

# Моделирование диссоциации в промежутке с неподвижной жидкостью

Пек Борис

# Параметры модели

Модуль электростатики:  $-\nabla \cdot d \varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla V = d \rho$  (1)

$$\rho = F(z_1 c + z_2 c_2)$$

$d = 1$  толщина [м]  
 $\varepsilon_0 = 1$  диэлектрическая проницаемость  
 $\rho = (c - c_2) \cdot 1e5$  объемная плотность заряда [Кл/м<sup>3</sup>]

Постоянная Фарадея:  
 $F = e N_a \approx 96485$  [Кл/моль]

Уравнение Нернста-Планка без электронейтральности для положительного заряда:

$$\delta_{ts} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c - z u_m F c \nabla V) = R - \mathbf{u} \cdot \nabla c \quad (2)$$

$c$  – концентрация [моль/м<sup>3</sup>]  
 $\mathbf{u}$  – вектор скорости [м/с]  
 $F$  – число Фарадея [Кл/моль]

$$R = W - \alpha \cdot c \cdot c^2 \quad \text{– полное уравнение источника}$$

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

Диссоциация

Рекомбинация

$\sigma = 1e-12$  проводимость жидкости [м<sup>3</sup>/Ом]  
 $\varepsilon = 2$  диэлектрическая проницаемость  
 $\varepsilon_0 = 8.85e-12$  диэлектрическая проницаемость вакуума  
 $k = 1.38e-23$  коэффициент  
 $T = 300$  температура жидкости [К]  
 $b = 1e-8$  подвижность ионов [м<sup>2</sup>/В·с]

$\delta_{ts} = 1$  временной масштабирующий коэффициент  
 $D = 1e-8$  коэффициент диффузии (изотропный) [м<sup>2</sup>/с]  
 $R = W - \alpha \cdot c \cdot c^2$  скорость реакции [моль/(м<sup>3</sup> с)]  
 $u_m = b \cdot 1e-5$  подвижность [с·моль/кг]  
 $z = 1$  заряд частиц (относительно заряда электрона)  
 $u=0, v=0$  компоненты вектора  $\mathbf{u}$  [м/с]  
 $V = V$  потенциал [В] (рассчитывается в первом уравнении)

Уравнение Нернста-Планка без электронейтральности для отрицательного заряда:

$$\delta_{ts} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c - z u_m F c \nabla V) = R - \mathbf{u} \cdot \nabla c \quad (3)$$

$\delta_{ts} = 1$	временной масштабирующий коэффициент
$D = 1e-8$	коэффициент диффузии (изотропный) [м <sup>2</sup> /с]
$R = W - \alpha \cdot c^2$	скорость реакции [моль/(м <sup>3</sup> с)]
$u_m = b \cdot 1e-5$	подвижность [с моль/кг]
$z = -1$	заряд частиц (относительно заряда электрона)
$u=0, v=0$	компоненты вектора $\mathbf{u}$ [м/с]
$V = V$	потенциал [В] (рассчитывается в первом уравнении)

Constants:

Global expressions:

$\sigma = 1e-12$	$W = W0 \cdot \exp(2 \cdot (e^{1.5}) \cdot ((Vx^2 + Vy^2)^{0.25}) \cdot (t > 0) / (k \cdot T \cdot ((\epsilon \cdot \epsilon_0)^{0.5})))$
$\epsilon = 2$	
$\epsilon_0 = 8.85e-12$	
$k = 1.38e-23$	
$T = 300$	
$b = 1e-8$	
$e = 1.6e-19$	
$W0 = 0.5 \cdot (\sigma^2) \cdot 1e-5 / (b \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0)$	
$\alpha = 1e16$	

## Параметры решателя

Вывести в моменты времени:

[0,5e-5,1e-4,5e-4,1e-3,5e-3,1e-2,5e-2,0.1:0.1:3]

Относительное отклонение: 0.0001

Абсолютное отклонение: с 1e-19 с<sup>2</sup> 1e-19 В 0.001

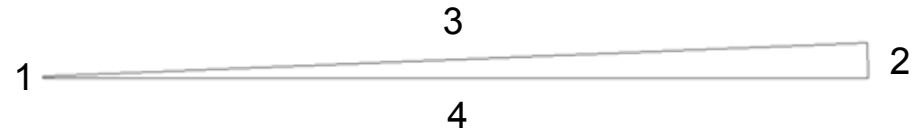
# Размеры геометрии

$r_1 = 0.5 \text{ мм}$ ,  $r_2 = 10 \text{ мм}$

## Расчетная сетка

400 разбиений в радиальном направлении (ratio = 20) и одно – в угловом

## Граничные условия



Система электродов цилиндр-цилиндр

Уравнение	Граница 1	Граница 2	Границы 3 и 4
(1)	$V_0 = 10e3$ (потенциал)	$V = 0$ (заземление)	$\mathbf{n} \cdot \mathbf{D} = 0$ (естественное ГУ)
(2)	$\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$ (изоляция)	$N_0 = -\text{tflux\_c\_chekf}^*(t>0)$ (поток)	$\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$ (изоляция)
(3)	$N_0 = -\text{tflux\_c2\_chekf2}^*(t>0)$ (поток)	$\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$ (изоляция)	$\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$ (изоляция)

Изоляция:  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$   $\mathbf{N} = -D\nabla c - zu_m Fc\nabla V + cu$

Поток:  $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = N_0$   $\mathbf{N} = -D\nabla c - zu_m Fc\nabla V + cu$

mflux\_c\_chekf – электрофоретический поток, который рассчитывается решателем для  $c$  во всей области; tflux\_c\_chekf – полный поток, он состоит из трех слагаемых: электрофоретического, диффузионного и конвекционного.

