

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. Н. Гринчик О. В. Бойправ

**ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ**

МИНСК
БГУ
2022

УДК 537.8+536.24

Гринчик, Н. Н. Электродинамические и электрохимические процессы в неоднородных средах / Н. Н. Гринчик, О. В. Бойправ. — Минск : БГУ, 2022. — 99 с. : ил. — ISBN 978-985-881-193-8.

В монографии представлены результаты разработки и исследования согласованных физико-математических моделей взаимодействия нестационарных электрических и тепловых полей в неоднородных средах с учетом массопереноса.

Ил. 23. Библиогр. 56 назв.

*Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
Белорусского государственного университета*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор,
академик Национальной академии наук Беларуси *С. Я. Килин*;
доктор физико-математических наук *С. С. Грабчиков*

ISBN 978-985-881-193-8

© Гринчик Н. Н.,
Бойправ О. В., 2022
© БГУ, 2022

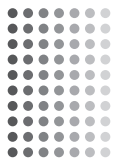


ВВЕДЕНИЕ

Электродинамические и электрохимические процессы рассматриваются в целях решения задач, связанных с моделированием взаимодействия электромагнитного излучения с неоднородными средами. Это неотъемлемый этап разработки электромагнитных экранов, так как в результате его реализации можно обеспечить снижение временных и финансовых затрат, необходимых для получения электромагнитных экранов, характеризующихся требуемыми значениями ослабления и коэффициента отражения электромагнитного излучения.

Электромагнитные экраны в настоящее время выступают важными объектами научно-технических разработок, что обусловлено актуальностью обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронного оборудования и защиты человека от воздействия электромагнитного излучения. Одно из основных требований, предъявляемых к характеристикам разрабатываемых сегодня электромагнитных экранов, — высокое значение ослабления (более 30 дБ) и низкое значение коэффициента отражения электромагнитного излучения (менее 5 дБ). Эти требования продиктованы необходимостью исключения ситуаций, при которых электромагнитный экран в ходе эксплуатации становится источником вторичного (переотраженного) электромагнитного излучения, оказывающего влияние на располагающиеся вблизи него неэкранированные объекты. Соблюдение указанных требований может быть обеспечено только в случае изготовления электромагнитных экранов в виде содержащих электропроводные материалы гетерогенных сред. Последние представляют собой совокупность элементов, характеризующихся различными электрофизическими, а в ряде случаев и геометрическими свойствами. В связи с этим к электромагнитным экранам в виде гетерогенных сред относят многослойные экраны, а также экраны, поверхность которых геометрически неоднородна (имеет шероховатости и/или щели).

В монографии представлены актуальные данные по разработке согласованных физико-математических моделей электродинамических и электрохимических процессов в неоднородных средах, которые направлены на повышение точности результатов решения задач, связанных с моделированием взаимодействия электромагнитного излучения с гетерогенными средами и разработкой с учетом таких результатов электромагнитных экранов, характеризующихся необходимыми значениями коэффициентов отражения и передачи.



ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ*

1.1. Согласованная физико-математическая модель распространения электромагнитных волн в неоднородных средах с учетом переходных процессов, дисперсии, уширения спектральных линий

Авторами была разработана согласованная физико-математическая модель распространения электромагнитных волн в неоднородных средах с учетом переходных процессов, дисперсии, уширения спектральных линий. Для этого была рассмотрена поверхность раздела двух сред с различными электрофизическими свойствами. Определено, что по обе ее стороны векторы напряженности магнитного поля и магнитной индукции, а также векторы электрического поля и электрического смещения конечны и непрерывны, но на поверхности S они могут претерпевать разрыв первого рода. Кроме того, на границе раздела под действием внешнего электрического поля возникают наведенные поверхностные заряды σ и поверхностные токи i (векторы, лежащие в касательной плоскости к поверхности S). При исследовании электрического поля, взаимодействующего с материальной средой, используем уравнения Максвелла

$$\mathbf{j}_{\text{total}} = \nabla \times \mathbf{H}, \quad \nabla \mathbf{D} = \rho, \quad (1.1)$$

$$-\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{E}, \quad \nabla \mathbf{B} = 0, \quad (1.2)$$

где $\mathbf{j}_{\text{total}} = \lambda \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$; $\mathbf{B} = \mu \mu_0 \mathbf{H}$; $\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}$.

При этом на поверхности раздела S система уравнений дополняется следующими граничными условиями:

$$\mathbf{D}_{n_1} - \mathbf{D}_{n_2} = \sigma, \quad (1.3)$$

* Представлены результаты научных исследований, проведенных при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф19-096).

$$\mathbf{E}_{\tau_1} - \mathbf{E}_{\tau_2} = 0, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{V}_{n_1} - \mathbf{V}_{n_2} = 0, \quad (1.5)$$

$$\mathbf{H}_{\tau_1} - \mathbf{H}_{\tau_2} = [\mathbf{i}_\tau \mathbf{n}]. \quad (1.6)$$

Индексы n и τ обозначают нормальные и касательные составляющие векторов к поверхности S , а индексы 1 и 2 – смежные среды с различными электрофизическими свойствами. Под τ понимаем любое направление, касательное к поверхности разрыва. В то же время для наведенного поверхностного заряда σ замыкающее соотношение отсутствует, что вызывает необходимость введения матрицы импедансов, которую определяют экспериментально или в некоторых случаях – теоретически из квантовых представлений.

Наведенный поверхностный заряд σ не только характеризует свойства поверхности, но и является функцией процесса, т. е. $\sigma(\mathbf{E}(\partial\mathbf{E}/\partial t, \mathbf{H}(\partial\mathbf{H}/\partial t)))$, поэтому поверхностные импедансы справедливы для условий, при которых они и определялись. В других условиях проведения опыта использовать поверхностные импедансы невозможно. Проблема определения поверхностного заряда и поверхностного тока на границах раздела еще больше усложняется при исследовании и моделировании нестационарных электрохимических процессов, импульсного электролиза, поскольку на поверхностный заряд оказывают влияние потоки тепла и массы. Покажем, что σ можно вычислять из феноменологических макроскопических уравнений электромагнитного поля Максвелла и закона сохранения электрического заряда, учитывающего специфику границы раздела смежных сред.

Уравнения Максвелла (1.1), (1.2) представляют собой систему дифференциальных уравнений первого порядка, содержащих неизвестные компоненты поля $\mathbf{E}(x, y, z; t)$, $\mathbf{H}(x, y, z; t)$, где пространственные координаты x, y, z и временной параметр t изменяются в пределах областей: $(x, y, z; t) \in D \subset R^3$, $0 \leq t \leq \infty$. Однако для определения неизвестных вектор-функций в быстропеременном поле целесообразно исключить из уравнений (1.1), (1.2) одно из полей и перейти к уравнениям более высокого порядка, содержащим только неизвестное поле \mathbf{E} или \mathbf{H} . Это связано с тем, что получаемые при этом уравнения во многих случаях являются классическими и хорошо изученными.

Будем считать, что параметры среды ϵ, μ, γ зависят только от координат x, y, z и обладают достаточной гладкостью, т. е. будем рассматривать кусочно-однородные среды.

Умножим левую и правую части уравнения для полного тока (1.1) на μ_0 и продифференцируем его по времени; действуем оператором rot на левую и правую части уравнения (1.2) и, полагая $\mu = \text{const}$, получаем

$$\frac{\partial \mathbf{j}_{\text{total}}}{\partial t} = \frac{1}{\mu\mu_0} \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\mu\mu_0} \text{grad}(\text{div} \mathbf{E}). \quad (1.7)$$

В декартовых координатах (1.7) будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{j}_{\text{total } x}}{\partial t} = & \frac{1}{\mu\mu_0} \left(\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} \right) - \\ & - \frac{1}{\mu\mu_0} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{j}_{\text{total } y}}{\partial t} = & \frac{1}{\mu\mu_0} \left(\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} \right) - \\ & - \frac{1}{\mu\mu_0} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{j}_{\text{total } z}}{\partial t} = & \frac{1}{\mu\mu_0} \left(\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \right) - \\ & - \frac{1}{\mu\mu_0} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (1.10)$$

На поверхности раздела справедливо также соотношение

$$\text{div} \mathbf{i}_\tau + I_{qx_1} - I_{qx_2} = -\frac{\partial \sigma}{\partial t}, \quad (1.11)$$

которое отражает закон сохранения заряда на границе раздела смежных сред. Уравнения (1.3)–(1.6) запишем в декартовой системе координат:

$$\mathbf{D}_{x_1} - \mathbf{D}_{x_2} = \sigma, \quad (1.12)$$

$$\mathbf{E}_{y_1} - \mathbf{E}_{y_2} = 0, \quad (1.13)$$

$$\mathbf{E}_{z_1} - \mathbf{E}_{z_2} = 0, \quad (1.14)$$

$$\mathbf{B}_{x_1} - \mathbf{B}_{x_2} = 0, \quad (1.15)$$

$$\mathbf{H}_{y_1} - \mathbf{H}_{y_2} = \mathbf{i}_z, \quad (1.16)$$

$$\mathbf{H}_{z_1} - \mathbf{H}_{z_2} = \mathbf{i}_y, \quad (1.17)$$

где $\mathbf{i}_\tau = \mathbf{i}_y \mathbf{j} + \mathbf{i}_z \mathbf{k}$ — плотность поверхностного тока, при этом координата x направлена по нормали к границе раздела.

Под плотностями $\mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$ поверхностных токов понимаем количество электричества, протекающего в единицу времени через единицу длины отрезка, расположенного на поверхности, по которой течет ток, и перпендикулярного направлению тока.

Порядок системы дифференциальных уравнений (1.8)–(1.10) равен 9, поэтому на границе раздела S необходимо задать девять граничных условий. Кроме того, на этой границе должны выполняться еще условия (1.12), (1.16) и (1.17), содержащие неизвестные (до решения) величины. Следовательно, для корректного решения задачи общее число условий сопряжения на границе S должно равняться 12.

Дифференцируя выражение уравнения (1.12) по времени и учитывая соотношение (1.11), на границе раздела сред получаем условие для нормальных составляющих полного тока

$$\operatorname{div} \mathbf{i}_\tau + \mathbf{j}_{\text{total } x_1} = \mathbf{j}_{\text{total } x_2}, \quad (1.18)$$

которое позволяет исключить из рассмотрения поверхностную плотность заряда.

Вследствие равенства тангенциальных проекций электрического поля по z и y , согласно уравнениям (1.13), (1.14), выражения для плотностей поверхностного тока \mathbf{i}_z и \mathbf{i}_y с учетом (1.18) имеют вид

$$\mathbf{i}_z = \bar{\lambda} E_z \Big|_{x=\xi}, \quad \mathbf{i}_y = \bar{\lambda} E_y \Big|_{x=\xi}, \quad (1.19)$$

где

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) \Big|_{x=\xi} \quad (1.20)$$

является средним значением электропроводности на границах раздела ζ смежных сред в соответствии с теоремой Дирихле для кусочно-гладкой и кусочно-дифференцируемой функций. Таким образом, из формул (1.19) и (1.20) следует

$$\left[\operatorname{div} \mathbf{i}_\tau \right] \Big|_{x=\xi} = 0. \quad (1.21)$$



Уравнение (1.21) приводит к равенству производных напряженности электрического поля по нормали к поверхности:

$$\left[\frac{\partial E_x}{\partial x} \right]_{x=\xi} = 0.$$

Условия на границе раздела смежных сред справедливы в каждом сечении исследуемого образца. Для численного моделирования взаимодействия электромагнитного поля с гетерогенной неоднородной средой наиболее целесообразно использовать схемы сквозного счета, поскольку на границах раздела смежных сред должно выполняться условие непрерывности полного тока. Действительно, при решении задач электродинамики, согласно уравнениям (1.1)–(1.6), необходимо на каждой грани задать шесть условий. Следовательно, в двухмерной области необходимо иметь уже 24 условия. Кроме того, в угловых точках в декартовых координатах дополнительно необходимо задавать условия Зоммерфельда в асимптотическом приближении Малюжинца. Таким образом, для решения задачи даже для одного объекта необходимо иметь уже 28 условий. Понятно, что для группы тел реализовать задачу технически довольно сложно.

