либо идеально однородных электрических полей (в слое жидкости, помещенной в бесконечно протяженный конденсатор), либо однородных полей с краевыми эффектами (при генерировании пандеромоторных сил). В обзорной работе [8] по ЭГД-конвекции прямо говорится, что, с точки зрения приложений, эффект холодной эмиссии малополезен. Тем не менее результаты экспериментов [15] показывают, что это утверждение преждевременно.

В обсуждаемом исследовании внимание концентрируется на изучении свойств сильно неоднородного нестационарного электрического поля. Именно в рамках такой постановки задачи механизм Фаулера–Нордгейма может раскрыть свой потенциал по отношению к управлению процессами в сложных многокомпонентных диэлектрических жидкостях, которые чувствительны к явлению эмиссии.

Авторами настоящей работы установлено, что численное моделирование позволяет получить результаты, которые согласуются с экспериментальными измерениями [15], в случае выполнения следующих основных предположений:

- с поверхности острого электрода происходит проникновение электронов в толщу жидкости, которое объясняется автоэлектронной эмиссией Фаулера–Нордгейма и свойствами полярного диэлектрика, о которых речь пойдет позже;
- поток эмитируемых электронов зависит от интенсивности электрического поля. Так как решение квантовомеханической задачи Фаулера–Нордгейма для межфазной поверхности металл–жидкий диэлектрик авторами в литературе не обнаружено, для простоты далее используется кусочно-линейная аппроксимация закона (9), которая качественно отражает основной признак холодной эмиссии: нарастание интенсивности работы эмиттера с ростом приложенного напряжения. Рисунок 2 показывает, что эмиссия отсутствует вплоть до критического значения V_0 (потенциал электрода V на рисунке номирован с помощью этого значения), а при $V > V_0$ эмиссия линейно растёт вслед за напряжением. В дальнейшем полагается, что $V_0 = 1000$ В.

В электронных приборах автоэлектронная эмиссия обычно осуществляется острым катодом. Типичным катодом такого рода является катод Спиндта [23], который представляет собой фигуру вращения в виде острого конуса. Чтобы эмитировать с катода, электронам требуется дополнительный — вытягивающий — электрод. Исследования последних лет показали, что форма эмиттера Спиндта не самая оптимальная. Для оценки формы автоэмиттера, с точки зрения интенсивности эмиссии, в работе [24] введена величина добротности F :

$$F = \left(\frac{I}{I_0} \right) / \left(\frac{U}{U_0} \frac{L}{L_0} \right), \quad (11)$$

где I — ток эмиттера, L — характерный размер эмиттера, U — потенциал на вытягивающем электроде. В (11) величины с индексом характеризуют идеальную конфигурацию автоэмиттера.

Концепция добротности основана на минимизации напряжения и линейных размеров автоэмиттеров, соответствующих максимальному значению тока. Как оказалось, популярная форма катода Спиндта имеет добротность всего порядка 0,025. Идеальной формой автоэлектронного эмиттера является сфера, подвешенная на нити между обкладками конденсатора. Максимально близок к идеальной форме тонкий и длинный эмиттер цилиндрической формы со сферической вершиной (головкой). Для достижения близкого к предельному экспериментально полученному значению автоэмиссионного тока $j_{FN} \sim 10^8$ А·см⁻² на вершине автоэмиттера с работой выхода 4,5 эВ необходимо создать напряжённость электрического поля порядка $E \sim 10^7$ В·см⁻¹. Значение добротности эмиттера в виде цилиндрического стержня с большим аспектным отношением и сферической вершиной составляет около 0,6 [24]. В работе [15] использован электрод близкой конструкции.

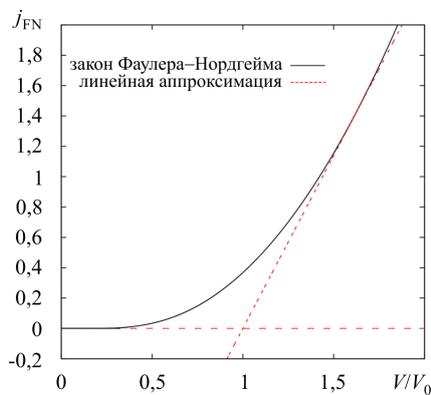


Рис. 2. Безразмерная зависимость электронной эмиссии j_{FN} острым катодом от приложенного напряжения V , выраженная в форме закона Фаулера–Нордгейма (сплошная линия) и его кусочно-линейная аппроксимация, использованная в данной работе (штриховые линии)

2.3. Система управляющих уравнений

Сформулируем физико-химическую модель ЭГД-конвекции с учётом предполагаемой автоэлектронной эмиссии острым электродом. Выставленный в жидкость электрод типа Спиндта или другой похожей конструкции при приложении разности потенциалов начинает работать как эмиттер холодной автоэлектронной эмиссии. Как правило, в литературе рассматривается инжекция ионов острым электродом, что подразумевает реакцию окисления (6) на катоде и восстановления (7) на аноде [8]. Если электрическое поле стационарно, то эта схема приемлемо описывает протекающие процессы и не вызывает вопросов. В некоторых работах, однако, допускается просачивание электронов в толщу диэлектрика либо за счёт их подвижности, либо благодаря специальным физическим эффектам (см. ниже). Например, в монографии [20] прямо указывается, что гипотеза о присутствии в объёме сольватированных электронов для среды полярного диэлектрика выглядит разумной, хотя и плохо изученной. При этом обсуждается влияние только стационарных полей.

Таким образом, будем полагать, что в среде возможны сразу два процесса: реакция (6), (7) на поверхности электродов и тот же самый окислительно-восстановительный цикл по схеме (6), (7), но протекающий непосредственно в толще среды. Как показано ранее, молекулы хлорбензола имеют существенный дипольный момент и ведут себя как электроноакцепторы. Поэтому при появлении в среде электронов последние могут захватываться хлорбензолом с образованием временных комплексов. Для внешнего наблюдателя это явление будет представляться ионизацией молекул хлорбензола, которые приобретают при этом способность перемещаться во внешнем электрическом поле. Движение ионов направлено в сторону от острого электрода и за счёт эффекта присоединённых масс должно приводить в среде к осреднённому макроскопическому движению, то есть к конвекции. Если принять эту гипотезу, то для описания процессов достаточно учитывать двухкомпонентное зарядовое поле, характеризующееся концентрацией свободных электронов в среде и концентрацией ионизированных молекул хлорбензола.