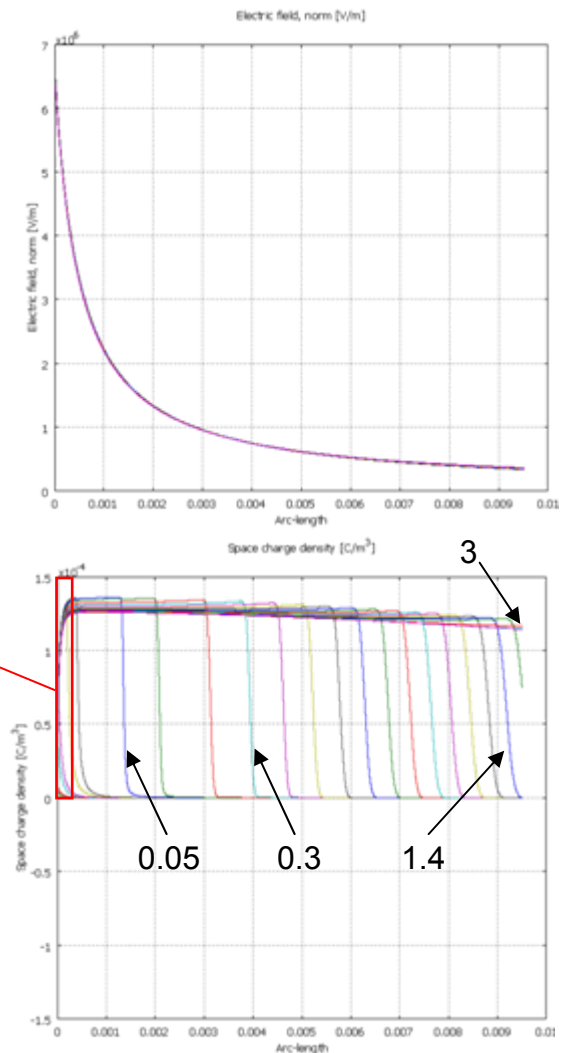
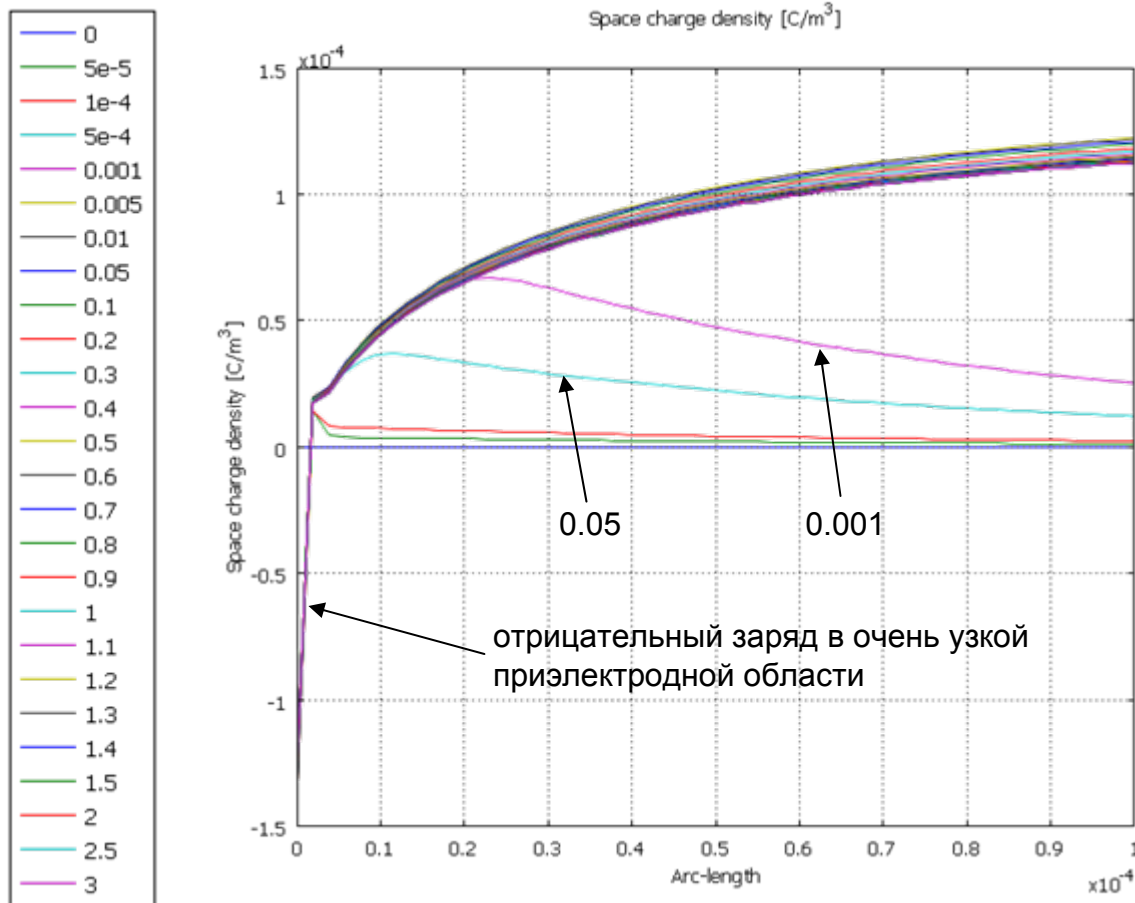
Т.е. в ГУ мы указываем, чтобы поток частиц проходил через границу беспрепятственно. Таким образом, избегаем проблем, которые возникают при использовании других ГУ:

- поток через границу = 0 => накопление заряда вблизи границы
- концентрация частиц = 0 (полная гибель) => большой градиент концентрации вблизи границы

Все результаты будут выведены на линейных графиках вдоль радиального пути (по оси X).