Кроме того, в граничных условиях Максвелла отсутствуют замыкающие соотношения для наведенного поверхностного заряда и поверхностного тока. Использование на границах раздела известных условий Леонтовича – Щукина, например для нанообъектов, является некорректным, поскольку указанные условия предполагают, что электрофизические свойства и характеристики объекта мало изменяются на расстояниях порядка длины волны. Поверхностный заряд, обусловленный прохождением постоянного тока через границу раздела смежных сред, можно определить следующим образом:

$$\sigma = (U/RS)\varepsilon_0 [(\varepsilon_1/\lambda_1) - (\varepsilon_2/\lambda_2)]. \quad (1.22)$$

Как следует из (1.22), наведенный электрический заряд σ определяется величиной тока, а также множителем, учитывающим свойства среды. Данное утверждение справедливо, если $[(\varepsilon_1/\lambda_1) - (\varepsilon_2/\lambda_2)] = 0$.

Переформулировка уравнений Максвелла и сведение их к волновому уравнению позволяют исключить из рассмотрения поверхностные заряд и ток, но в этом случае количество граничных условий становится значительно больше, так как на каждой границе требует-



ся задание уже девяти первых производных по координатам, а также E_x , E_y и E_z , т. е. 12 условий, и задача также становится технически нереализуемой. Выходом из положения является использование условия непрерывности полного тока и схем сквозного счета. Метод расчета заключается в том, что исследуемую область, содержащую различные неоднородные (угловые, слоистые) структуры, условно помещают в «кожух» и задают граничные условия только на нем, обычно это функции вида $E_x = E_x(t)\sin\omega t$, $E_y = E_y(t)\cos\omega t$. Среда внутри «кожуха» рассматривают вместе с неоднородными включениями как одну среду, когда ее свойства зависят от координат, т. е. $\epsilon(\mathbf{r})$, $\lambda(\mathbf{r})$.

В ходе проведения исследований будут рассматриваться волны, создаваемые источниками, совершающими модулированные колебания:

$$S = A[1 \pm m \cos(\Omega t - Kx)] \sin(\omega t - K'x), \quad (1.23)$$

где A — амплитуда; $\Omega \ll \omega$; $K = \frac{k_1 - k_2}{2}$; ω — частота; $K' = \frac{k_1 + k_2}{2}$; k_1, k_2 — волновые числа.

Фактически волна, создаваемая модулированным источником, не отличается от суперпозиции трех волн, которые создавали бы три независимых источника. Вследствие взаимодействия прямой волны вида (1.23) с обратной волной может происходить уширение спектральной линии, которое объясняется многими эффектами: спин-спиновым взаимодействием, поглощением сигнала средой, обменным взаимодействием, уширением вследствие столкновений, эффектом Доплера и т. д. В результате получим следующее соотношение для электромагнитной волны:

$$\begin{aligned} E_x(t) &= A[1 + m \cos \Omega t] \times \\ &\times [2 \sin \omega t - [\sin(\omega - 2\Delta)]t + \sin(\omega + 2\Delta)t] = \\ &= 4A[1 \pm m \cos \Omega t] \sin^2 \Delta t \sin \omega t, \end{aligned} \quad (1.24)$$

где частоте ω соответствует прямая волна, а частоте $\omega \pm 2\Delta$ — обратная. Аналогичное выражение можно получить и для $E_y(t)$:

$$\begin{aligned} E_y(t) &= A[1 \pm m \cos \Omega t] \times \\ &\times [2 \cos \omega t - [\cos(\omega - 2\Delta)]t + \cos(\omega + 2\Delta)t] = \\ &= 4A[1 \pm m \cos \Omega t] \sin^2 \Delta t \cos \omega t. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Уширение спектральных линий обусловлено взаимодействием излучающего атома с окружающими его частицами — другими атомами и молекулами, ионами и электронами. По этой причине функции вида (1.24), (1.25) непрерывно заполняют диапазон частот $\omega - 2\Delta \leq \omega \leq \omega + 2\Delta$. Кроме того, для установления сигнала на границе требуется некоторое время (переходный процесс), окончательно для компонент E_x и E_y имеем

$$E_x(0, t) = A \left[\int_{\omega-2\Delta}^{\omega+2\Delta} \left(1 - \frac{2}{e^{\lambda \sin^2 \omega t} + e^{-\lambda \sin^2 \omega t}} \right) \sin^2 \omega t d\omega \right] \times \frac{(1 - m \cos \Omega t) \sin \omega t}{4\Delta}, \quad (1.26)$$

$$E_y(0, t) = A \left[\int_{\omega-2\Delta}^{\omega+2\Delta} \left(1 - \frac{2}{e^{\lambda \sin^2 \omega t} + e^{-\lambda \sin^2 \omega t}} \right) \sin^2 \omega t d\omega \right] \times \frac{(1 - m \cos \Omega t) \cos \omega t}{4\Delta}. \quad (1.27)$$

Нетрудно убедиться, что $E_x(0, t)$ и $E_z(0, t)$ удовлетворяют необходимым условиям согласования, поскольку $E_x(0, t) = 0$, $E'_x(0, t) = 0$, $E_z(0, t) = 0$, $E'_z(0, t) = 0$ при распространении импульса в среду с нулевыми начальными условиями. Группа волн является своеобразным колебательным контуром с распределенными параметрами, в котором вынужденные колебания устанавливаются не сразу, а лишь по прошествии некоторого времени после включения внешней электродвижущей силы.

Для постоянных полей материальные уравнения, соответствующие уравнениям (1.1), (1.2), можно записать в виде $\mathbf{D}_i = \varepsilon_{ij} \mathbf{E}_j$, $\mathbf{B}_i = \mu_{ij} \mathbf{H}_j$. Здесь ε_{ij} и μ_{ij} — тензоры диэлектрической и магнитной проницаемости. Они определяются конкретными свойствами среды и тем самым характеризуют ее электромагнитные свойства. Такие материальные уравнения справедливы лишь для медленно меняющихся полей. Для быстропеременных полей, меняющихся быстро по сравнению с характерным временем релаксации в среде или по сравнению с периодами характерных собственных колебаний среды, положение несколько усложняется. При этом состояние среды оказывается зависящим не только от поля в данный момент t , но

и от его значений в предшествующие моменты времени. Это можно понять, если учесть, например, тот факт, что релаксационный процесс, начавшийся в среде под действием поля, возникшего в момент t и обратившегося в нуль через некоторое время, которое намного меньше времени релаксации, будет все еще протекать после исчезновения поля. Таким образом, для высокочастотных полей следует использовать материальные уравнения вида

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{D}_i(t) &= \int_{-\infty}^t dt' \hat{\epsilon}_{ij}(t-t') \mathbf{E}_j(t'), \\ \mathbf{V}_i(t) &= \int_{-\infty}^t dt' \hat{\mu}_{ij}(t-t') \mathbf{H}_j(t'). \end{aligned} \right\} \quad (1.28)$$

Соотношения (1.28) учитывают влияние предыстории на электромагнитные свойства среды. При этом обычно говорят о временной или частотной дисперсии.

Вполне естественно задать вопрос: почему, например, электрическая индукция в соотношениях (1.28) считается зависящей лишь от электрического поля? Можно было бы говорить о зависимости \mathbf{D} от магнитной индукции \mathbf{V} . Однако в последнем случае, воспользовавшись уравнением поля $\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t}$, можно было бы исключить величину \mathbf{V} . При этом, хотя электрическая индукция и выражалась бы снова лишь через напряженность электрического поля, в таком материальном уравнении возникли бы пространственные производные \mathbf{E} , поэтому можно сказать, что материальные уравнения (1.28) справедливы, лишь когда пространственными производными можно пренебречь. Иными словами, такие материальные уравнения справедливы для полей, медленно меняющихся в пространстве.

При использовании функций вида (1.26), (1.27) релаксационный характер процесса в быстропеременном поле учитывается нами переходной функцией, которая является интегралом по частоте, времени и пространству после численного интегрирования волнового уравнения. Данное замечание относится не только к временной, но и пространственной дисперсии.

Для изотропной и анизотропной сред пространственно не-локальными соотношениями, учитывающими не только времен-

ную, но и пространственную дисперсию, можно записать в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) &= \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \hat{\varepsilon}(t-t', |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'), \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) &= \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \hat{\mu}(t-t', |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \mathbf{H}(\mathbf{r}', t'). \end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

Таким образом, электромагнитные свойства подобной среды определяются двумя функциями, зависящими от \mathbf{r} и t . При учете пространственной дисперсии согласно (1.29) векторные функции \mathbf{D} и \mathbf{B} можно будет определить из решения интегрально-дифференциальных уравнений. При этом в работе рассматриваются только гармонические функции без учета модуляции и уширения спектральной линии. Согласно распространенному мнению, любую равномерно непрерывную функцию путем разложения в ряд Фурье можно свести к тригонометрическому ряду, т. е. к гармоническим функциям. Однако функции (1.26), (1.27), содержащие обратный гиперболический косинус, разлагаются в медленно сходящийся ряд Фурье, что неприемлемо для практических расчетов.

Отметим, что для разложения в ряд Фурье нам необходимо вычислять интегралы вида $-\int_{\pi}^{\pi} f(x) \cos(nx) dx$ и $\int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin(nx) dx$, где $f(x)$ определяют формулы (1.26), (1.27) и вычисляются проблематично ввиду свойств подынтегральной функции, аналитическое решение отсутствует.

Наиболее значительные приложения теории электромагнитного поля получены в радиотехнике, когда функции полей гармонически зависят от времени, т. е.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \cos \omega t + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) \sin \omega t,$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}_1(\mathbf{r}) \cos \omega t + \mathbf{H}_2(\mathbf{r}) \sin \omega t.$$

Переходя в комплексную область и вводя комплексные величины $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) + i\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$, $\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_1(\mathbf{r}) + i\mathbf{H}_2(\mathbf{r})$ и комплексную диэлектрическую проницаемость среды $\varepsilon_n = \varepsilon' + i\varepsilon''$, исключим из уравнений Максвелла временной параметр t и реальное электромагнитное поле определим с помощью формул $\mathbf{E} = \text{Re}(\mathbf{E}e^{-i\omega t})$, $\mathbf{H} = \text{Re}(\mathbf{H}e^{-i\omega t})$,

где $\text{Re}(\cdot)$ – вещественная часть комплексной величины, стоящей в скобках.

Отметим, что при произвольной функции $\mathbf{E}(t)$, например (1.26) и (1.27), представить ее в виде $\mathbf{E}(t) = A(t) \cos \varphi(t)$ затруднительно, поскольку нельзя однозначно указать амплитуду $A(t)$ и фазу $\varphi(t)$ и неясно, как расчленить $\mathbf{E}(t)$ на сомножители A и $\cos \varphi$. Еще большие трудности появляются в случае перехода к комплексной записи при дополнении реального колебания $\mathbf{E}(t)$ мнимой частью.

Авторам неизвестны работы, в которых предлагается использование формулы (1.29) и приведены решения задач для однородной среды. При этом неясно, как учитывать временную и пространственную дисперсию на границах раздела смежных сред при наличии сильных разрывов электромагнитного поля. При данном феноменологическом подходе в материальных уравнениях необходимо учитывать, например, зависимость не только от частоты, но и уширения спектральной линии Δ , а также параметра, который определяется временем установления колебания λ_* .

Таким образом, разработанная физико-математическая модель основана на сведении уравнений Максвелла к волновому уравнению.

1.2. Алгоритмы моделирования электромагнитных экранов в виде неоднородных сред

Авторами разработаны алгоритмы для моделирования электромагнитных экранов в виде неоднородных сред. Эти алгоритмы основаны на следующих принципах.

1. При моделировании электромагнитных экранов в виде неоднородных сред необходимо использовать схему сквозного счета без явного выделения границы раздела смежных сред. Возможность следования этому принципу обусловлена тем, что в каждом сечении слоистой среды справедливо условие непрерывности полного тока.

2. Дискретизацию среды следует выполнять таким образом, чтобы узлы границ конечных элементов полученной в результате этого сетки одновременно принадлежали средам с разными электрофизическими свойствами. Это необходимо для того, чтобы на границе раздела сред выполнялось условие равенства полных токов и условие равенства потоков заряда. При этом в ходе вычисления напряженности электрического поля на границах конечных элементов сетки (E_x)

необходимо учитывать, что $E_x(x)$ испытывает разрыв функции первого рода (т. е. разрыв электромагнитного поля) в связи с тем, что $E_{x1} \neq E_{x2}$.