Рассмотрим движение бинарного раствора бензол-хлорбензол в области квадратной формы со стороной l . Начало отсчёта декартовых координат расположим так, как показано на рисунке 3. Тогда область, занимаемую смесью, определим в границах: $-l/2 \leq x \leq l/2$, $0 \leq y \leq l$. Будем брать в расчёт только плоское движение жидкости. Это предположение обосновано, так как с технологической точки

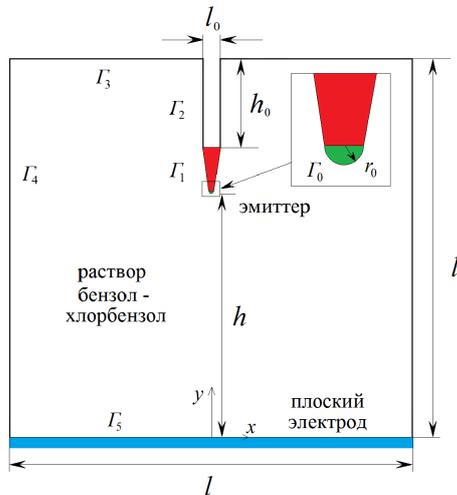


Рис. 3. Схематическое изображение расчётной области, соответствующей геометрии кюветы, использованной в экспериментальном исследовании [15], и декартова система координат; показаны электрод холодной автоэлектронной эмиссии и нижний плоский электрод; область симметрична относительно оси x своему отражению; буквами Γ_i обозначены участки границы области

зрения более удобна конструкция кюветы с формой электрода, которая представляет собой трансляцию острия в третье измерение (лезвие). Такая форма подразумевает, что первичная неустойчивость жидкости в системе, вероятнее всего, будет двумерной. В [15] электрод был фигурой вращения, но сама кювета имела вид ячейки Хеле-Шоу, что предопределяло двумерный характер течения, наблюдаемый в экспериментах.

Электрод, создающий сильно неоднородное электрическое поле, состоит из длинной цилиндрической ножки h_0 и конусообразного наконечника (на рисунке 3 показан крупным планом), кончик которого выполнен в форме полусферы радиусом r_0 . В целом форма электрода напоминает конфигурацию катода Спиндта [23]. Вытягивающий электрод является плоским и занимает всю нижнюю часть области. Кратчайшее расстояние между электродами равно h . Таким образом, граница области состоит из кончика электрода (см. Γ_0 , Рис. 2), наконечника (Γ_1), ножки (Γ_2), верхней границы (Γ_3), боковой границы (Γ_4) и плоского электрода (Γ_5). Границы Γ_3 и Γ_4 — твёрдые и электрически нейтральные. В расчётах использованы следующие значения геометрических параметров, которые соответствуют размерам экспериментальной кюветы в работе [15]: $h=48$ мм, $h_0=15$ мм, $l=78$ мм, $r_0=0,3$ мм.

Общие уравнения ЭГД-конвекции обсуждаются, например, в монографии [9]. С некоторыми вариациями запишем систему управляющих уравнений для поставленной задачи в размерном виде:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \tag{12}$$

$$\rho_0 \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + q_B \mathbf{E}, \tag{13}$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + K_A \nabla \cdot (q_A \mathbf{E}) - \tilde{D}_A \nabla^2 A = -\tilde{k}_3 A, \quad (14)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) B + K_B \nabla \cdot (q_B \mathbf{E}) - \tilde{D}_B \nabla^2 B = \tilde{k}_1 \mu_1 A - \tilde{k}_2 B, \quad (15)$$

$$\nabla V + \mathbf{E} = 0, \quad (16)$$

$$\nabla^2 V + \frac{q_A + q_B}{\varepsilon \varepsilon_0} = 0, \quad (17)$$

где $\mathbf{u} : (u_x, u_y)$ — двухкомпонентное поле скорости жидкости, $\mathbf{E} : (E_x, E_y)$ — вектор напряженности электрического поля, V — электрический потенциал, A — концентрация электронов эмиссии в объёме среды, B — концентрация ионизированных молекул хлорбензола, \tilde{k}_1 — скорость реакции образования ионов хлорбензола путем захвата электрона, \tilde{k}_2 — скорость обратной реакции восстановления молекулы хлорбензола, \tilde{k}_3 — скорость реакции диссипации электронов, которая в общем случае отлична от \tilde{k}_1 , μ_1 — мольная доля хлорбензола в смеси, ρ_0 — плотность смеси, η — коэффициент динамической вязкости, K_A и K_B — соответственно коэффициенты подвижности электронов и ионов, \tilde{D}_A и \tilde{D}_B — коэффициенты диффузии, q_A и q_B — плотности соответствующих зарядов, ε — диэлектрическая проницаемость среды.

Введя функцию тока

$$u_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad u_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (18)$$

и обезразмерив уравнения (12)–(17), получим полную систему управляющих уравнений плоской ЭГД-конвекции несжимаемой жидкости, записанных в безразмерной форме:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \varphi = 0, \quad (19)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \right) + E_y \frac{\partial Z_B B}{\partial x} - E_x \frac{\partial Z_B B}{\partial y}, \quad (20)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{M_A} \left(\frac{\partial Z_A A E_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_A A E_y}{\partial y} \right) - D_A \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} \right) = -k_3 A, \quad (21)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial B}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{1}{M_B} \left(\frac{\partial Z_B B E_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_B B E_y}{\partial y} \right) - D_B \left(\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} \right) = k_1 \mu_1 A - k_2 B, \quad (22)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} + E_x = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial y} + E_y = 0, \quad (23)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + Z_A A + Z_B B = 0, \quad (24)$$

где φ — завихрённость, Z_A и Z_B — величины, определяющие знак заряда.

Обезразмеривание уравнений (12)–(17) произведено с помощью величин:

$$h, \quad \frac{h^2}{K_H V_0 \gamma}, \quad \frac{K_H V_0 \gamma}{h}, \quad V_0, \quad \frac{V_0 \gamma}{h}, \quad A_1, \quad B_1, \quad (25)$$

выбранных в качестве единиц измерения, соответственно, длины, времени, скорости, потенциала, напряжённости электрического поля и концентраций. Здесь: $K_H = \sqrt{\varepsilon / \rho_0}$ — гидродинамическая подвижность ионов хлорбензола, оценка которой даёт значение $K_H \approx 2,210^{-7} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $V_0 = 1000 \text{ В}$ — потенциал, при котором начинается автоэмиссия электронов; A_1 и B_1 — концентрации инжектируемых электронов и ионов при потенциале $V = 2V_0$. Также в (25) присутствует безразмерный параметр γ , учитывающий неоднородность поля. В случае, когда имеются небольшие локальные области усиления

поля, параметр принимает значения $\gamma > 1$. Геометрия области определяется безразмерными величинами: $l = 78h/48$, $h_0 = 15h/48$, $l_0 = 3h/48$, $r_0 = 0,3h/48$.