# Электрическое поле и объемная плотность заряда

(модель с учетом рекомбинации:  $\alpha = 1e16$ )

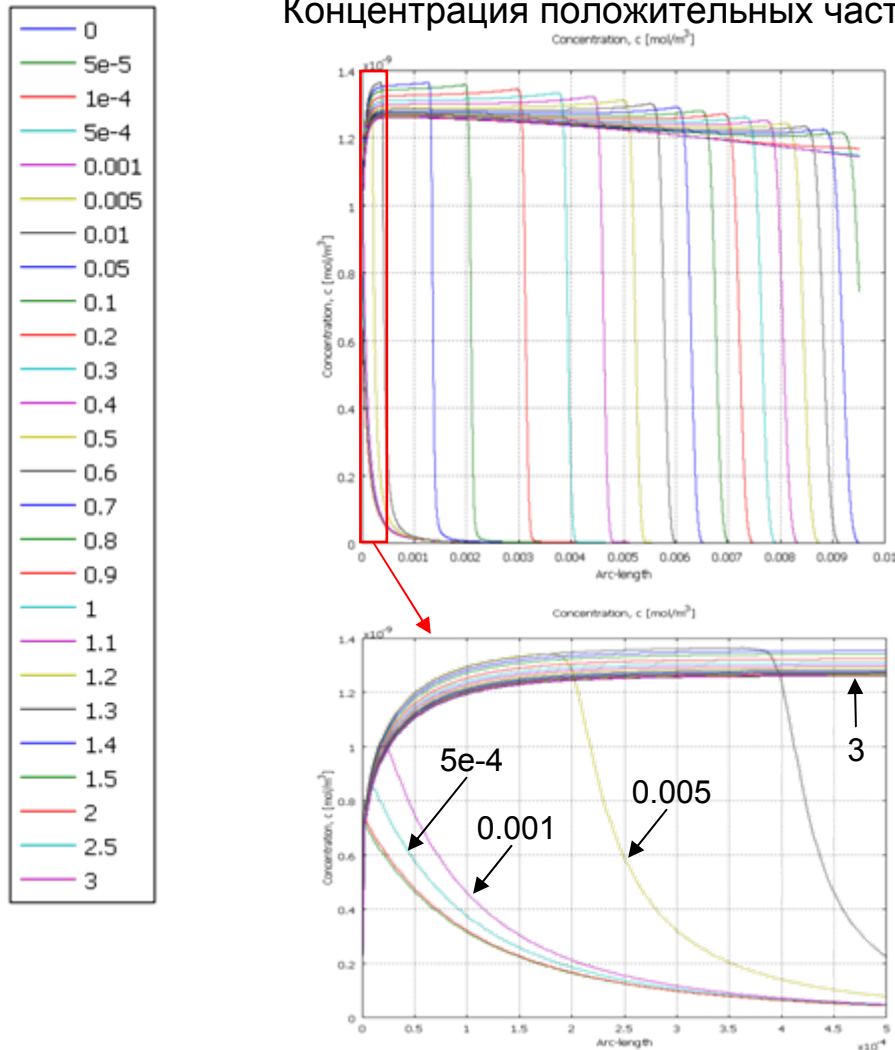


Поскольку рекомбинация велика, объемная плотность заряда получилась порядка  $10^{-4}$  и его влияние на поле мало.

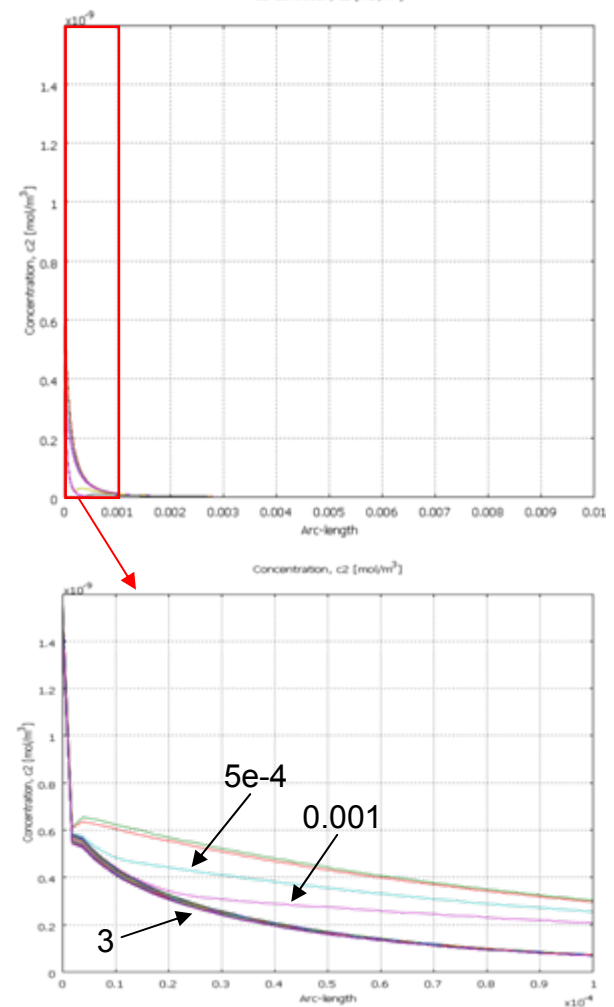
# Концентрации ионов

(модель с учетом рекомбинации:  $\alpha = 1e16$ )