Поскольку $E_x(x)$ является кусочно-гладкой и кусочно-дифференцируемой функцией, т. е. имеет конечные односторонние производные $E'_{x^+}(x)$ и $E'_{x^-}(x)$, то в точках разрыва x_i выполняются следующие условия:

$$E'_{x^+}(x_i) = \lim_{\Delta x_i \rightarrow +0} \frac{E(x_i + \Delta x_i) - E(x_i + 0)}{\Delta x_i},$$

$$E'_{x^-}(x_i) = \lim_{\Delta x_i \rightarrow -0} \frac{E(x_i + \Delta x_i) - E(x_i - 0)}{\Delta x_i}.$$

На основе теоремы Дирихле функция $E(x)$ в некоторой точке разрыва ξ может быть представлена следующим образом:

$$E_{x=\xi} = \frac{1}{2} [E(\xi - 0) + E(\xi + 0)]. \quad (1.30)$$

На границе раздела сред с разными электрофизическими свойствами всегда образуется двойной электрический слой (ДЭС), структура которого, как правило, неизвестна, однако оказывает существенное влияние на электрокинетические явления. Важно отметить, что в реальности функция $E(x)$, характерная для ДЭС, изменяется непрерывно, поэтому уравнение (1.30) справедливо для случая, когда толщина ДЭС, т. е. толщина межфазной границы, намного меньше размеров каждого из однородных элементов (слоев) неоднородной среды.

Если толщина ДЭС намного меньше размеров каждого из однородных элементов (слоев) неоднородной среды, то уравнение (1.30) может быть также получено и обосновано при условии линейного изменения $E(x)$ в области ДЭС. Толщина ДЭС зависит от рода контактирующих веществ и может составлять десятки ангстрем. Согласно современным представлениям внешняя обкладка ДЭС состоит из двух частей: первая образована ионами, вплотную притянутыми к поверхности одного из элементов неоднородной среды, полученных после ее дискретизации («плотный», или «гельмгольцевский», слой толщиной h), а вторая — ионами, находящимися на расстояниях от этой поверхности, превышающих радиус иона, причем число этих ионов убывает по мере удаления от границы раздела («диффузный

слоем»). Потенциал в плотной и диффузной частях ДЭС распределяется согласно экспоненциальному закону [1], т. е. условие линейности $E(x)$ нарушается. Однако если толщина ДЭС намного меньше размера каждого из однородных элементов (слоев) неоднородной среды, то $E(x)$ может быть разложена в степенной ряд и ее можно считать приближенно линейно. Это позволяет сделать вывод о том, что в условии (1.30) изложенный принцип моделирования электромагнитных экранов в виде неоднородных сред является справедливым.

3. При моделировании процессов взаимодействия электромагнитного излучения с электромагнитными экранами в виде неоднородных сред необходимо использовать солитоноподобные сигналы. Рациональность следования изложенному принципу обусловлена тем, что глубина проникновения таких сигналов в сложных средах выше, чем других сигналов, используемых в настоящее время при моделировании (прямоугольных, пилообразных и т. п.). Это связано с тем, что солитоноподобные сигналы в меньшей степени подвержены «шумам», возникающим на границах раздела однородных элементов (слоев) неоднородной среды [2].

1.3. Моделирование процессов взаимодействия электромагнитного излучения с экранами в виде неоднородных сред*

С помощью пакета программ COMSOL Multiphysics выполнено моделирование электромагнитных экранов в виде неоднородных сред. Смоделированные электромагнитные экраны можно условно разделить на два типа:

- 1) экраны на основе серебра, поверхности которых являются шероховатыми;
- 2) экраны в виде медных пластин, поверхности которых имеют щели.

Выбор указанных материалов обусловлен их широким использованием в настоящее время в целях изготовления электромагнитных экранов. В частности, серебряные покрытия, благодаря их высокой проводимости и хорошим адгезионным свойствам, используются в целях электромагнитного экранирования корпусов и узлов высо-

* Пункт 1.3 написан совместно с М. А. Алисейко и А. В. Тарасевичем.

коточного радиоэлектронного оборудования, а медные и медьсодержащие пластины в связи с их невысокой стоимостью по сравнению с другими металлическими материалами — в процессе электромагнитного экранирования помещений.

Совокупность шероховатостей поверхностей экранов на основе серебра описывалась следующей функцией:

$$f(x, y) = \sum_{m=-N}^N \sum_{n=-N}^N (m^2 + n^2)^{-\frac{b}{2}} A(m, n) \cos(2\pi(mx + ny) + \varphi(m, n)),$$

где b — амплитудный спектральный показатель; $A(m, n)$ — функция, принимающая случайные значения от 0 до 1; $\varphi(m, n)$ — функция, принимающая случайные значения от 0 до π .

Представленная формула соответствует функции, которая является подобной функции дискретного косинусного преобразования, где коэффициенты выбираются случайным образом. В ходе моделирования задавались следующие значения этих коэффициентов: $b = 2, n = 20$; $b = 1,8, n = 15$.

Альтернативный подход к моделированию шероховатостей представлен в прил. 1.

Для электромагнитных экранов в виде медных пластин в ходе моделирования задавались следующие размеры диаметра щелей их поверхностей: 50 нм, 2 мкм, 4 мкм, 6 мкм.

На рис. 1.1, 1.2 показаны области, в которых выполнялось моделирование экранов.

Результаты моделирования процесса взаимодействия электромагнитного излучения с экранами, поверхность которых характеризуется наличием шероховатостей, представлены на рис. 1.3.

Анимированный результат моделирования процесса взаимодействия электромагнитного излучения с экраном типа 1 (рис. 1.1) доступен для просмотра по ссылке https://youtu.be/_Rh2dRbqKpg.

Совокупность шероховатостей поверхностей этих экранов в ходе их моделирования была описана с помощью следующей функции:

$$f(x, y) = \sum_{m=-N}^N \sum_{n=-N}^N (m^2 + n^2)^{-\frac{b}{2}} A(m, n) \cos(2\pi(mx + ny) + \varphi(m, n)),$$

где b — амплитудный спектральный показатель; $A(m, n)$ — функция, принимающая случайные значения от 0 до 1; $\varphi(m, n)$ — функция, принимающая случайные значения от 0 до π .

●●●●●●●●

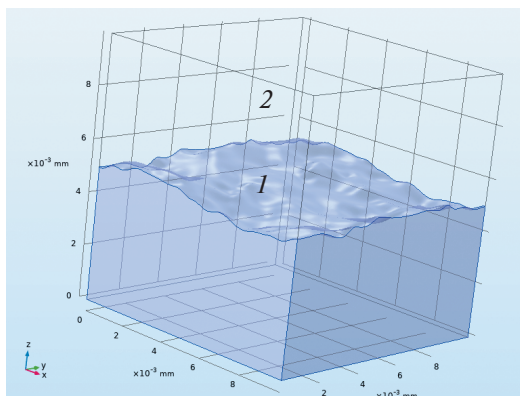


Рис. 1.1. Область моделирования электромагнитных экранов типа 1:
1 – серебро; 2 – воздушная среда

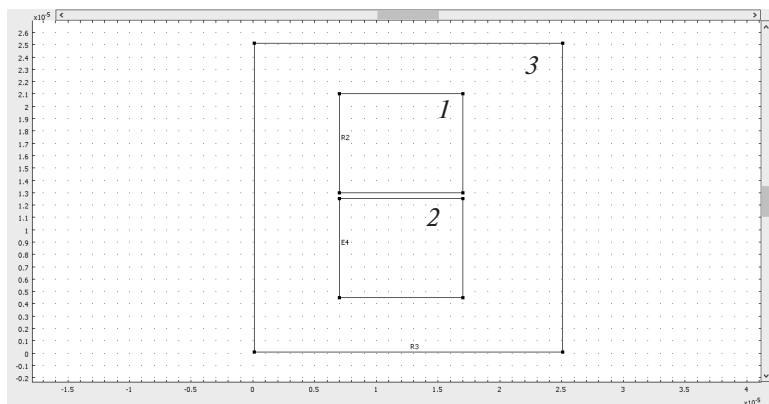
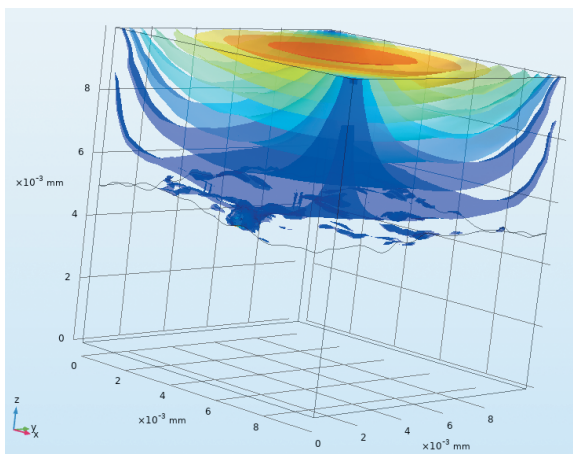
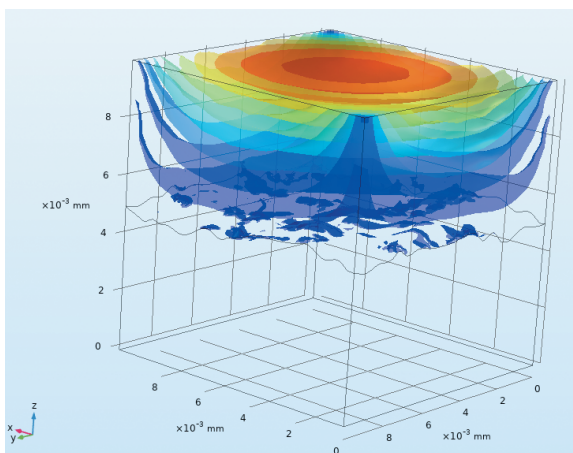


Рис. 1.2. Область моделирования электромагнитных экранов типа 2:
1, 2 – фрагменты медной пластины; 3 – воздушная среда

Из рис. 1.3 следует, что наибольшая напряженность электромагнитного поля, взаимодействующего с экранами, поверхность которых характеризуется наличием шероховатостей, наблюдается в точках, расположенных на вершинах последних, а также в углублениях поверхности указанных экранов. При этом напряженность выше в точках, расположенных в углублениях поверхности, чем в точках, расположенных на вершинах шероховатостей.



a



б

Рис. 1.3. Распределения в момент времени $t = 4 \cdot 10^{-13}$ с напряженности электромагнитного поля в области расположения экрана, поверхность которого характеризуется наличием шероховатостей, при различных значениях коэффициентов функции, использованной для описания этих шероховатостей: *a* – ($b = 2, n = 20$); *б* – ($b = 1,8, n = 15$)

Результаты моделирования процесса взаимодействия электромагнитного поля с экранами, поверхность которых характеризуется наличием щелей, представлены на рис. 1.4.

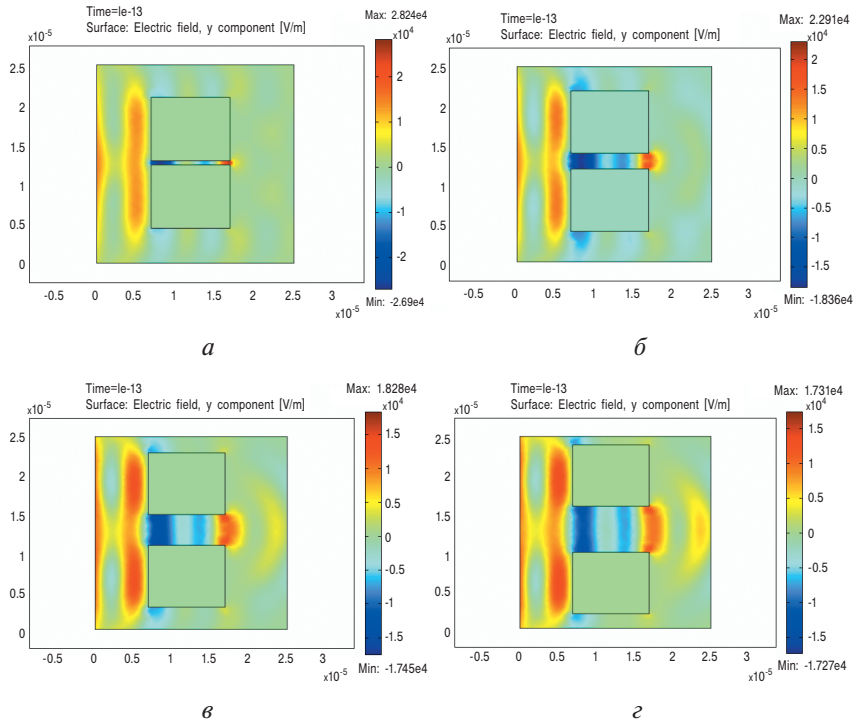


Рис. 1.4. Распределения в момент времени $t = 10^{-13}$ с напряженности электромагнитного поля в области расположения экрана, поверхность которого характеризуется наличием щелей при величине их диаметра 500 нм (*a*), 2 мкм (*б*), 4 мкм (*в*), 6 мкм (*г*)

Анимированный результат моделирования процесса взаимодействия электромагнитного излучения с экраном типа 2 (см. рис. 1.2) доступен для просмотра по ссылке https://www.youtube.com/playlist?list=PLt1iDS0NcZ_FL4T8_eq2N80qVYvzRrm3nK.