Как отмечено выше, диэлектрические проницаемости бензола и хлорбензола отличаются почти в три раза. Для смеси из двух компонентов с объёмными концентрациями θ_1 , θ_2 и диэлектрическими проницаемостями ϵ_1 , ϵ_2 эффективная диэлектрическая проницаемость может быть рассчитана по формуле Лихтенеккера [25]:

$$\ln(\epsilon) = \theta_1 \ln(\epsilon_1) + \theta_2 \ln(\epsilon_2). \quad (26)$$

Система (19)–(24) содержит несколько безразмерных комплексов:

$$\text{Re} = \frac{K_H V_0 \gamma}{\nu}, \quad M_A = \frac{K_H}{K_A}, \quad M_B = \frac{K_H}{K_B}, \quad D_A = \frac{\tilde{D}_A}{K_H V_0}, \quad D_B = \frac{\tilde{D}_B}{K_H V_0}, \quad T_0 = \frac{K_H V_0 \gamma \tau}{h_2}, \quad (27)$$

которые, соответственно, называются электрическим числом Рейнольдса, отношениями гидродинамической подвижности к истинной подвижности электронов (K_A) и ионов (K_B), коэффициентами диффузии электронов и ионов хлорбензола, периодом колебаний электрического поля.

Как видно из уравнения Навье–Стокса (20), единственным источником инициации макроскопического движения жидкости предполагается кулоновский механизм, связанный с появлением ионов хлорбензола. Силу тяжести в данной работе во внимание не принимаем, так как она считается скомпенсированной специальным подбором концентраций бензола и хлорбензола в смеси. Также подразумеваем, что электроны не вносят вклад в объёмную силу в уравнении движения (20), так как их размеры и массы слишком малы, чтобы влиять на развитие неустойчивости. На самом деле этот вопрос остаётся дискуссионным, так как сольватированный электрон, возможно, способен генерировать эффект присоединённой массы из-за диполей, которые создают для него ловушку в среде.

Уравнение (21) для переноса электронов не содержит нелинейного слагаемого по причине, обсуждавшейся выше: электроны скорее следуют по линиям электрического поля, чем увлекаются гидродинамическим потоком. По этой же причине в нём можно было бы игнорировать диффузионное слагаемое, однако оно сохранено для более удобной реализации численной схемы расчёта (уравнение из гиперболического превращается в параболическое). В целом предполагаем, что из-за высокой подвижности электронов время установления стационарного поля концентрации электронов много меньше аналогичного времени для ионов.

Уравнение (22) для переноса ионов хлорбензола записано с учётом гидродинамического увлечения и диффузии. Эти ионы в смеси «чувствуют» внешнее электрическое поле, но из-за своих размеров и присоединения массы являются причиной раскачивания ЭГД-течения в смеси. Отметим, что концентрация ионов, вообще говоря, не совпадает с концентрацией хлорбензола в смеси, так как далеко не все молекулы хлорбензола составляют с электронами эмиссии заряженные комплексы. Очевидно, что концентрация ионов B зависит от интенсивности электронной эмиссии: чем больше электронов проникает в среду, тем вероятнее образование ионизированных комплексов.

Уравнения (23), (24) представляют собой стандартные соотношения для расчёта электрического поля, которое формируется как электронами, так и инжектированными ионами.

Сформулируем граничные условия задачи:

$$\Gamma_0: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad V = V_m \sin(\omega t), \quad A = \mu_1 A_0 f(V) \sin(\omega t) H(\sin(\omega t)), \quad (28)$$

$$B = \mu_1 B_0 f(V) \sin(\omega t) H(\sin(\omega t)),$$

где

$$f(V) = \begin{cases} 0, & \text{если } V < 1 \\ V - 1, & \text{если } V \geq 1 \end{cases};$$

$$\Gamma_1, \Gamma_2: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad V = V_m \sin(\omega t), \quad \frac{\partial A}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial \mathbf{n}} = 0; \quad (29)$$

$$\Gamma_3, \Gamma_4: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial \mathbf{n}} = 0; \quad (30)$$

$$\Gamma_5: \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad V = 0, \quad A = 0, \quad B = 0, \quad (31)$$

где $H(x)$ — функция Хэвисайда, ω — безразмерная частота колебаний поля, \mathbf{n} — единичный вектор, ортогональный к соответствующей границе области, V_m — безразмерная амплитуда колебаний потенциала на остром электроде.

Завершим постановку задачи записью начальных условий:

$$t = 0: \quad \psi = 0, \quad \varphi = 0, \quad V = 0, \quad A = 0, \quad B = 0. \quad (32)$$

Все границы области интегрирования в (28)–(31) считаем твёрдыми, а для жидкости выполним условия прилипания. Граничные условия для зарядов на острие верхнего электрода (28) сформулированы таким образом, чтобы инжекция ионов происходила на полупериоде осциллирующего с частотой ω электрического поля (в состоянии катода), в остальное время инжекция отсутствует. Инжекция ионов хлорбензола B в (28) осуществляется по сценарию (6), (7). Слагаемые инжекции в (28) записаны с учётом мольной доли хлорбензола в смеси. С уменьшением этой доли механизм генерации ЭГД-конвекции ослабевает. Осцилляции концентрации ионов на границе острия электрода, которые повторяют динамику переменного поля, для простоты введём в условия в явном виде. Такой подход часто используется в литературе по инжекции (см., например, обзорную работу [26] или расчётную статью [27]). Точно такой же динамический закон выбран на границе для колебаний концентрации электронов A . Как отмечено выше, закон холодной автоэлектронной эмиссии Фаулера–Нордгейма выведен для условий работы вблизи межфазной поверхности металл–вакуум. Квантово-механические процессы вблизи поверхности металл–полярный диэлектрик (смесь диэлектриков) изучены слабо, найти в литературе для этого случая точный закон эмиссии не удалось, поэтому в данной работе использована зависимость эмиссии (а значит, и инжекции) острым электродом от приложенной разности потенциалов $f(V)$ в виде (9), качественно аппроксимирующем закон Фаулера–Нордгейма. Таким образом, в (28) безразмерные концентрации A и B на границе могут зависеть не только от знака приложенной разности потенциалов, но и от её величины: при больших напряжениях инжекция сильнее, а при малых вообще может отсутствовать.

Нижний электрод (31) на всех этапах считаем заземлённым. Потоки зарядов через поверхность этого электрода не стационарны и в каждый момент времени направлены так, чтобы в системе выполнялся закон сохранения заряда. Для этого в граничных условиях (28)–(31) на границе заданы только сами величины, а не их градиенты.

В завершение описания математической модели отметим, что подвижности ионов и электронов существенно отличаются. Оценка подвижности ионов хлорбензола в выбранных единицах изменения (25) даёт значение параметра подвижности порядка $M_B \approx 20$ [27]. Как отмечается в работе [28], подвижность сольватированного электрона гораздо выше. Далее для электронов используем значение на три порядка выше: $M_A \approx 1/400$.