Концентрация положительных частиц

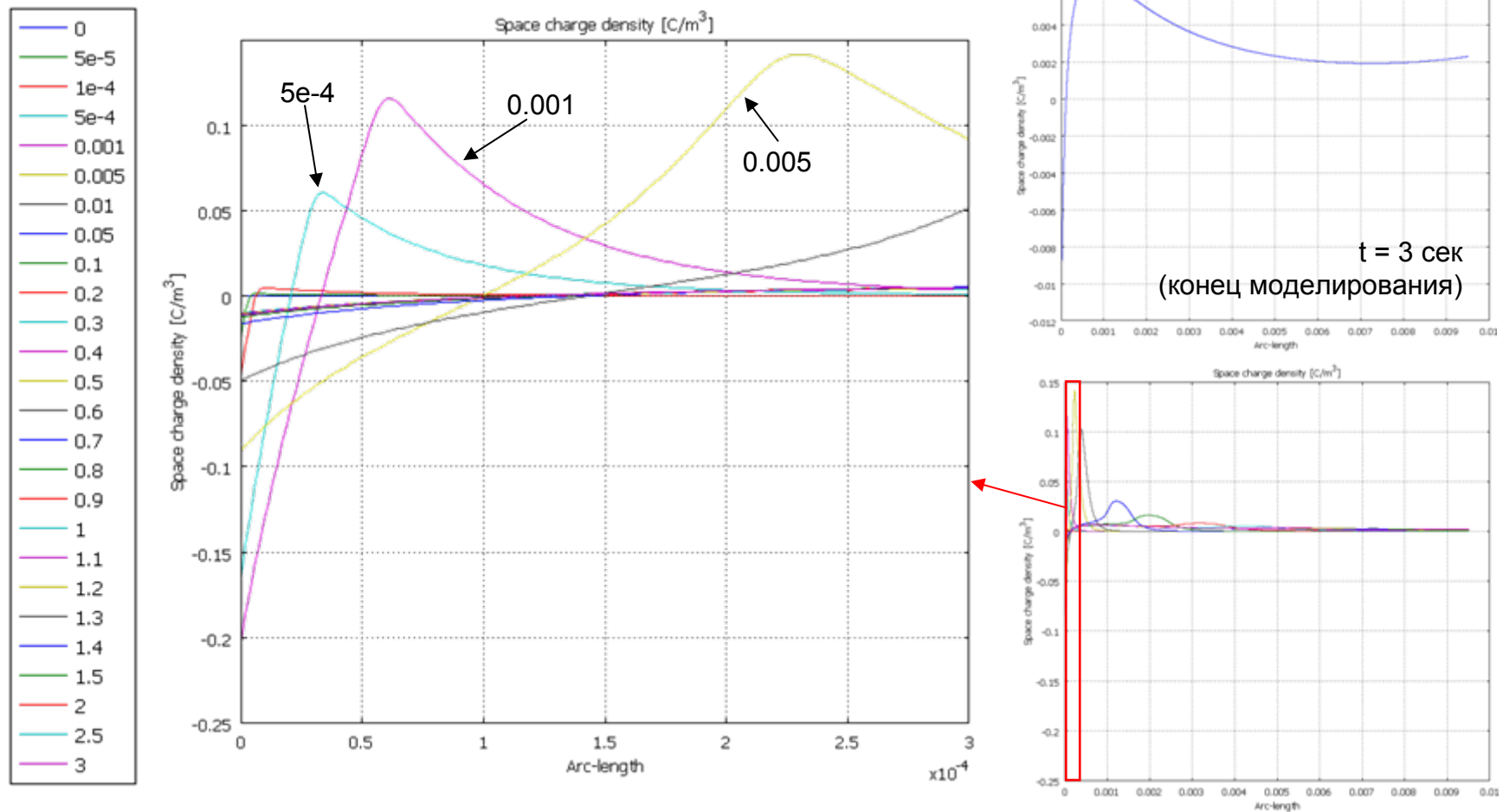


Концентрация отрицательных частиц



# Объемная плотность заряда

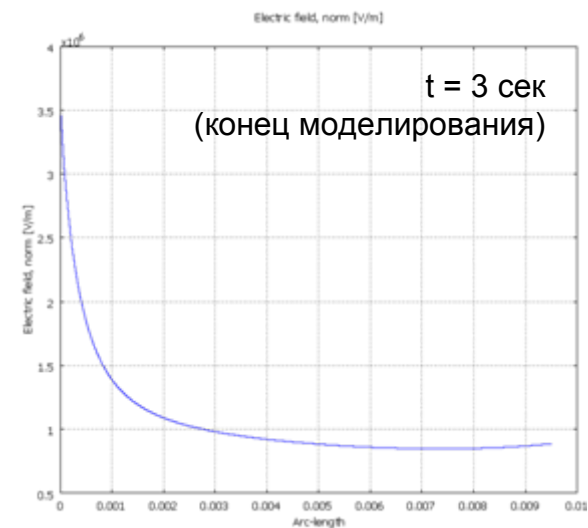
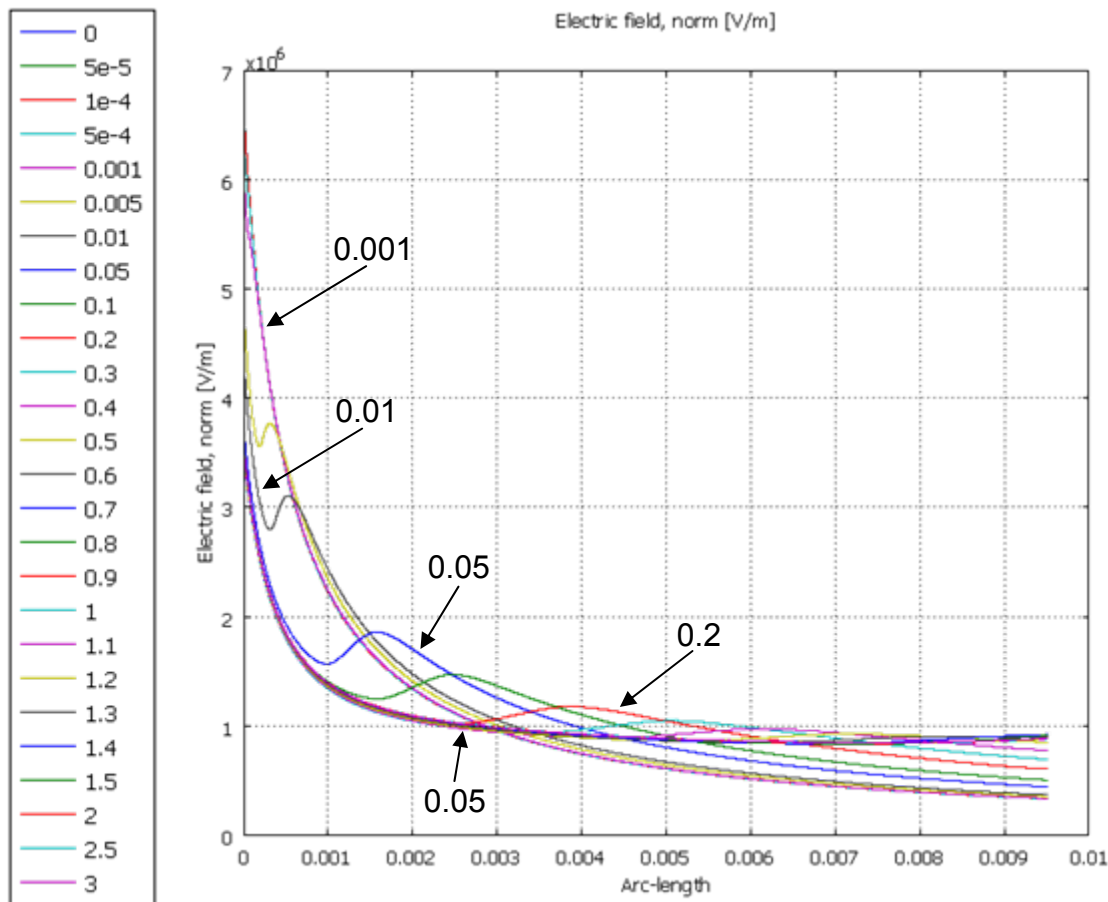
(модель с учетом рекомбинации:  $\alpha = 1e8$ )



Рекомбинация мала и рассчитанная плотность заряда велика, но