Из рис. 1.4 следует, что увеличение диаметра щелей, расположенных на поверхностях экранов, приводит к увеличению дальности распространения через эти щели электромагнитного поля,

взаимодействующего с такими экранами. Наибольшая напряженность электромагнитного поля наблюдается на границах изломов щелей, лежащих на линии фронта электромагнитного поля и наиболее отдаленных от его источника. Установлено, что величина напряженности электромагнитного поля в этих точках не зависит от величины диаметра щелей, расположенных на поверхности экрана, в случае если указанная величина изменяется в пределах от 500 нм до 6 мкм.

В работе [3] для иллюстрации к соотношению неопределенностей рассматривается дифракция ансамбля частиц с заданным импульсом от щели в экране. Предполагалось, что длина волны и полный импульс частицы не меняются при дифракции. В данной работе отмечается, что с уменьшением глубины щели характер волнового поля за экраном значительно усложняется, так как поле, когда длина электромагнитных волн значительно меньше диаметра щели, уже нельзя характеризовать определенными значениями длины волн.

В случае с проведенным моделированием длина электромагнитных волн значительно больше диаметра щели. На основе оценки результатов этого моделирования было определено, что при дифракции длина электромагнитных волн может увеличиваться. При этом она определяется не только диаметром щели, но и ее глубиной. Волновой пакет в квантовой механике для монохроматических волн не удовлетворяет условиям согласования [3].

В существующих пакетах прикладных программ для решения задач электродинамики условия согласования также не рассматриваются и не учитываются. Численное моделирование при наличии сильных разрывов электромагнитного поля является в этом случае некорректной задачей.

Таким образом, максимум электромагнитного поля, взаимодействующего с экранами, поверхность которых является геометрически неоднородной, наблюдается в точках этой поверхности, наиболее отдаленных от электромагнитного (в углублениях) источника. Это позволяет сделать вывод о перспективности развития технологий гетерогенизации поверхностей электромагнитных экранов в целях снижения значений их коэффициентов отражения электромагнитного излучения при сохранении величин ослабления [4].

1.4. Экспериментальное исследование характеристик отражения и передачи электромагнитного излучения экранов в виде неоднородных сред

Авторами выполнены измерения значений коэффициентов отражения и передачи электромагнитного излучения в диапазоне частот 0,7...17,0 ГГц электромагнитных экранов в виде неоднородных сред, в частности:

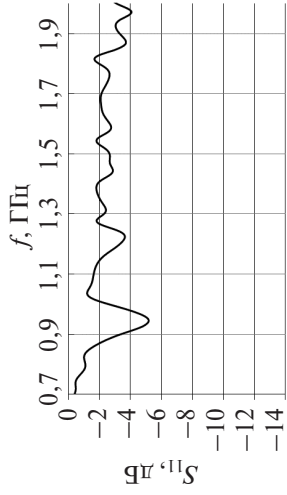
1) листовых фольгированных электромагнитных экранов, поверхность которых характеризуется наличием шероховатостей (условное обозначение – экраны типа 1);

2) листовых фольгированных электромагнитных экранов, характеризующихся наличием отверстий квадратной формы (условное обозначение – экраны типа 2);

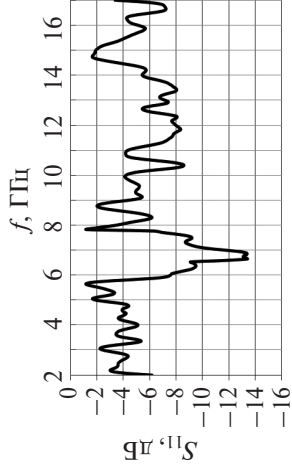
3) электромагнитных экранов на основе порошкообразного влагосодержащего перлита и гидролизного лигнина (условное обозначение – экраны типа 3).

Измерения значений коэффициентов отражения и передачи электромагнитного излучения выполнялись с использованием панорамного измерителя коэффициентов передачи и отражения SNA 0.01–18. Частотные зависимости коэффициентов отражения и передачи электромагнитного излучения экранов типа 1 представлены на рис. 1.5, 1.6, экранов типа 2 – на рис. 1.7, 1.8, экранов типа 3 – на рис. 1.9, 1.10.

Из рис. 1.5, 1.7, 1.9 следует, что значения коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне частот 0,7...17,0 ГГц исследованных экранов изменяются в пределах от –2,0 до –14,0 дБ. Из рис. 1.6, 1.8, 1.10 следует, что значения коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне частот 0,7...17,0 ГГц экранов типа 1 изменяются в пределах от –10,0 до –20,0 дБ, а экранов типов 2 и 3 – соответственно от –15,0 до –45,0 дБ и от –10,0 до –25,0 дБ. Можно сделать вывод, что наибольшей эффективностью экранирования электромагнитного излучения в указанном диапазоне частот характеризуются экраны типа 2. Это обусловлено тем, что поверхности таких экранов обеспечивают наибольшую диссипацию взаимодействующих с ними электромагнитных волн, что, в свою очередь, обуславливает большие потери энергии электромагнитного излучения и более низкие значения коэффициента передачи электромагнитного излучения указанных экранов.

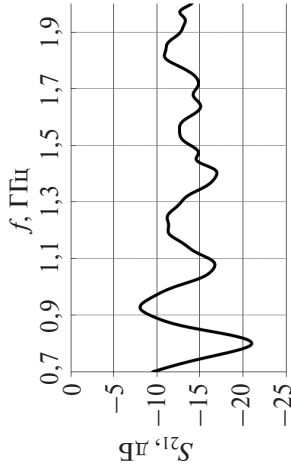


a

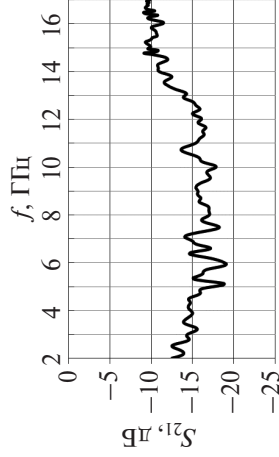


б

Рис. 1.5. Частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне 0,7...2,0 ГГц (а) и 2,0...17,0 ГГц (б) экранов типа 1

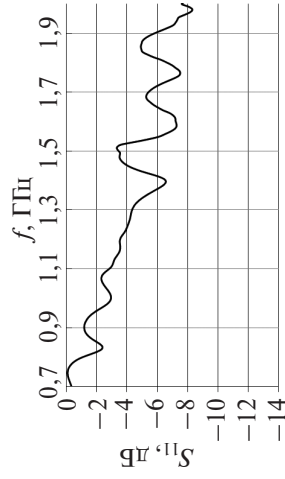


a

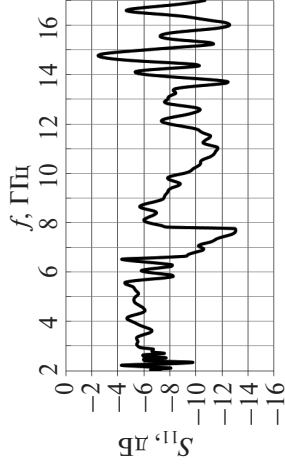


б

Рис. 1.6. Частотные зависимости коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне 0,7...2,0 ГГц (а) и 2,0...17,0 ГГц (б) экранов типа 1

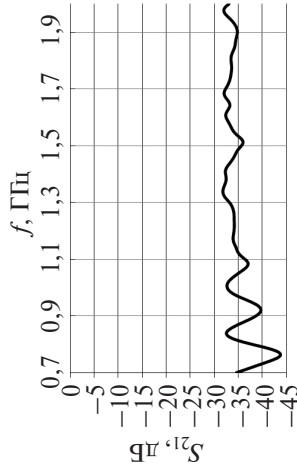


a

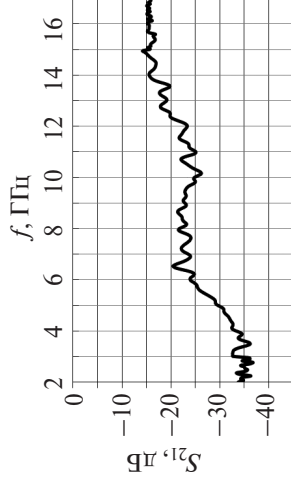


б

Рис. 1.7. Частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне 0,7...2,0 ГГц (*a*) и 2,0...17,0 ГГц (*б*) экранов типа 2

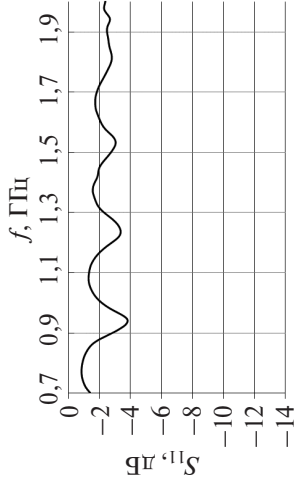


a



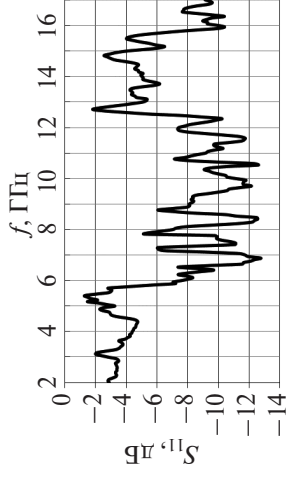
б

Рис. 1.8. Частотные зависимости коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне 0,7...2,0 ГГц (*a*) и 2,0...17,0 ГГц (*б*) экранов типа 2

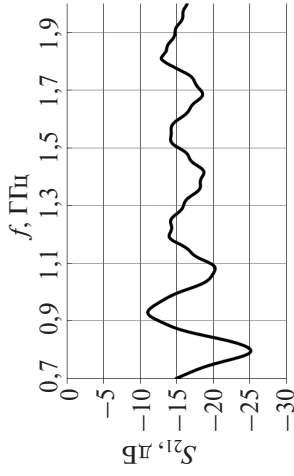


a

Рис. 1.9. Частотные зависимости коэффициента отражения электромагнитного излучения в диапазоне 0,7...2,0 ГГц (*a*) и 2,0...17,0 ГГц (*б*) экранов типа 3

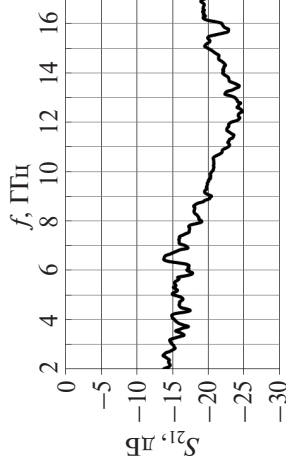


б



a

Рис. 1.10. Частотные зависимости коэффициента передачи электромагнитного излучения в диапазоне 0,7...2,0 ГГц (*a*) и 2,0...17,0 ГГц (*б*) экранов типа 3



б

Полученные результаты моделирования процессов взаимодействия электромагнитного излучения с экранами, поверхности которых характеризуются наличием шероховатостей или щелей, коррелируют с экспериментальными результатами. Кроме того, полученные результаты моделирования могут быть использованы для обоснования полученных экспериментальных результатов. В частности, более низкие значения коэффициента отражения электромагнитного поля в диапазоне частот излучения экранов типа 1 по сравнению со значениями аналогичного параметра, характерными для электромагнитных экранов типа 3, обусловлены тем, что высота шероховатостей фольгированных экранов меньше, чем размер фракций порошкообразных материалов, вошедших в состав экранов типа 3.