3. Численная реализация

Замкнутая система уравнений и граничных условий (19)–(24), (28)–(32) представляет задачу определения скорости движения жидкости, концентрации электронного облака, концентрации ионов хлорбензола и напряжённости электрического поля в области, изображённой на рисунке 3. Совместное решение уравнений (19)–(24) затруднительно. Основная проблема заключается в том, что, в силу высокой подвижности электронов по сравнению с ионами хлорбензола, время установления стационарного поля концентрации электронов много меньше аналогичного времени для ионов. Поэтому в уравнениях для концентрации электронов (21) и ионов (22) характерные времена оказываются разными, отличающимися на несколько порядков. Это может привести к затруднениям при расчёте полной системы на обычных компьютерах: временной шаг, требуемый для расчёта поля концентрации электронов может оказаться настолько маленьким, что на период колебаний поля будет приходиться 10^3 – 10^5 шагов по времени. При достаточно длительном времени установления осреднённого течения (в течение сотен периодов) оптимальным является расчёт, включающий 20–30 шагов по времени на период. Поэтому уравнение для концентрации электронов (21) и уравнения для потенциала решались в первую очередь. Полученное поле концентрации электронов (для различных моментов периода) в дальнейшем использовалось при решении уравнений (19), (20), (22), описывающих более медленные процессы, связанные с гидродинамикой и развитием поля ионов хлорбензола.

Задача реализована на вычислительном кластере Пермского национального исследовательского политехнического университета с помощью программы гидродинамического моделирования ANSYS CFX (лицензия № 1062978). Расчётная сетка сгущалась в области сильного электрического поля и высоких градиентов вблизи острого электрода (Рис. 4). В ходе вычислений, помимо мгновенных полей скорости и концентрации ионов, определялось осреднённое за период поле скорости. Расчёты продолжались до установления характеристик осреднённого течения.

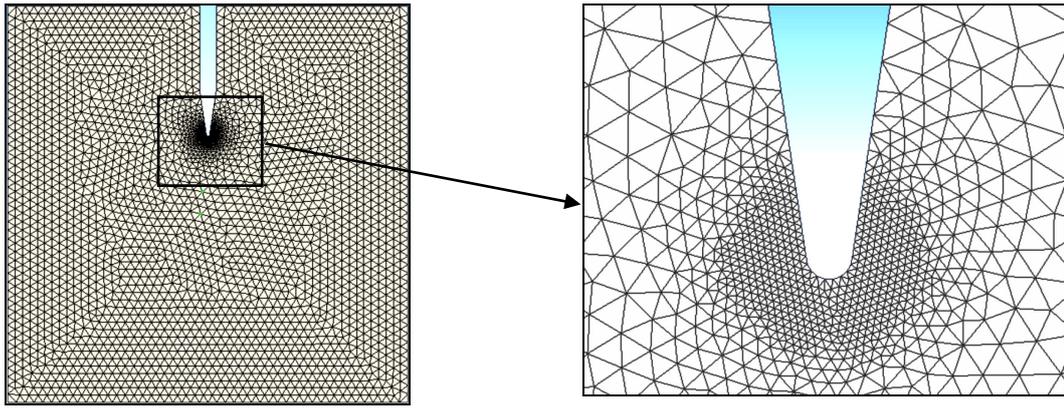


Рис. 4. Пример дискретизации расчётной области с учётом больших градиентов полей вблизи острого электрода

4. Численные результаты

Задача содержит значительное число параметров, при решении некоторые из них были фиксированными и составляли: при характерном потенциале $V_0=1000$ В с учётом неоднородности поля электрическое число Рейнольдса — $Re=500$, период колебаний электрического поля — $T_0=0,02$, отношения гидродинамической подвижности к истинной подвижности электронов и ионов — $M_A=1/400$, $M_B=20$; коэффициентам диффузии электронов и ионов хлорбензола задавались значения исходя из численной устойчивости решения — $D_A=5 \cdot 10^{-2}$, $D_B=10^{-5}$; остальные параметры имели подгоночный характер — $A_0=1$, $B_0=1$, $k_1=1000$, $k_2=k_3=5/T_0$.

Вначале рассмотрим случай, когда электронная проводимость в системе отсутствовала. Уравнение (21) выпадало из системы (19)–(24), так как электроны не проникали в толщу диэлектрика. Обнаружено, что осреднённое течение в этом случае не устанавливается. Инжектированные острым электродом ионы хлорбензола обладают сравнительно низкой подвижностью. Поэтому в быстро осциллирующем поле при смене полярности электродов они осуществляют лишь небольшие подергивания в пространстве и практически не генерируют осреднённое ЭГД-течение.

Рисунок 5а содержит поле скорости в момент достижения максимального значения на периоде колебаний поля. Как видно из рисунка, структура движения представляет слабую струйку жидкости, направленную в сторону от острого электрода. Однако следующий рисунок 5б, где представлено значение вертикальной компоненты скорости в четырёх точках под остриём, демонстрирует, что осреднённое течение не формируется. Лишь в самой ближней к электроду точке можно заметить слабый дрейф среднего значения скорости. При этом в самой дальней от острия точке (расположена примерно в центре квадратной области) скорость жидкости практически не осциллирует, что означает, что инжектированные ионы сюда не добираются. Между тем экспериментальные измерения [15] показывают, что в системе при напряжении 5000 В уже формируется интенсивное осреднённое ЭГД-течение во всей области.

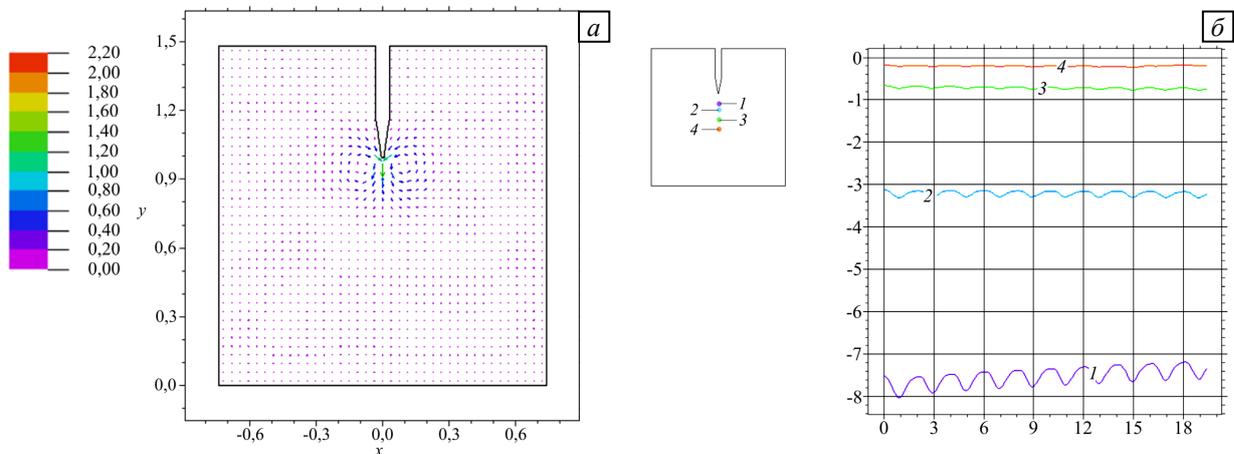


Рис. 5. Мгновенное поле скорости смеси бензол–хлорбензол (а) в момент достижения максимального значения на периоде при отсутствии электронной проводимости в среде ($A=0$); эволюция вертикальной компоненты скорости в течение 10 полных периодов колебаний электрического поля, рассмотренная в четырех точках области под иглой инжектора (б); вычисления выполнены при заданных фиксированных значениях безразмерных параметров