с учетом малого пространственного масштаба, суммарный заряд получается в пределах разумного:  $\sim 0.5 \cdot 0.2 \cdot 0.3e-4 = 3$  мкКл.

# Электрическое поле

(модель с учетом рекомбинации:  $\alpha = 1e8$ )



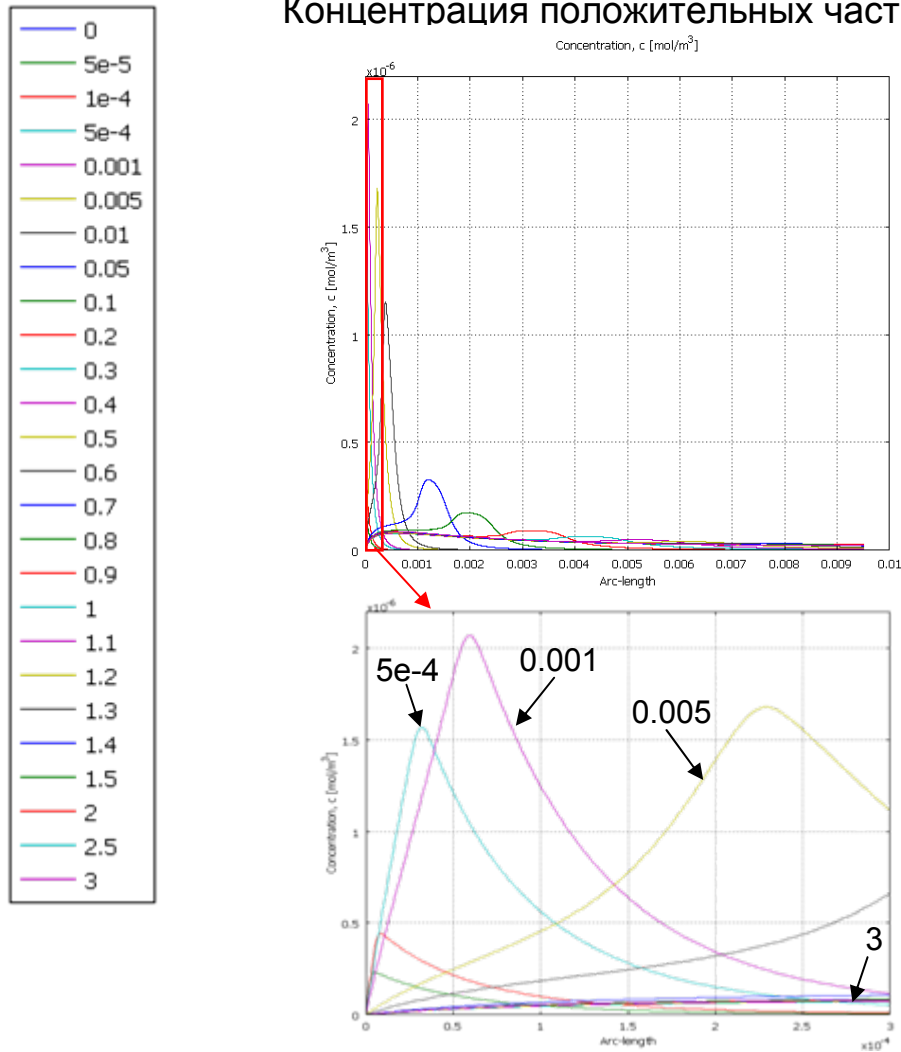
Рассчитанный заряд вносит существенное возмущение в электрическое поле.