Электромагнитные экраны на основе порошкообразного влагодержащего перлита и гидролизного лигнина в большей степени, чем фольгированные электромагнитные экраны, поверхность которых характеризуется наличием шероховатостей, обеспечивают рассеяние взаимодействующих с ними электромагнитных волн. На основе результатов выполненного моделирования было установлено, что увеличение высоты шероховатостей поверхностей электромагнитных экранов приводит к увеличению размеров области экранирования.

Значения коэффициента отражения электромагнитного излучения листовых фольгированных электромагнитных экранов, характеризующихся наличием отверстий квадратной формы, ниже значений, характерных для листовых фольгированных электромагнитных экранов, поверхность которых имеет шероховатости, потому что первые обеспечивают дополнительное рассеяние взаимодействующих с ними электромагнитных волн в точках границ щелей (было установлено по результатам проведенного моделирования).

1.5. Высокочастотная электродинамика медленно движущихся ограниченных сред с учетом дополнительного зеркального отражения

Теория относительности в сочетании с уравнениями Максвелла явилась фундаментом для электродинамики движущихся сред. Действительно, уравнения для электромагнитного поля в движущейся среде могут быть выведены двумя способами. Первый способ — усреднение микроскопических уравнений электронной теории, ког-

да у всех частиц, составляющих среду, имеется скорость упорядоченного движения. Второй способ – уравнения макроскопического электромагнитного поля в движущейся среде могут быть получены с помощью преобразований Лоренца из известных уравнений поля для покоящейся среды. Второй способ использовал Г. Минковский, показавший, что из уравнений Максвелла для покоящихся сред и принципа относительности однозначно следуют уравнения электромагнитного поля для движущихся сред [5].

С практической точки зрения большой интерес представляет и теория электромагнитных явлений в медленно движущихся средах, т. е. теория, которая может быть применима для решения задач, где $v/c \ll 1$ (v – скорость движения среды; c – скорость света в среде) и в которых можно пренебречь всеми процессами, параметры которых пропорциональны квадрату и старшим степеням отношения v/c . Указанные задачи принадлежат к таким областям практической деятельности, как разработка, настройка и усовершенствование приема-передающих устройств для систем радиосвязи, радиолиний передачи информации через потоки плазмы и газовые облака, создаваемые реактивными ракетными двигателями (твердотопливными и с жидкостным топливом) [6]. На сильноточных ускорителях плазмы можно уже сейчас получать макроскопические сгустки плазмы, движущиеся как целое со скоростями 10^8 см/с и выше. Для моделирования взаимодействия электромагнитных волн с данными объектами необходимо использовать электродинамику движущихся сред. Такие явления, как, например, движение плазмы в магнитном поле, распространение самофокусирующихся пучков заряженных частиц, свойства разрядного канала сверхсильного тока, стали обыденными для электроэнергетики (особенно в связи с проблемой термоядерной энергетики) и базируются на представлении о макроскопическом электромагнитном поле в движущихся средах [7].

Кроме того, в так называемых замедляющих системах скорость распространения электромагнитных волн c' может быть существенно меньше скорости c в вакууме. Примером таких систем является волновод, частично заполненный диэлектриком, спиральный волновод и т. п. В этом случае определяющим релятивистским эффектом движения среды выступает не соотношение v/c , а соотношение v/c' . Указанные эффекты важны для диагностики движущихся сред по их взаимодействию с электромагнитными волнами, например

для генерации, отражения и преломления волн при наличии движущихся слоев ионосферы [8].

Указанные задачи также актуальны для такой области практической деятельности, как аэродинамическая генерация звука.

В связи с вышеизложенным была построена согласованная физико-математическая модель распространения высокочастотных электромагнитных волн в медленно движущихся средах конечных размеров, когда скорость последних зависит от координат и времени. В ходе построения указанной модели были решены следующие задачи:

- определен перечень условий и базовых соотношений для построения модели;
- предложен численный алгоритм для определения скорости распространения электромагнитных волн в медленно движущихся средах конечных размеров;
- предложены уравнения для описания электромагнитных волн, распространяющихся в медленно движущихся средах конечных размеров, с учетом коэффициента увлечения Френеля для скорости таких волн;
- разработан подход к численному решению предложенных уравнений;
- определен подход к моделированию процесса распространения электромагнитных волн в медленно движущихся средах конечных размеров с использованием бесконечно малых преобразований Лоренца в разностной ячейке;
- разработаны рекомендации по практическому применению построенной модели.

Немалый практический интерес представляет также рассмотрение и некоторых нерелятивистских эффектов, например явлений генерации, отражения и преломления волн при наличии в среде движущихся слоев.

Анализ применимости уравнений Максвелла и материальных уравнений Минковского электродинамики движущихся безграничных сред в электродинамике движущихся неоднородных слоистых структур конечного размера. Как известно, для использования базовых соотношений электродинамики безграничных сред, движущихся с постоянной скоростью, необходимо выполнение ряда условий, которые приведены далее [9].

Условие 1. Независимость свойств среды в системе покоя от координат и времени (т. е. среда является стационарной и пространственно-однородной).

Условие 2. Постоянство скорости движения среды и независимость этой скорости от координат и времени.

Условие 3. Отсутствие поверхностных токов и зарядов на границе медленно движущейся среды.

Условие 4. Пренебрежение эффектами, связанными с влиянием тепла и массы на распространение электромагнитных волн.

Для построения рассматриваемой модели использованы следующие соотношения.

1. Уравнения Максвелла, используемые для описания как электромагнитного поля в покоящихся средах, так и электромагнитного поля в медленно движущихся средах конечных размеров:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= 4\pi\rho, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \end{aligned} \quad (1.31)$$

где \mathbf{E} и \mathbf{H} – соответственно электрическое и магнитное поля; \mathbf{D} и \mathbf{B} – соответственно электрическая и магнитная индукция в медленно движущейся среде ограниченных размеров; ρ и \mathbf{j} – плотность зарядов и токов в медленно движущейся среде ограниченных размеров.

2. Уравнения Минковского, выражающие связь между электрическим полем и электрической индукцией, магнитным полем и магнитной индукцией и полученные на основе преобразований Лоренца:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} + \left[\frac{v}{c}, \mathbf{H} \right] &= \varepsilon \left(\mathbf{E} + \left[\frac{v}{c}, \mathbf{B} \right] \right), \\ \mathbf{B} + \left[\mathbf{E}, \frac{v}{c} \right] &= \mu \left(\mathbf{H} + \left[\mathbf{D}, \frac{v}{c} \right] \right), \end{aligned} \quad (1.32)$$

где ε и μ – соответственно значения диэлектрической и магнитной проницаемостей покоящейся среды.

Следует отметить, что уравнения (1.32) соответствуют представлениям выше *условию 2*. Известные преобразования Лоренца для случаев, соответствующих поступательному движению с постоянной скоростью одной среды относительно другой среды, справедливы

только тогда, когда эти среды являются безграничными, в связи с чем нет необходимости учитывать добавочное зеркальное отражение сигнала [10, с. 314–315]. Таким образом, формулы Минковского имеют ограниченную область применения.

3. Уравнения, выражающие связь между электрическим полем и электрической индукцией, магнитным полем и магнитной индукцией на границе медленно движущейся среды конечных размеров:

$$\begin{aligned} [\mathbf{n}, \mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1] &= \frac{v_n}{c} (\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1), \\ [\mathbf{n}, \mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1] &= i_\tau - \frac{v_n}{c} (\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1), \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= B_{2n} - B_{1n} = 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= D_{2n} - D_{1n} = \sigma, \end{aligned} \quad (1.33)$$

где \mathbf{n} – нормаль к границе медленно движущейся среды конечных размеров; \mathbf{E}_1 – электрическое поле; \mathbf{H}_1 – магнитное поле; \mathbf{B}_1 – электрическая индукция; \mathbf{D}_1 – магнитная индукция по одну сторону границы медленно движущейся среды конечных размеров; \mathbf{E}_2 – электрическое поле; \mathbf{H}_2 – магнитное поле; \mathbf{B}_2 – электрическая индукция, \mathbf{D}_2 – магнитная индукция по другую сторону границы медленно движущейся среды конечных размеров; i_τ – поверхностный ток; v_n – проекция скорости движения границы среды на нормаль этой границы [5]; σ – поверхностный заряд.

В прил. 2 описаны соотношения, с помощью которых при моделировании процесса распространения электромагнитных волн в медленно движущихся средах можно учесть поверхностный ток и заряд на границе раздела смежных сред. Более подробно этот вопрос изложен в работе [11]. В большинстве исследований по электродинамике неоднородных слоистых структур поверхностный ток и заряд на границе раздела смежных сред не учтены [8].

Таким образом, теория электродинамики медленно движущихся сред в неоднородных слоистых структурах конечного размера далека от завершения.

Скорость распространения электромагнитных волн в медленно движущихся средах. Рассмотрим плоскую световую волну частотой ω , распространяющуюся в движущемся со скоростью v однородном изотропном немагнитном диэлектрике вдоль оси z при условии, что



направление движения диэлектрика совпадает с направлением распространения волны, т. е. $v_x = v_y = 0$, $v_z = \pm v$: $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - v z)}$.

В данном случае, приняв во внимание, что скорость волны $v = \frac{\omega}{k}$, получим [12, с. 84–87]:

$$\begin{aligned} v E_{0x} &= \frac{c}{\varepsilon} H_{0y} + v_z \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) E_{0x}, \\ v E_{0y} &= \frac{c}{\varepsilon} H_{0x} + v_z \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) E_{0y}, \quad E_{0z} = 0, \\ v H_{0x} &= -c E_{0y} + v_z \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) H_{0x}, \\ v H_{0y} &= c E_{0x} + v_z \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) H_{0y}, \quad v_{0z} = 0. \end{aligned} \quad (1.34)$$

Как следует из уравнений (1.34), если E_{0x} , E_{0y} отличны от нуля, то $v = v_z \left[1 - \frac{1}{\varepsilon}\right] = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon \varepsilon_0}}$. Поскольку $\sqrt{\varepsilon} = n$ — показатель преломления среды, окончательно запишем следующее соотношение:

$$v = \frac{c}{n} + \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) v_z. \quad (1.35)$$

Проведя вычисления для случая произвольного угла между v и u , можно убедиться, что формула (1.35) остается справедливой и в общем случае. Впервые она была получена О. Ж. Френелем в 1818 г. Согласно исследованиям, проведенным Х. А. Лоренцем, в формулу Френеля нужно ввести некоторую поправку, учитывающую дисперсию среды. Эта формула подтверждена опытными данными А. И. Л. Физо и с особой точностью — П. Зеemanом.

Уравнения для описания электромагнитных волн, распространяющихся в медленно движущихся средах. В дальнейшем изложении скорость волны v будем определять формулой Френеля. В высокочастотной электродинамике для учета движения среды, изменения состояния которой достаточно медленные по сравнению со скоростью распространяющейся через нее электромагнитной волны, когда $\frac{|v|}{c} \ll 1$, то можно рекомендовать использовать гиперболическое

уравнение аэроакустики, выведенное Д. И. Блохинцевым [12, с. 84–87; 40] для электродинамики [11; 13]. В этом случае телеграфное уравнение будет иметь следующий вид:

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\left(\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2}-2(\mathbf{v},\nabla)\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}-(\mathbf{v},\nabla)(\mathbf{v},\nabla)\mathbf{E}+\left(\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t},\nabla\mathbf{E}\right)+\mu_0\left(\frac{\partial\mathbf{J}}{\partial t}+(\mathbf{v},\nabla\mathbf{J})\right)\right)=\frac{1}{\mu(n)}(\Delta\mathbf{E}-\text{grad div}\mathbf{E})-\nabla\left(\frac{1}{\mu(n)}\right)\times\text{rot}\mathbf{E}. \quad (1.36)$$

При наличии конвективного движения с постоянной скоростью v в одномерном случае, если $\varepsilon = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, $\lambda = \text{const}$, получим

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\left(\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2}-2v\frac{\partial^2 E_x}{\partial t\partial x}\right)+\mu\mu_0\left(\frac{\partial J_x}{\partial t}+v\frac{\partial J_x}{\partial t}\right)=\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2}. \quad (1.37)$$

Отметим, что уравнение (1.36) справедливо, если скорость среды v зависит от времени, но не зависит от координат. Когда скорость среды определяется и координатами, то уравнение (1.36) не имеет места. В этом случае для решения задачи можно рекомендовать предложенный нами численный метод, основанный на использовании локальных инвариантов Эйнштейна в разностной ячейке, одновременно с условием Куранта, которое связывает шаг по времени и пространству:

$$\Delta\tau=\frac{h_0}{c\left[1-(v^2/c^2)\right]}=\frac{\Delta\tau_0}{\left[1-(v^2/c^2)\right]}, \quad (1.38)$$

где c – скорость передачи возмущения в покоящейся среде; h_0 , $\Delta\tau_0$ – длина разностной ячейки и шаг по времени в системе отсчета Лагранжа. Фактически уравнение (1.37), если отсутствует ток проводимости, в данной работе нами решалось численно для акустических задач. Для одномерного случая при этом вместо E_x мы использовали звуковое давление P [13]. Слышимость звука против ветра уменьшается, а по ветру – возрастает. Эти хорошо известные экспериментальные факты нашли свое подтверждение при численных расчетах. Сравнение данных в покоящейся и движущейся средах показали, что изменяется только интенсивность звука, но сдвиг фаз при этом не наблюдался.