Теперь перейдём к результатам численных экспериментов, проведённых с учётом электронной проводимости в среде. На рисунке 6 представлена кривая колебаний концентрации электронов на остром электроде, которая отражает динамический закон эмиссии, задаваемый формулами (28). Электрод, когда он является катодом, работает как эмиттер лишь половину периода колебаний поля. При этом максимального значения концентрация A достигает через четверть периода после начала процесса (Рис. 6).

Обсудим процесс формирования пространственного облака электронов, которые частично берут на себя функцию проводимости в среде жидкого диэлектрика. При частоте колебаний поля 50 Гц и значениях относительной подвижности электронов $100 \leq 1/M_A$ наблюдается образование электронной связи между электродами, которая берет на себя часть проводимости (см. Рис. 7). Из-за конструкции электродов электрическое поле является неоднородным (Рис. 7а), особенно большие градиенты поля возникают вблизи верхнего острого электрода. Электронное облако представляет собой столб,

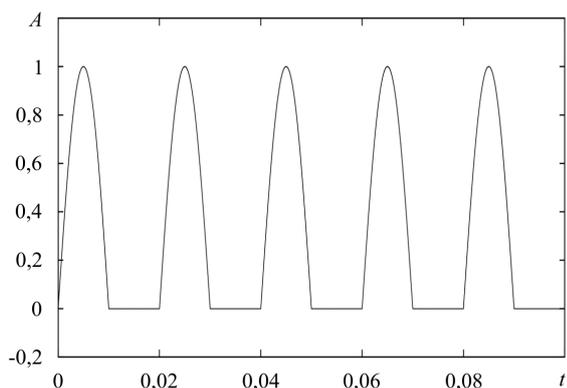


Рис. 6. Временная эволюция концентрации эмитированных острым электродом электронов

ориентированный по кратчайшему пути между электродами (Рис. 7б). Заряженная частица, перемещаясь по линии электрического поля, в условиях его нестационарности следует динамике изменения потенциалов. Однако в неоднородном электрическом поле поступательно-возвратные движения не имеют симметрии, что создаёт возможность формирования осреднённого течения. Однако, если носитель заряда малоподвижен, а поле осциллирует достаточно быстро, то заряд не успевает пройти на значимое расстояние. Электроны, обладающие большей подвижностью, чем ионы, позволяют системе реализовать сценарий осреднённого движения в неоднородном поле.

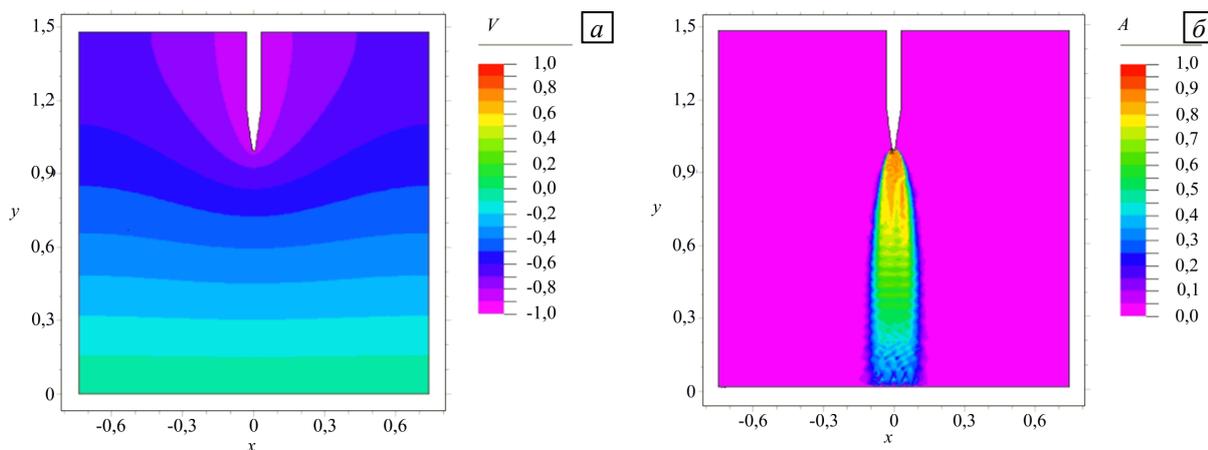


Рис. 7. Поля электрического потенциала V (а) и концентрации электронов A (б) в момент максимальной эмиссии электронов острым электродом (после каждой первой четверти периода колебаний поля); вычисления проведены при заданных фиксированных значениях безразмерных параметров

На рисунке 8а показано осреднённое поле скорости с учётом электронной проводимости. Хорошо видно формирование полноценной струи ЭГД-течения в направлении плоского электрода. Поле скорости осреднено за несколько сотен периодов колебаний электрического поля в стационарном режиме. Значения вертикальной компоненты скорости, измеренные в трёх разных точках под остриём, подтверждают этот вывод тем, что демонстрируют стремление скорости жидкости в струе со временем к стационарному осреднённому значению (см. Рис. 8б). Это означает, что к данной задаче может быть применена техника осреднения, и возможно получение уравнений конвекции подобно тому, как это делается в вибрационной гидромеханике [13].

Эмиссия электронов острым электродом в жидкость описывается выражением (22) и имеет пороговую зависимость от разности потенциалов (Рис. 2). Вследствие этого с увеличением напряжения конвекция также возникает пороговым образом. На рисунке 9 приведены зависимости максимальной размерной скорости от разности потенциалов для трех концентраций хлорбензола в смеси. Как видно, с уменьшением концентрации конвекция начинается при больших разностях потенциалов, и при этом с увеличением потенциала её интенсивность растет медленнее. Всё это качественно согласуется с экспериментальными результатами (см. Рис. 3 в [15]).