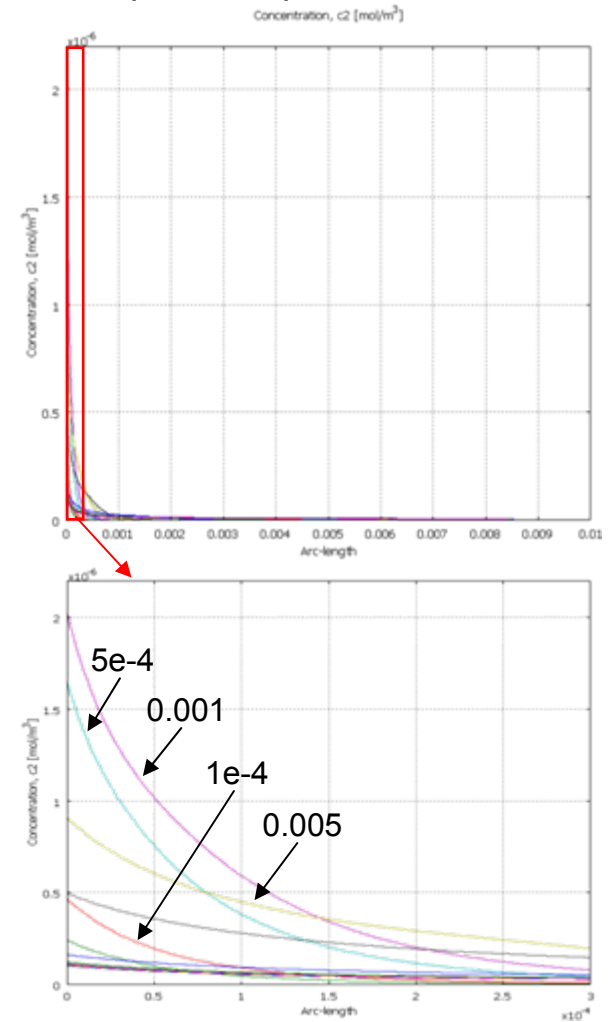
# Концентрации ионов

(модель с учетом рекомбинации:  $\alpha = 1e8$ )