С помощью уравнения (1.37) можно моделировать возникновение электрических полей вследствие движения среды.

Идея построения разностной схемы для уравнения (1.36) с учетом движения среды базируется на работах М. Лауэ и А. Эйнштейна, в которых доказывается, что световой импульс, распространяющийся в виде отдельного волнового пакета, можно преобразовывать как скорость материальной точки. В силу необычности и малой известности данного положения приведем цитату М. Лауэ: «Представим себе световой импульс, распространяющийся в виде волнового пакета и движущийся со скоростью c относительно наблюдателя, неподвижного в этой среде. Вместе с этим пакетом движется некоторый объект, находящийся все время в поле светового луча и, следовательно, остающийся все время освещенным этим лучом» [14, с. 31]. Очевидно, что для другого наблюдателя, движущегося с какой-то произвольной скоростью относительно первого, этот объект также будет все время представляться освещенным.

Для того чтобы указанное условие было выполнено, необходимо, чтобы скорость пакета световых волн при переходе от системы отсчета первого наблюдателя (в которой он неподвижен) к системе второго наблюдателя преобразовывалась как скорость материальной точки. Приведем также рассуждения А. Эйнштейна: «Пусть в момент времени t_A (здесь «время» означает «время покоящейся системы») из точки A выходит луч света, отражается в точке B в момент времени t и возвращается назад в точку A в момент времени t_B . Принимая во внимание принцип постоянства скорости света, найдем $t_B - t_A = \frac{r_{AB}}{V - v}$, $t'_A - t_B = \frac{r_{AB}}{V + v}$, где r_{AB} — длина движущегося стержня, измеренная в покоящейся системе» [15, с. 12]. Здесь V — скорость света, обозначения сохранены согласно [11, с. 12]. Далее: «Пусть из начала координат системы k в момент времени τ_0 посылается луч света вдоль оси x в точку x' и отражается оттуда в момент времени τ_1 назад, в начало координат, куда он приходит в момент времени τ_2 , тогда должно существовать соотношение $\frac{1}{2}(\tau_0 + \tau_2) = \tau_1$ или, выписывая аргументы функции τ и применяя принцип постоянства скорости света в покоящейся системе, имеем

$$\frac{1}{2} \left(\tau_0(0, 0, 0, t) + \tau_2 \left(0, 0, 0, \left\{ t + \frac{x'}{V - v} + \frac{x'}{V + v} \right\} \right) \right) = \tau_1 \left(x, 0, 0, t + \frac{x}{V - v} \right).$$

Если x' взять *бесконечно* малым, то отсюда следует, что

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{V-v} + \frac{1}{V+v} \right) \frac{\partial \tau}{\partial t} = \frac{\partial \tau}{\partial x'} + \frac{1}{V-v} \frac{\partial \tau}{\partial t},$$

или

$$\frac{\partial \tau}{\partial x'} + \frac{v}{V^2 - v^2} \frac{\partial \tau}{\partial t} = 0.$$

Необходимо заметить, что вместо начала координат мы могли бы выбрать всякую другую точку в качестве отправной точки луча света, и поэтому только что полученное уравнение справедливо для всех значений x', y, z .

Если принять во внимание, что свет вдоль осей y и z при наблюдении из покоящейся системы всегда распространяется со скоростью $\sqrt{V^2 - v^2}$, то аналогичное рассуждение, примененное к этим осям, дает $\frac{\partial \tau}{\partial y} = 0, \frac{\partial \tau}{\partial z} = 0$.

Поскольку t — линейная функция, то из этих уравнений следует

$$\tau = a \left(t - \frac{v}{V^2 - v^2} x \right),$$

где a — неизвестная пока функция $\phi(v)$, и ради краткости принято, что в начале координат системы k при $\tau = 0$ также и $t = 0$ » [15, с. 13].

Отметим, что свои преобразования А. Эйнштейн применял только для *бесконечно малых отрезков*, поэтому логичным является их использование для учета движения среды в разностной ячейке.

Необходимость в приведении данных рассуждений связана с тем, что в [15, с. 12] предлагается случай двух движущихся тел, но не сплошной среды. Для сплошной среды, как это было показано в работе [9], необходимо вводить по крайней мере еще одну точку и использовать двухслойные по времени разностные схемы для гиперболического уравнения.

Представления о пространстве и времени, которые развил А. Эйнштейн, возникли на экспериментально-физической основе. Однако в публикациях последних лет и учебниках по теории поля указанные выше рассуждения [15, с. 12] фактически отсутствуют. Считая, что понятие одновременности неодноместных событий является относительным, А. Эйнштейн ввел фактически новое понятие времени, которое используется в теории относительности.

Численное моделирование распространения электромагнитных волн в медленно движущихся ограниченных средах с использованием бесконечно малых преобразований Лоренца. Для моделирования процесса распространения электромагнитных волн в медленно движущихся средах авторы предлагают использовать подход, основанный на построении и использовании разностной схемы, с помощью которой и учитывается движение этих сред.

Аналогичный подход использован при моделировании процесса распространения звуковых волн в движущейся неоднородной среде [13]. Ранее было показано в работе [16], что для решения задачи распространения электромагнитного импульса в неоднородной среде с учетом наведенного поверхностного заряда и поверхностного тока необходимо сводить уравнения Максвелла к гиперболическим уравнениям относительно \mathbf{E} и учитывать условия согласования на границе раздела смежных сред.

Более подробно вопросы согласования рассмотрены в работе [11] и прил. 3. Отметим, что для выполнения условий согласования мы предложили использовать солитоноподобный электромагнитный волновой пакет, с помощью которого можно учесть уширение спектральных линий, временную и пространственную дисперсии сигналов в материальной движущейся среде.

По известной характеристике электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \tau)$ из второго уравнения Максвелла нетрудно определить характеристику магнитного поля $\mathbf{H}(\mathbf{r}, \tau)$. Отметим, что в настоящее время при рассмотрении задач математической физики, которые описываются с помощью гиперболических уравнений, как правило, не учитывается влияние конвективного переноса. Например, при выводе уравнения колебания струны полагают, что длина струны является постоянной величиной.

При моделировании процесса распространения звуковых волн в движущейся неоднородной среде нами использовалось волновое уравнение вида

$$\eta(P, x, t) \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(P, x, t) \frac{\partial P}{\partial x} \right), \quad (1.39)$$

где P — давление, оказываемое звуковыми волнами на частицы среды, в которой они распространяются.

В представленном уравнении учтен факт движения среды, в которой распространяются звуковые волны.

Известно, что возмущения по потоку и против потока происходят с разной скоростью: $v\left(1 + \frac{v}{v}\right)$ и $v\left(1 - \frac{v}{v}\right)$, где v – скорость звуковых волн; v – скорость движения среды, в которой эти волны распространяются. Множители $\left(1 \pm \frac{v}{v}\right)$ в дальнейшем определим как соотношение невзаимности. Этот эффект учтем при построении разностной схемы для волнового уравнения (1.39) с помощью деформаций разностных ячеек, которые отражают влияние движения среды.

Определим взаимосвязь пространственных и временных измерений в движущейся среде. Введем равномерную сетку в покоящейся среде $\Omega_{h_0, \tau} = \Omega_{h_0} \Omega_{\tau}$, при

$$\Omega_{h_0} = \{x_i = ih_0, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N_x, \quad h_0 N_x = \ell\},$$

$$\Omega_{\tau} = \{t_j = j\tau, \quad j = 0, 1, 2, \dots, N_{\tau}, \quad \tau N_{\tau} = t_m\}.$$

В случае движения среды каждый узел перемещается относительно неподвижного наблюдателя со скоростью v_i , поэтому за время распространения звуковых сигналов, в течение которого наблюдатель постоянно регистрирует амплитуду и частоту изменения давления, оказываемого звуковыми волнами на частицы среды, в которой они распространяются, или скорости движения этой среды, узел перемещается на некоторое дополнительное расстояние. Для неподвижного наблюдателя в узле i , посылающем или принимающем звуковые волны (изменение давления или скорости) по направлению и против направления движения среды (зеркальность отражения), пути его прохождения для ячейки длиной h_0 (h_0 – ячейки в системе отсчета Лагранжа) будут различны.

Рассмотрим два случая распространения звуковых волн: справа от узла i и слева от узла i . Полагаем, что скорость движения среды в пределах разностной ячейки и скорость звуковых волн являются постоянными величинами. Зависимость скорости движения среды v , а также скорости распространения звуковых волн v от координаты и времени будет принята во внимание при построении разностной схемы.

Согласно [12], когда конвективный член $u(x, \tau)$ зависит и от координаты, и от времени, в дифференциальной форме решение уравнения (1.39) отсутствует.

1. Неподвижный наблюдатель находится в узле i , тогда звуковые волны, направление распространения которых совпадает с направлением движения среды, имеют суммарную скорость $v + v$, и за время движения Δt сигнала из узла i в узел $i + 1$ последний перемещается на некоторое дополнительное расстояние $v\Delta t$, поэтому $h^+ = h_0 + v\Delta t$, где $\Delta t = h^+ / (v + v)$, $h^+ = h_0 + vh^+ / (v + v)$.

2. Неподвижный наблюдатель находится в узле i , тогда звуковые волны, направление распространения которых не совпадает с направлением движения среды, имеют суммарную скорость $v - v$, и за время распространения сигнала Δt из узла i в узел $i - 1$ последний, приближается к узлу i на расстояние $v\Delta t$, поэтому $h^- = h_0 - v\Delta t$, где $\Delta t = h^- / (v - v)$, $h^- = h_0 - vh^- / (v - v)$.

Отсюда

$$h^+ = h_0 \left(1 + \frac{v}{v}\right), \quad h^- = h_0 \left(1 - \frac{v}{v}\right), \quad (1.40)$$

где h^+ , h^- — размеры ячеек в системе отсчета Эйлера. Следовательно, для неподвижного наблюдателя, находящегося в узле i , в эйлеровой системе координат происходит деформация первоначально равномерной сетки.

При выводе (1.40) мы фактически использовали в разностной ячейке общее решение Даламбера для одномерного волнового уравнения (1.39), которое представляет пару бегущих волн, распространяющихся, соответственно, вправо и влево вдоль оси Ox с постоянной скоростью: $P(x, t) = P_1(x - vt) + P_2(x + vt)$. Эти волны представляют собой суперпозицию прямой и отраженной волн [17, с. 309–310] (зеркальность отражения).

В разностной схеме будем использовать соотношения (1.40), которые фактически приводят к деформациям эйлеровой расчетной области вследствие движения среды. Общее решение Даламбера для одномерного волнового уравнения (1.39) было обобщено нами на движущуюся среду. Движение среды учитывается непосредственно в разностной ячейке при построении разностного алгоритма. Размер этой ячейки не должен зависеть от знака скорости, поэтому при построении разностной схемы используем условие независимости размеров ячейки от направления и знака скорости движущейся среды [15]. Это означает, что звуковые волны, посланные наблюдателем в момент времени $j - 1$ по направлению распространения

среды (или против этого направления), должны быть восприняты в момент времени $j + 1$ в том же узле i , когда направление сигнала меняется на обратную величину, т. е. происходит усреднение измерений во времени. Другими словами, с помощью данной процедуры усреднения измерений во времени отражается тот факт, что один и тот же узел в один и тот же момент времени является излучателем и приемником звуковых волн.