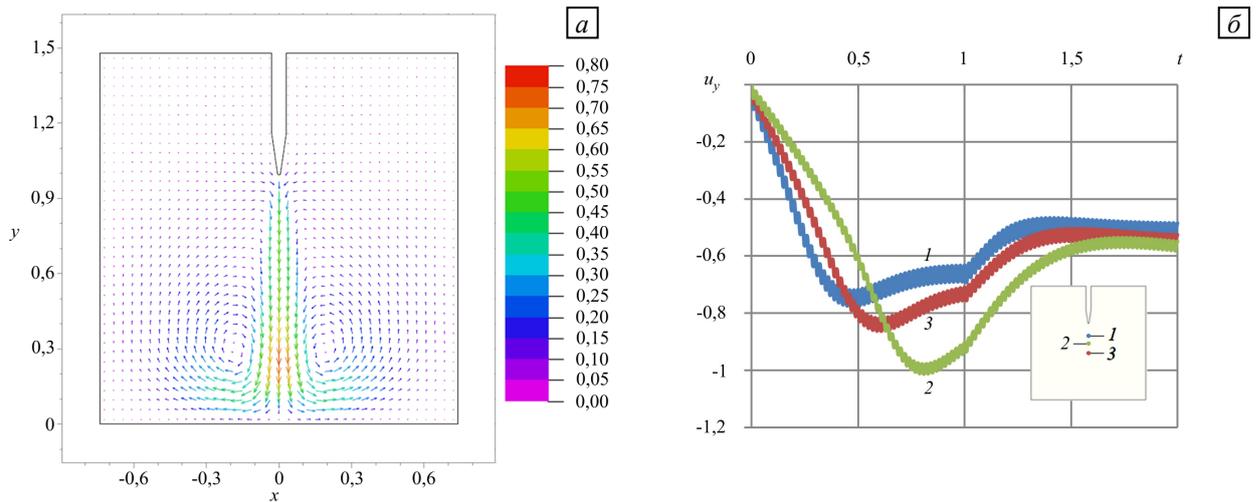


Рис. 8. Осреднённое поле скорости смеси бензол–хлорбензол в среде при отсутствии электронной проводимости (а); эволюция в течение 20 полных периодов колебаний электрического поля вертикальной компоненты скорости (б) в трёх точках области под иглой инжектора; вычисления выполнены при заданных фиксированных значениях безразмерных параметров

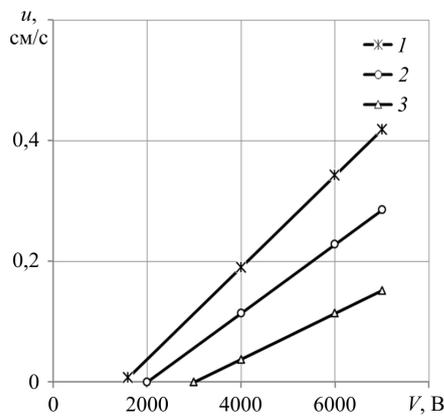


Рис. 9. Зависимость максимальной размерной скорости течения в смеси бензол–хлорбензол от амплитудного значения разности потенциалов переменного электрического поля при различном мольном содержании хлорбензола в смеси: 1,0 (линия 1); 0,75 (2); 0,5 (3)

Говорить о количественном сравнении с экспериментальными измерениями преждевременно, так как закон холодной электронной автоэмиссии электронов из металла в жидкий диэлектрик не известен. В данной работе использовано качественное соотношение — кусочно-линейная аппроксимация (см. Рис. 2) закона Фаулера–Нордгейма, известного из квантовой электроники, где электрод эмитирует электроны в вакуум. Для подгонки соотношения (28) к экспериментальным данным взято значение $V_0 = 1000$ В, полученное в экспериментах [15]. Определить это значение в рамках самой теории затруднительно.

5. Заключение

В абсолютном большинстве работ по инъекции игнорируется возможность эмиссии электронов внутрь диэлектрической среды [8]. Под инъекцией понимается ионизация молекул диэлектрика на межфазной поверхности электрода металл–жидкий диэлектрик, состоящая из нескольких этапов: молекула принимает электрон

на катоде (6); ионизируется; начинает движение под действием поля к аноду; по пути вовлекает в своё движение другие молекулы среды, чем возбуждает ЭГД-неустойчивость; отдаёт электрон на аноде (7) и нейтрализуется. Этот сценарий может усложниться, если происходит автодиссоциация молекул в среде (3), в результате чего возникают ионы противоположных знаков, которые затем путешествуют к разным электродам и там нейтрализуются. Эти процессы неплохо изучены для однородных и стационарных электрических полей, действующих на жидкий диэлектрик. Для случая же сильно неоднородного и осциллирующего поля с быстрым переключением ролей у электродов в [15] экспериментально обнаружено возбуждение осреднённого ЭГД-течения. В настоящей работе показана важность учёта электронной проводимости для объяснения этого эффекта. Присутствие электронов не только на поверхности электродов, но и достаточно глубоко в толще диэлектрика позволяет запустить процесс окисления (6) во всём пространстве, а не только на катоде, что интенсифицирует процесс и приводит к осреднённому ЭГД-течению.

Каким образом электроны проникают в диэлектрик? Одним из механизмов может быть сольватация электрона, под которой понимается захват (включение) частицы средой полярного диэлектрика (Рис. 10). Любопытно, что этот эффект известен и обсуждается в литературе достаточно давно [18, 27]. Единичный акт захвата электрона выглядит как локализованная в пространстве ловушка, создаваемая диполями полярного диэлектрика [28]. В неполярных диэлектриках эффект не наблюдается. Немногочисленные экспериментальные измерения подтверждают существование электронной проводимости в диэлектриках. Например, для некоторых жидких кристаллов (полярных диэлектриков) обнаружен аномальный срок

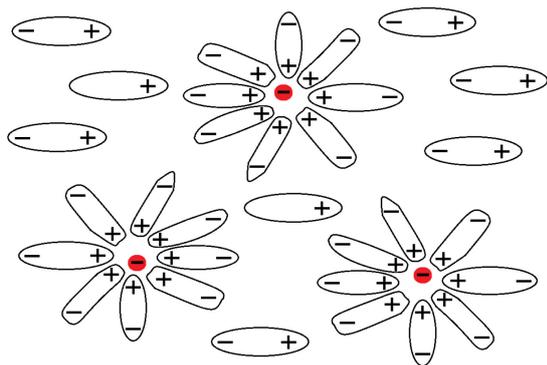


Рис. 10. Схематическое изображение образования сольватированных электронов, захваченных средой полярного диэлектрика

а с другой стороны, это движение сопровождается значительным эффектом присоединённой массы, так как диполи вынуждены перемещаться вместе с электроном. Этим можно объяснить неожиданную значимость электрона в создании неустойчивости, которая обычно игнорируется из-за незначительной массы этой частицы. Далее, в силу того, что в смеси бензол–хлорбензол при молярной доле последнего менее 0,4 молекул хлорбензола становится недостаточно для построения замкнутых локаций для электронов. Кроме того, если хотя бы одна молекула бензола вклинится в ряд, то электрон может выскользнуть из ловушки.