Концентрация положительных частиц

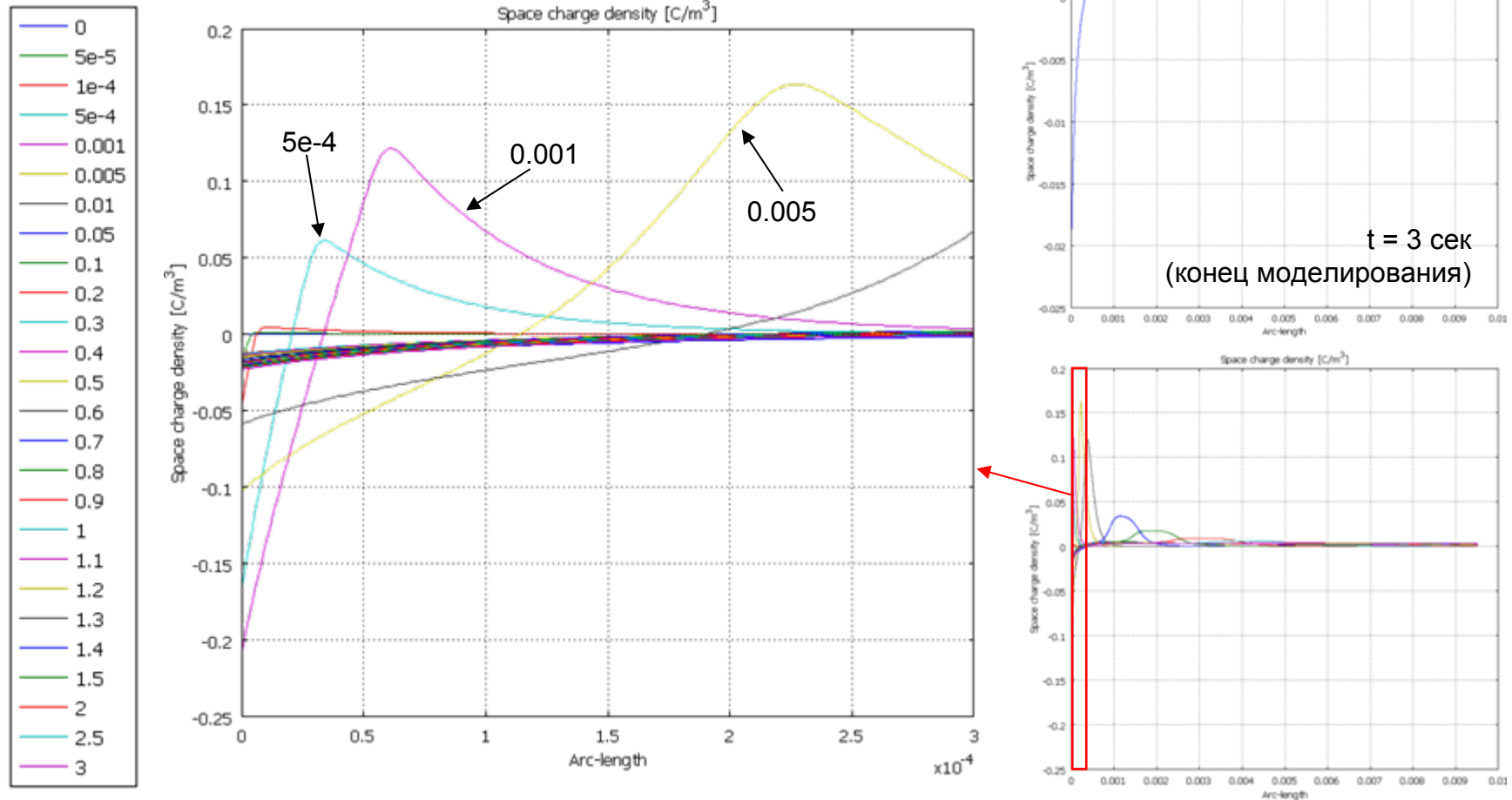


Концентрация отрицательных частиц



# Объемная плотность заряда

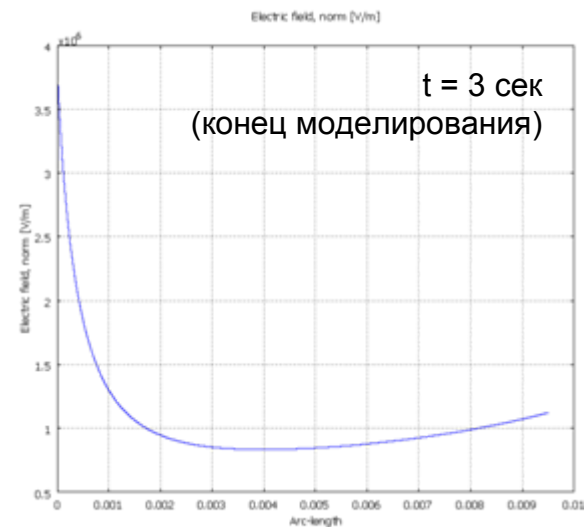
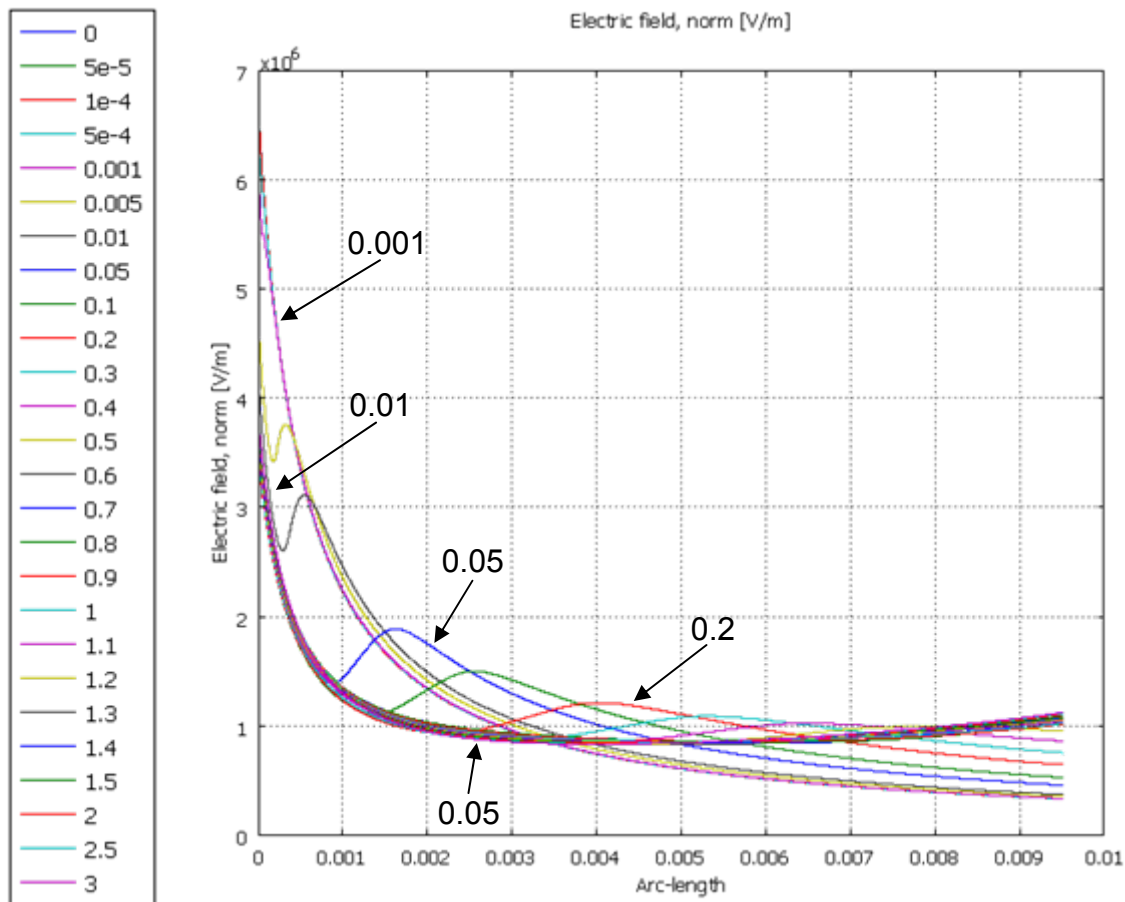
(модель без учета рекомбинации:  $\alpha = 0$ )



Рекомбинация отсутствует и единственным источником гибели заряда является поглощение на электродах. Рассчитанная плотность заряда вблизи анода велика, но с учетом малого пространственного масштаба, суммарный заряд получается в пределах разумного:  $\sim 0.5 \cdot 0.2 \cdot 0.3 \cdot 10^{-4} = 3$  мкКл.