При построении разностной схемы полагаем, что волновое уравнение (1.39) справедливо и в покоящейся среде, и в движущейся среде в локальной мгновенно сопутствующей системе отсчета Лагранжа для данной индивидуальной разностной ячейки с достаточно мелким шагом h_0 . Разрешив (1.40) относительно h_0 , перейдем к переменным Эйлера и, выбрав для удобства шаг по пространству $h = \ell/N_x$, получим

$$h_0 = h/(1 \pm v/v),$$

$$\bar{h}_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{h}{1 - \frac{v}{v}} + \frac{h}{1 + \frac{v}{v}} \right] = \frac{h}{1 - \frac{v^2}{v^2}}. \quad (1.41)$$

Рассмотрим случай, когда $\eta = 1/v^2$ и $k = 1$. Исходное волновое уравнение не для отрезка, а для разностных пространственных узлов сетки запишем так:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \Big|_{x=x_*}, \quad t_{j-1} \leq t \leq t_{j+1}, \quad (1.42)$$

где x_* — деформированные узлы, построенные в соответствии с соотношениями (1.41).

Граничные и начальные условия:

$$P(0, t) = P_1(t), \quad P(\ell, t) = P_2(t), \quad P(x, t_0) = P_0(x), \quad (1.43)$$

$$\frac{\partial P(x, t_0)}{\partial t} = P^*(x), \quad 0 \leq x \leq \ell. \quad (1.44)$$

Обозначим через $u_{i,j}$ приближенное значение функции P в узлах сетки $\Omega_{h_0, \tau}$. Уравнение (1.42) аппроксимируем разностной схемой с учетом соотношения невзаимности (1.40) и независимости раз-

меров шага сетки от направления движения среды (усреднение измерений во времени):

$$\frac{y_{i,j+1} - 2y_{i,j} + y_{i,j-1}}{c_{i,j}^2 \tau^2} = \frac{(1 - (v^2/v^2))_{i,j}}{2h} \times$$

$$\times \left[\varphi_{i+\frac{1}{2},j+1} \frac{y_{i+1,j+1} - y_{i,j+1}}{h} - \gamma_{i-\frac{1}{2},j+1} \frac{y_{i,j+1} - y_{i-1,j+1}}{h} + \right.$$

$$\left. + \gamma_{i+\frac{1}{2},j-1} \frac{y_{i+1,j-1} - y_{i,j-1}}{h} - \varphi_{i-\frac{1}{2},j-1} \frac{y_{i,j-1} - y_{i-1,j-1}}{h} \right],$$

$$i = \overline{2, N_x - 1}, \quad j = \overline{1, N_t - 1}, \quad (1.45)$$

где $\varphi = 1 + v/v$; $\gamma = 1 - v/v$,

$$\left(1 - \frac{v^2}{v^2} \right)_{i,j} = 2 \left(\left(1 + \frac{v}{v} \right)_{i,j}^{-1} + \left(1 - \frac{v}{v} \right)_{i,j}^{-1} \right)^{-1}.$$

Условия на границах, согласно (1.43), (1.44):

$$y_{1,j} = P_1(t_j), \quad y_{N_x,j} = P_2(t_j), \quad j = \overline{2, N_t}. \quad (1.46)$$

Начальные условия:

$$y_{i,0} = P_0(x_i), \quad i = \overline{0, N_x},$$

$$y_{i,1} = P_0(x_i) + \tau P^*(x_i) + \frac{v_{i,j} \tau}{2} \left(\frac{y_{i+1,0} - y_{i,0}}{h} - \frac{y_{1,0} - y_{i-1,0}}{h} \right),$$

$$i = \overline{1, N_x - 1}. \quad (1.47)$$

Устойчивость алгоритма прогонки для разностной схемы (1.45)–(1.47) выполняется при любых τ и h [8]. Предложенный метод численного решения волнового уравнения в движущейся среде с использованием бесконечно малых преобразований Лоренца применим и для случаев, когда среда имеет ионную проводимость (электролит, плазма, ионосфера). Следует отметить, что при использовании данного метода в указанном случае необходимо:

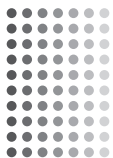
– учитывать влияние потоков тепла и массы в выражении для полного тока [16];

●●●●●●●●

– определять скорость движения среды с учетом коэффициента увеличения Френеля.

При использовании разработанного метода в ходе моделирования процесса распространения электромагнитных волн в медленно движущихся ограниченных средах можно учесть влияние движения среды на распространение электромагнитных волн, а также дополнительное зеркальное отражение, когда скорость среды зависит не только от времени, но и от координат. Метод численного решения волнового уравнения в движущейся среде можно обобщить и на явления, связанные с распространением электромагнитных волн со скоростью, превышающей скорость света. Однако следует заметить, что такие волны на практике невозможно использовать для того, чтобы, например, удаленно привести в действие электронное устройство или осуществить передачу информации по беспроводной среде, т. е. по своей сути такие волны не являются сигналами. А. Зоммерфельд обосновал признаки сигналов и отметил, что наиболее существенным признаком сигнала является то, что его фронт при всех обстоятельствах и при любых свойствах среды распространяется со скоростью света [18].

Предложенный принцип дискретного рассмотрения распространения волн может быть использован для решения задач в области как электродинамики, так и аэроакустики, а также при построении теорий упругости диффузии, волновых уравнений теплопроводности, других явлений, которые описываются гиперболическими уравнениями и в которых необходимо учитывать влияние конвективного движения среды [19].



2.1. Парадокс Гиббса и различность катионов и анионов при макроскопическом описании растворов в электролите

Представим себе два равных объема V , разделенных непроницаемой перегородкой. Пусть объемы заполнены различными идеальными газами А и В, температура и давление которых совпадают.

При указанных условиях энтропия каждого газа $S'_{A,B} = kN \ln(V/N)$, а энтропия всей системы $S' = S'_A + S'_B = 2kN \ln\left(\frac{V}{N}\right)$, где N – число атомов газов А и В. Удаление перегородки приведет к увеличению энтропии, связанному с необратимой диффузией. После установления равновесия каждый компонент займет объем $2V$ и его энтропия $S''_A = S''_B = kN \ln\left(\frac{2V}{N}\right)$. Следовательно, в этом общем случае общая энтропия составит величину $S'' = S''_A + S''_B = 2kN \ln\left(\frac{2V}{N}\right)$.

Таким образом, увеличение энтропии составит

$$\Delta S = 2kN \ln 2.$$

Сходный результат получается, когда в одном из объемов находится смесь разных идеальных газов – A_1, A_2, \dots, A_m , а в другом – смесь других, но также разных газов – B_1, B_2, \dots, B_m , причем давление в каждом объеме совпадает. При удалении перегородки энтропия увеличивается на $\Delta S = 2kN \ln 2$.

С другой стороны, если оба объема заполнены одним и тем же газом, то удаление перегородки не меняет термодинамики состояния системы и, следовательно, не должно вызывать изменения энтропии; это видно также и математически, если учесть, что без перегородки число атомов становится равным $2N$, а объем – $2V$:

$$\Delta S = 2kN \ln\left(\frac{2V}{2N}\right) - 2kN \ln\left(\frac{V}{N}\right) = 0.$$

Таким образом, создается впечатление, что, как бы ни были близки по своим свойствам два чем-то различающихся газа, при их смешивании энтропия возрастает на одну и ту же величину ($2kM\ln 2$), в то время как для абсолютно одинаковых газов увеличение энтропии отсутствует. В этом скачке поведения энтропии при непрерывном переходе от близких по своим свойствам газов, но чем-то отличающихся, к газам абсолютно одинаковым и состоит суть парадокса Гиббса [20–25].

Парадокс сформулировал американский физик Д. В. Гиббс в своей основной термодинамической работе «О равновесии гетерогенных веществ», опубликованной частями в 1876–1878 гг. [21]. Описываемую ситуацию Д. В. Гиббс нигде не называет парадоксальной. На сегодняшний день насчитывается около 40 различных оригинальных решений парадокса, авторами которых являются такие ученые, как П. Дюгем, Р. Пуанкаре, М. Планк, Дж. У. Гиббс, В. Г. Нернст, Х. А. Лоренц, Я. Д. Ван-дер-Ваальс, Э. Шредингер, Э. Ферми, А. Эйнштейн, И. Е. Тамм, Дж. Нейман, Р. Толмен, П. У. Бриджмен, К. Ланге, Л. Бриллюэн и др. Некоторые оригинальные решения парадокса даются в курсах физики для высшей школы (зачастую в разных курсах излагаются как очевидные разные решения), многие – в оригинальных статьях. Специально парадоксу Гиббса посвящена оригинальная монография [22]. Постоянное появление все новых решений парадокса свидетельствует об отсутствии его решения, которое примирило бы всех и вошло в курсы физики.

При внешней локальности парадокс Гиббса занимает заметное место в физике и фигурирует в классических работах при создании фундаментальных физических статистик – в классической статистике неразличимых частиц, квантовой статистике Бозе – Эйнштейна, квантовой статистике Ферми – Дирака.

Дж. У. Гиббс, обсуждая проблему смешения газов, фактически выделяет три вопроса:

- 1) что такое смесь разных газов в отличие от смеси одинаковых?
- 2) как обеспечить предельный переход от смешения разных газов к смешению одинаковых?
- 3) почему величина парадоксального скачка энтропии смешения не зависит от рода газов?

С. Д. Хайтун выделяет следующие этапы решения парадокса Гиббса: термодинамический, классический, статистический, информационный и операциональный [23].

Квантово-статистический этап решений парадокса Гиббса основывается на двух направлениях работ. Первое — это дискретные решения (Г. Г. Вейхард, Э. Ферми, А. Эйнштейн, И. Е. Тамм, Р. Толмен, Э. Шредингер), в которых парадоксальный скачок энтропии смешения объявляется следствием квантовой дискретности вещества, когда частицы $|A\rangle$ и $|B\rangle$ отличаются друг от друга какими-либо дискретными квантовыми числами: зарядом, барионным числом и т. д. Тогда параметры, определяющие степень близости частиц, не могут изменяться непрерывно, и какие-либо основания для постановки вопроса о парадоксе отпадают. Однако квантовые дискретные решения не дают ответа на содержащийся в парадоксе Гиббса третий вопрос — о независимости энтропии смешения от рода газов.

Второе направление — квантовые непрерывные решения парадокса Гиббса. В этих решениях непрерывность перехода по энтропии смешения от случая смешения разных газов к случаю смешения одинаковых достигается путем представления смешиваемых газов как суперпозиции ортогональных, априори абсолютно разделимых состояний. Дж. Нейман в книге «Математические основы квантовой механики» [24] проводит обсуждение смешения газов на качественном уровне: «Приведенные рассуждения показывают, в частности, что два состояния системы S^* , безусловно, можно разделить полупроницаемыми стенками, если эти состояния ортогональны. Мы хотим показать теперь обратное: если ϕ и ψ неортогональны, то допущение подобной полупроницаемой стенки противоречит второму началу. Это значит, что необходимым и достаточным условием разделяемости полупроницаемыми стенками будет $(\phi, \psi) = 0$, а не $\phi \neq \psi$, как в классической теории. Сколь угодно слабо различные состояния все еще поддаются стопроцентному разделению, а абсолютно тождественные — не поддаются вовсе. Теперь мы имеем дело с непрерывным переходом, поскольку стопроцентная разделяемость сохраняется лишь при $(\phi, \psi) = 0$, а при растущем (ϕ, ψ) становится все хуже».

Парадоксу Гиббса посвящена серия известных работ Я. М. Гельфера, В. Л. Любошица и М. И. Подгорецкого [22]. Свое решение парадокса авторы дают в рамках разрабатываемой ими концепции тождественности частиц в квантовой механике. Постановка парадокса Гиббса В. Л. Любошицем и М. И. Подгорецким характерна для квантовых решений: «Парадокс Гиббса заключается в том, что утверждается существование скачка в поведении величины ΔS при сближении некоторых параметров, характеризующих смешиваемые

мые газы. ...Если же различия между газами могут меняться только дискретно, парадокс исчезает, поскольку нет ничего удивительного в том, что при дискретном изменении свойств газов свойства смеси также меняются дискретно» [22, с. 170]. «Таким образом, — пишут в связи со своим решением В. Л. Любошиц и М. И. Подгорецкий, — традиционный подход к парадоксу Гиббса является в значительной степени метафизичным, поскольку смешиваемые газы считаются либо полностью различными, либо полностью тождественными» [22, с. 170]. Такая точка зрения не соответствует действительности, поскольку имеются состояния, различающиеся (или совпадающие) только частично. В частности, если атомы рассматриваемых газов описываются суперпозициями по некоторому внутреннему квантовому числу, то мерой различия как раз является степень неортогональности $\left| \langle \psi^{(A)} / \psi^{(B)} \rangle \right|$. В этих условиях разделяемость газов также перестает быть абсолютной: «...любой фильтр, выделяющий одно из состояний, в какой-то мере определяемое степенью неортогональности, “захватывает” и атомы второго газа» [24, с. 50].