Процесс сольватации заряженных частиц (не только и даже не столько электронов) достаточно активно исследуется для разных сред. Как правило, задачи формулируются в рамках микроскопической кинетики. В обсуждаемом же здесь случае в системе наблюдается быстро осциллирующее электрическое поле, которое гипотетически должно вносить элемент беспорядка в процессы сольватации, так как диполи вынуждены динамически перестраивать свою ориентацию во внешнем поле. Осложняющим фактором является и макроскопическая ЭГД-конвекция. Можно полагать, что под действием указанных факторов сольватированные электроны делокализуются в толще среды и могут вступить там в реакции редокс-цикла (6). Это важное обстоятельство должно быть принято во внимание.

Подводя итог, отметим, что в работе численно исследована роль электронной проводимости в развитии осреднённого ЭГД-течения двухкомпонентной смеси бензол–хлорбензол, находящейся под воздействием сильно неоднородного и быстро осциллирующего электрического поля. Показано, что предположение о холодной эмиссии электронов катодом в толщу смеси позволяет объяснить возникновение неустойчивости.

Эффекты, связанные с сольватацией электронов в полярных средах с макроскопическим движением, до сих пор слабо исследованы из-за трудностей организации экспериментальных наблюдений и измерений [24]. Поэтому большая часть соображений, приведённых в Заклучении, носит дискуссионный характер.

Авторы выражают благодарность коллегам А.И. Мизеву, В.А. Семёнову и О.П. Красных за полезные обсуждения при подготовке материала к публикации.

Работа выполнена при паритетной финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Пермского края (грант № 20-41-596009, НОЦ Пермский край).

Литература

1. Saad M.A., Kamil M., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Awad O.I. An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions // *Processes*. 2019. Vol. 7. 470. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>
2. Гуреев А.А., Абызгильдин А.Ю., Капустин В.М., Зацепин В.В. Разделение водонефтяных эмульсий. М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2002. 95 с.
3. Eow J.S., Ghadiri M., Sharif A.O., Williams T.J. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: A review of the current understanding // *Chem. Eng. J.* 2001. Vol. 84. P. 173-192. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00386-7](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00386-7)
4. Eow J.S., Ghadiri M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: A review of the technology // *Chem. Eng. J.* 2002. Vol. 85. P. 357-368. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00250-9](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00250-9)
5. Таранцев К.В., Красная Е.Г. Применение электрических полей в процессах обезвоживания нефти. Пенза: ПГТА, 2012. 116 с.
6. Pohl H.A. Dielectrophoresis: The behavior of neutral matter in nonuniform electric fields. Cambridge, Cambridge University Press, 1978. 579 p.
7. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. Физические основы электрогидродинамики. М.: Наука, 1979. 319 с.
8. Жакин А.И. Электрогидродинамика // *УФН*. 2012. Т. 182, № 5. С. 495-520. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201205b.0495>
9. Стишков Ю.К. Электрофизические процессы в жидкостях при воздействии сильных электрических полей. М.: Юстицинформ, 2019. 262 с.

службы технических устройств, использующих эти материалы в своей работе [18]. В этом случае сольватированные электроны выполняют роль редокс-системы [18, 19], берущей на себя роль посредника, обеспечивающего проводимость среды.

В рассмотренной задаче речь идёт о смеси двух диэлектриков, один из которых полярный (хлорбензол). Как видно из экспериментов [15], именно этот компонент отвечает в системе за возбуждение ЭГД-неустойчивости, так как осреднённое течение пропадает при мольной доле хлорбензола меньше 0,4. С одной стороны, сольватированный электрон, который удерживается большой группой диполей с радикальной группой, движется по линии поля,

10. Shrimpton J. *Charge injection systems: Physical principles, experimental and theoretical work*. Springer, 2009. 206 p.
11. Бирих Р.В., Люшин А.В. Влияние конвекции Марангони на инжекционный механизм неустойчивости // ЖТФ. 2000. Т. 70, № 1. С. 19-23. (English version <https://doi.org/10.1134/1.1259562>)
12. Картавых Н.Н., Ильин В.А. Численное моделирование электроконвекции слабопроводящей жидкости в переменном электрическом поле // Вычисл. мех. сплош. сред. 2014. Т. 7, № 3. С. 260-269. <http://dx.doi.org/10.7242/1999-6691/2014.7.3.26>
13. Gershuni G.Z., Lyubimov D.V. *Thermal Vibrational Convection*. London, John Wiley & Sons, 1998. 358 p.
14. Любимов Д.В., Любимова Т.П., Пономарева К.В., Хлыбов О.А. Численное моделирование нестационарного поведения стратифицированной жидкости с помещенным в нее твердым телом в высокочастотном вибрационном поле // Вычисл. мех. сплош. сред. 2013. Т. 6, № 3. С. 269-276. <http://dx.doi.org/10.7242/1999-6691/2013.6.3.30>
15. Мизев А.И., Шмыров А.В., Федосеев Р.И. Электрогидродинамическая неустойчивость смеси бензола и хлорбензола в неоднородном переменном электрическом поле // Вестник Пермского университета. Физика. 2022. № 1. С. 58-65.
16. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структуры. Т. 2. М.: Мир, 1987. 504 с.
17. Kovacevic G., Sabljic A. Atmospheric oxidation of halogenated aromatics: Comparative analysis of reaction mechanisms and reaction kinetics // Environ. Sci.: Processes Impacts. 2017. Vol. 19. P. 357-369. <https://doi.org/10.1039/c6em00577b>
18. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
19. Жакин А.И. Электродинамика жидких диэлектриков на основе диссоциационно-инжекционной модели проводимости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1986. № 4. С. 3-13. (English version <https://doi.org/10.1007/BF01057133>)
20. Жданов С.И. Жидкие кристаллы. М.: Химия, 1979. 328 с.
21. Lin H., Liu Y., Yin W., Yan Y., Ma L., Jin Y., Qu Y., Abulimiti B. The studies on the physical and dissociation properties of chlorobenzene under external electric fields // J. Theor. Comput. Chem. 2018. Vol. 17. 1850029. <http://dx.doi.org/10.1142/S0219633618500293>
22. Fowler R.H., Nordheim L.W. Electron emission in intense electric fields // Proc. R. Soc. Lond. A. 1928. Vol. 119. P. 173-181. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0091>
23. Spindt C.A. A Thin-film field-emission cathode // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. P. 3504-3505. <https://doi.org/10.1063/1.1656810>
24. Utsumi T. Vacuum microelectronics: What's new and exciting // IEEE Trans. Electron Dev. 1991. Vol. 38. P. 2276-2283. <https://doi.org/10.1109/16.88510>
25. Lichtenecker K., Rother K. Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes als allgemeinen Prinzipien der stationären Stromung // Physikalische Zeitschrift. 1931. Vol. 32. P. 255-260.
26. Suh Y.K. Modeling and simulation of ion transport in dielectric liquids - Fundamentals and review // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2012. Vol. 19. P. 831-848. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6215086>
27. Traore P., Wu J., Louste C., Pelletier Q., Dascalescu L. Electrohydrodynamic plumes due to autonomous and nonautonomous charge injection by a sharp blade electrode in a dielectric liquid // IEEE Trans. Ind. Appl. 2015. Vol. 51. P. 2504-2512. <https://doi.org/10.1109/TIA.2014.2382763>
28. Ванников А.В. Сольватированный электрон в полярных органических жидкостях // Усп. хим. 1975. Т. 44, № 11. С. 1931-1941. (English version <https://doi.org/10.1070/RC1975v044n11ABEH002387>)