# Электрическое поле

(модель без учета рекомбинации:  $\alpha = 0$ )

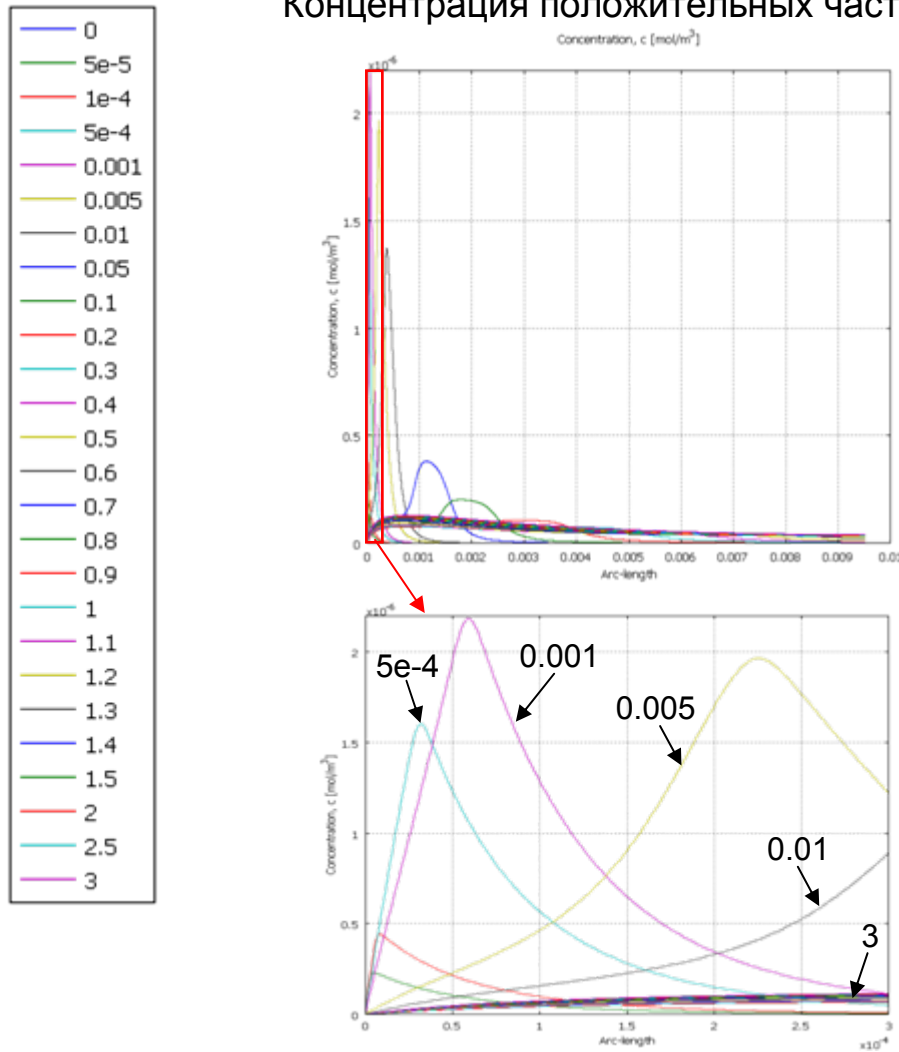


Рассчитанный заряд вносит существенное возмущение в электрическое поле.

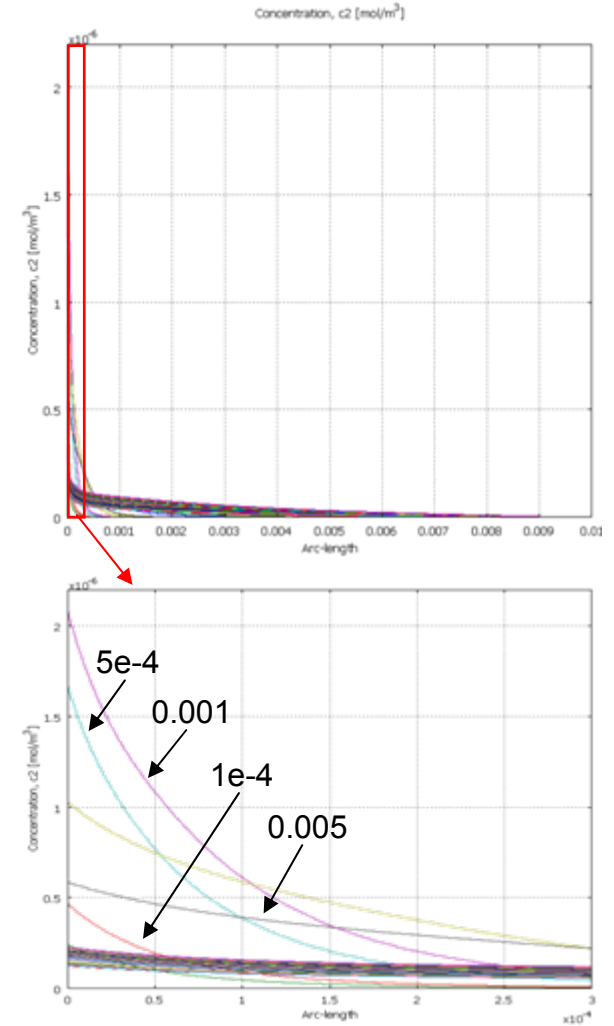
# Концентрации ионов

(модель без учета рекомбинации:  $\alpha = 0$ )

Концентрация положительных частиц



Концентрация отрицательных частиц



# Выводы

- Реакция рекомбинации имеет первостепенное значение для установления равновесия в подобной модели. Рекомбинация ограничивает рост частиц в области высокого поля.
- Поскольку все отрицательные частицы расположены в очень узкой приэлектродной области, а положительные занимают весь межэлектродный промежуток, то можно заменить такую систему эквивалентной, в которой радиус внутреннего электрода был бы немного больше и с него задавалась бы инжекция положительного заряда.
- При низких значениях рекомбинации решение задачи существенно зависит от граничных условий. Что очевидно, т.к. система стремится придти к равновесию, а источники гибели находятся только на электродах.