References

1. Saad M.A., Kamil M., Abdurahman N.H., Yunus R.M., Awad O.I. An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions. *Processes*, 2019, vol. 7, 470. <https://doi.org/10.3390/pr7070470>
2. Gureyev A.A., Abyzgil'din A.Yu., Kapustin V.M., Zatspein V.V. *Razdeleniye vodoneftnyanykh emul'siy* [Separation of water-oil emulsions: tutorial]. Moscow, Publisher Gubkin State University of Oil and Gas, 2002. 95 p.
3. Eow J.S., Ghadiri M., Sharif A.O., Williams T.J. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: A review of the current understanding. *Chem. Eng. J.*, 2001, vol. 84, pp. 173-192. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00386-7](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00386-7)
4. Eow J.S., Ghadiri M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: A review of the technology. *Chem. Eng. J.*, 2002, vol. 85, pp. 357-368. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00250-9](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00250-9)
5. Tarantsev K.V., Krasnaya E.G. *Primeneniye elektricheskikh poley v protsessakh obezvozhvaniya nefiti* [Application of electric fields in oil dehydration processes]. Penza, PGTA, 2012. 116 p.
6. Pohl H.A. *Dielectrophoresis: The behavior of neutral matter in nonuniform electric fields*. Cambridge University Press, 1978. 579 p.
7. Ostroumov G.A. *Vzaimodeystviye elektricheskikh i gidrodinamicheskikh poley. Fizicheskiye osnovy elektro-gidrodinamiki* [Interaction of electric and hydrodynamic fields. Physical foundations of electrohydrodynamics]. Moscow, Nauka, 1979. 319 p.
8. Zhakin A.I. Electrohydrodynamics. *Phys. Usp.*, 2012, vol. 55, pp. 465-488. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201205b.0495>
9. Stishkov Yu.K. *Elektrofizicheskiye protsessy v zhidkostyakh pri vozdeystvii sil'nykh elektricheskikh poley* [Electrophysical processes in liquids under the influence of strong electric fields]. Moscow, Yustitsinform, 2019. 262 p.
10. Shrimpton J. *Charge injection systems: Physical principles, experimental and theoretical work*. Springer, 2009. 206 p.
11. Birikh R.V., Lyushnin A.V. Effect of the Marangoni convection on the injection mechanism of instability. *Tech. Phys.*, 2000, vol. 45, pp. 17-21. <https://doi.org/10.1134/1.1259562>
12. Kartavykh N.N., Il'in V.A. Numerical simulation of electroconvection of a poorly conducting fluid in an alternating electric field. *Vychisl. mekh. splosh. sred – Computational Continuum Mechanics*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 260-269. <http://dx.doi.org/10.7242/1999-6691/2014.7.3.26>
13. Gershuni G.Z., Lyubimov D.V. *Thermal Vibrational Convection*. London, John Wiley & Sons, 1998. 358 p.

14. Lyubimov D.V., Lyubimova T.P., Ponomareva K.V., Khlybov O.A. Numerical modeling of unsteady behavior of stratified fluid with immersed solid inclusion in a high-frequency vibrational field. *Vychisl. mekh. splosh. sred – Computational Continuum Mechanics*, 2013, vol. 6, no. 3, pp. 269-276. <http://dx.doi.org/10.7242/1999-6691/2013.6.3.30>
15. Mizev A.I., Shmyrov A.V., Fedoseev R.I. Electrohydrodynamic instability of a mixture of benzene and chlorobenzene in an inhomogeneous alternating electric field. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2022, no. 1, pp. 58-65.
16. March J. *Advanced organic chemistry*. New York, Wiley, 1985. 1346 p.
17. Kovacevic G., Sabljic A. Atmospheric oxidation of halogenated aromatics: Comparative analysis of reaction mechanisms and reaction kinetics. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2017, vol. 19, pp. 357-369. <https://doi.org/10.1039/c6em00577b>
18. Izmaylov N.A. *Elektrokimiya rastvorov* [Electrochemistry of solutions]. Moscow, Khimiya, 1976. 488 p.
19. Zhakin A.I. Electrohydrodynamics of liquid dielectrics on the basis of a dissociation-injection conductivity model. *Fluid Dyn.*, 1986, vol. 21, pp. 507-517. <https://doi.org/10.1007/BF01057133>
20. Zhdanov S.I. *Zhidkiye kristally* [Liquid crystals]. Moscow, Khimiya, 1979. 328 p.
21. Lin H., Liu Y., Yin W., Yan Y., Ma L., Jin Y., Qu Y., Abulimiti B. The studies on the physical and dissociation properties of chlorobenzene under external electric fields. *J. Theor. Comput. Chem.*, 2018, vol. 17, 1850029. <http://dx.doi.org/10.1142/S0219633618500293>
22. Fowler R.H., Nordheim L.W. Electron emission in intense electric fields. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1928, vol. 119, pp. 173-181. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0091>
23. Spindt C.A. A Thin-film field-emission cathode. *J. Appl. Phys.*, 1968, vol. 39, pp. 3504-3505. <https://doi.org/10.1063/1.1656810>
24. Utsumi T. Vacuum microelectronics: What's new and exciting. *IEEE Trans. Electron Dev.*, 1991, vol. 38, pp. 2276-2283. <https://doi.org/10.1109/16.88510>
25. Lichtenecker K., Rother K. Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes als allgemeinen Prinzipien der stationären Stromung [The derivation of the logarithmic law of mixtures as general principles of stationary flow]. *Physikalische Zeitschrift*, 1931, vol. 32, pp. 255-260.
26. Suh Y.K. Modeling and simulation of ion transport in dielectric liquids - Fundamentals and review. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, vol. 19, pp. 831-848. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6215086>
27. Traore P., Wu J., Louste C., Pelletier Q., Dascalescu L. Electrohydrodynamic plumes due to autonomous and nonautonomous charge injection by a sharp blade electrode in a dielectric liquid. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 2015, vol. 51, pp. 2504-2512. <https://doi.org/10.1109/TIA.2014.2382763>
28. Vannikov A.V. The solvated electron in polar organic liquids. *Russ. Chem. Rev.*, 1975, vol. 44, no. 11, pp. 906-912. <https://doi.org/10.1070/RC1975v044n11ABEH002387>

Поступила в редакцию 07.06.2022; после доработки 26.06.2022; принята к опубликованию 27.06.2022