Данное обстоятельство специально подчеркивал Дж. Нейман. В непрерывных решениях полагается, что, во-первых, различие между газами в предельном случае может быть дискретным, и в этом случае энтропия смешения равна $kN \ln 2$; во-вторых, параметры различия газов могут изменяться непрерывно, и тогда энтропия смешения непрерывно изменяется от 0 до $kN \ln 2$. Здесь, как и в дискретных решениях, практически не рассматривается заключенный в парадоксе Гиббса вопрос о независимости величины $kN \ln 2$ от рода газов. Лишь последующие информационный и операциональный подходы решения парадокса Гиббса позволили установить, что величина $kN \ln 2$ равна информации, необходимой для идентификации всех N молекул смешиваемых газов в приближении абсолютно точного опознающего устройства. Недостаточность квантовых непрерывных решений парадокса Гиббса послужила предпосылкой появления операционального этапа в истории решений парадокса Гиббса [25, с. 90].

Операциональный этап связан с развитием представлений о зависимости и количественном определении энтропии (и энтропии смешения, в частности) от наблюдателя, выбора принимаемых им во внимание взаимодействий, от возможностей его экспериментальной аппаратуры. Ю. С. Варшавский и А. Б. Шейнин [25, с. 30] впервые получили операциональное количественное выражение для энтропии смешения, содержащее зависимость как от свойств смешива-



емых газов, так и от ошибки измерения опознающего устройства. Таким образом, квантовые непрерывные решения парадокса являются частными случаями более общего операционального решения парадокса Гиббса. Авторы полагают, что для рассмотрения вопроса об изменении энтропии при каком-либо процессе значимы не все свойства частиц, а лишь те из них, информация о которых изменяется в результате протекания процесса. В случае смешения идеальных газов таким свойством является принадлежность к тому или иному компоненту.

Как отмечают Ю. С. Варшавский и А. Б. Шейнин, исследование системы на молекулярном уровне может быть сведено к опознаванию всех составляющих систему частиц. Совокупность средств, с помощью которых могло бы быть выполнено такое исследование, называют опознающим устройством. Если газы тождественны, то опознающее устройство неспособно различить молекулы, и количество информации равно нулю, $\Delta S = 0$. Если устройство различает молекулы безошибочно, вероятность принадлежности молекулы к одному из компонентов составляет $1/2$. Безошибочное распознавание связано с получением одного бита информации, тогда $\Delta S = kI \ln 2$. Газы А и В различны, но трудно различимы, т. е. сходны между собой настолько, что при работе опознающего устройства имеется отличная от нуля вероятность w ошибки, при которой молекула газа А отождествляется как молекула газа В и наоборот. Неопределенность этой ситуации измеряется информационной энтропией Шеннона. Количество информации I , получаемое при исследовании молекул, связано с энтропией формулой $\Delta S = kI \ln 2$ [25], поэтому

$$\Delta S = kI \ln 2 [1 + w \log_2 w + (1 - w) \log_2 (1 - w)]. \quad (2.1)$$

Из формулы (2.1) видно, что предельные случаи $\Delta S = 0$ и $\Delta S = kI \ln 2$ легко получаются для $w = 0$ (тождественные и неразличимые газы) и $w = 1/2$ (хорошо различимые газы). Формула (2.1) обеспечивает непрерывный переход между этими предельными случаями, устраняя тем самым затруднения, связанные с парадоксом Гиббса. Результат, выражаемый формулой (2.1), может быть получен и обычными средствами статической термодинамики, без использования понятий теории информации [25]. Это свидетельствует о правомерности обсуждения термодинамических вопросов в терминах теории информации и эквивалентности физической и информационной энтропии.

При использовании уравнения Нернста – Планка [26; 30]

$$\mathbf{q}_i = n_i \mathbf{v} - D_i \nabla n_i + \frac{D_i z_i F \mathbf{E}}{RT} n_i \quad (2.2)$$

и его модификации

$$\mathbf{q}_i = n_i \mathbf{v} - D_i \nabla n_i + \frac{D_i z_i F \mathbf{E}}{RT} n_i - D z_i \nabla n$$

неявно постулируется, что катионы и анионы в растворе электролита являются различными компонентами. Уравнения переноса катионов и анионов выписываются отдельно. Обычно используемое уравнение электрической нейтральности $\frac{\partial n_e}{\partial \tau} + \text{div}(n_e \mathbf{v}_e) = \frac{\partial n_i}{\partial \tau} + \text{div}(n_i \mathbf{v}_i)$, согласно Гиббсу, не обеспечивает независимость дифференциалов катионов dn_i и анионов dn_e ; в объемном растворе электролита их изменения функционально связаны, и поэтому они являются тождественными, неразличимыми компонентами [21]. Данные противоречия приводят к некоторым парадоксам при рассмотрении диффузии и миграции ионов в объемном растворе электролита.

Рассмотрим случай прохождения тока через бинарный, полностью диссоциированный электролит; систему уравнений (2.2) запишем в следующем виде:

$$\frac{\partial n_e}{\partial \tau} + \mathbf{v} \text{grad } n_e = D_e \Delta n_e + \frac{z_e F D_e}{RT} \text{div}(n_e \mathbf{E}), \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial \tau} + \mathbf{v} \text{grad } n_i = D_i \Delta n_i - \frac{z_i F D_i}{RT} \text{div}(n_i \mathbf{E}), \quad (2.4)$$

где n_i и n_e связаны условием нейтральности

$$z_e n_e - z_i n_i = 0. \quad (2.5)$$

Аналогично В. Г. Левичу введем вместо концентраций n_i и n_e молярную концентрацию, связанную с концентрациями n_i и n_e соотношениями

$$c = \frac{n_e}{z_i} = \frac{n_i}{z_e}. \quad (2.6)$$



Соотношение (2.6) является следствием формулы (2.5).

Выражая n_i и n_e в уравнениях (2.3) и (2.4) через молярную концентрацию c_i , находим

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \mathbf{v} \operatorname{grad} c_i = D_e \Delta c_i + \frac{z_e F D_e}{RT} \operatorname{div}(c_i \mathbf{E}), \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \mathbf{v} \operatorname{grad} c_i = D_i \Delta c_i - \frac{z_i F D_i}{RT} \operatorname{div}(c_i \mathbf{E}). \quad (2.8)$$

Вычитая уравнение (2.8) из (2.7), получаем следующее уравнение: $F(z_e D_e + z_i D_i) \operatorname{div}(c_i \mathbf{E}) = -RT(D_e - D_i)$. Подставляя значения $\operatorname{div}(c_i \mathbf{E})$ в уравнения (2.6) и (2.7), находим выражение для функции c_i :

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \mathbf{v} \operatorname{grad} c_i = D_{\text{эфф}} \Delta c_i, \quad (2.9)$$

где

$$D_{\text{эфф}} = \frac{D_e D_i (z_e + z_i)}{z_e D_e + z_i D_i} \quad (2.10)$$

является коэффициентом диффузии соли, или эффективным коэффициентом диффузии бинарного электролита. Выражая концентрации n_e и n_i через молярную концентрацию c_i , находим формулу для плотности тока:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \mathbf{J}_i = (D_e - D_i) F z_e z_i \operatorname{grad} c_i + \frac{F^2 z_e z_i}{RT} (z_e D_e + z_i D_i) c_i \mathbf{E}. \quad (2.11)$$

В работах Дж. Ньюмена [27] показано, что по своему смыслу $D_{\text{эфф}}$ является коэффициентом молекулярной диффузии. Коэффициенты диффузии сульфата меди, например, имеют промежуточное значение между коэффициентами диффузии ионов меди и сульфата: если $D_e = 0,713 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ и $D_i = 1,065 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, то $D_{\text{эфф}} = 0,854 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Парадоксальность системы уравнений (2.9)–(2.11) состоит, по нашему мнению, в отсутствии симметрии перекрестных членов, поэтому в такой системе невозможно учесть эффекты наложения. Действительно, из уравнения (2.11) видно, что величина тока \mathbf{J} зависит от градиентов молярной концентрации ∇c_i . С другой стороны, согласно уравнению (2.10), электрическое поле не влияет на диффузию молекул.

Конечно, условие электронейтральности (2.5) выполняется не строго и необходимо использовать уравнение Пуассона. Однако условие (2.5) используется во многих работах и, как было показано ранее, нарушается лишь в приэлектродной зоне.

На наш взгляд, главный недостаток гидродинамической теории диффузии и миграции ионов в объемном растворе электролита состоит в том, что катионы и анионы считаются либо полностью различными, следуя уравнениям (2.3) и (2.4), либо полностью тождественными при условии электронейтральности (2.5). При выводе уравнений диффузии и миграции ионов в объемном растворе частично-диссоциированного электролита будем базироваться на термодинамике необратимых процессов.

Отметим, что в физике плазмы при описании амбиполярной диффузии ионов также нет симметрии «эффектов наложения», а теория основывается на гидродинамической модели [28].

Таким образом, перенос заряда под действием электрического поля одновременно вызывает и перенос их кинетической энергии, а также тепла и массы, причем эти сопряженные процессы переноса тоже в первом приближении пропорциональны E . Наоборот, если речь идет о системе заряженных частиц, перенос массы или тепла может вызвать одновременно и перенос заряда, и возникновение электродвижущей силы.

На возможность такого описания впервые указал Л. Д. Ландау [29, с. 137]. Данный подход, обоснованный выше, не предусматривает введения и определения коэффициентов молекулярной диффузии катионов и анионов, а также степени диссоциации в проводнике второго рода. Он обусловлен взаимодействием потоков массы и заряда. При этом ионные потоки не определяются. Плотность тока проводимости \mathbf{J}_q , потока массы \mathbf{J}_m , потока тепла \mathbf{J}_T при неравновесном состоянии среды, согласно Л. Д. Ландау, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q &= \lambda(\mathbf{E} - \beta \operatorname{grad} n) - \lambda\alpha(T) \operatorname{grad} T, \\ \mathbf{J}_m &= -D \operatorname{grad} n - D_a^* \lambda \mathbf{E} - D_T \operatorname{grad} T, \\ \mathbf{J}_T &= -k \operatorname{grad} T + I_q(\Pi + \varphi) - \lambda D_T^* \operatorname{grad} n, \end{aligned} \quad (2.12)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии; λ — электропроводность; D_a^* — коэффициент амбиполярной диффузии; D_T^* — коэффициент, учитывающий перенос тепла вследствие движения примеси;



β – коэффициент удельной электрической амбиполярной проводимости, обусловленный ∇n ; Π – коэффициент Пельтье.

Систему уравнений (2.12) можно использовать и для моделирования электрохимических процессов в дисперсных, например капиллярно-пористых, средах, содержащих электролит. Рассмотренную выше систему Нернста – Планка (2.3), (2.4) для гетерогенных сред использовать проблематично [30], так как при прохождении тока через границу раздела смежных сред наводится поверхностный

электрический заряд $\sigma = J\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_1}{\lambda_1} - \frac{\epsilon_2}{\lambda_2} \right)$ (см. прил. 2) [20]. Кроме того,

отсутствуют методики, позволяющие вычислить в гетерогенной среде коэффициенты диффузии катионов и анионов. Для определения феноменологических коэффициентов системы уравнений (2.12) используются опознающие устройства, экспериментально регистрирующие потоки массы, тепла и заряда. Более подробно проблема определения, например, удельного электрического сопротивления электролита в гетерогенной среде изложена в работе [31]. Подход Л. Д. Ландау использовался также Ю. П. Райзером для учета искажения полей поляризации диффузионным током в плазме газового разряда в условиях квазистационарности. Однако широкого распространения данный подход не получил, так как не было проведено его обоснование с точки зрения термодинамики и рассмотренного нами парадокса Гиббса.

2.2. Полный ток в проводнике второго рода с учетом влияния нестационарных потоков тепла и массы

Как известно, полный ток может быть больше и меньше тока проводимости и в частном случае может обращаться в нуль, например в сферическом конденсаторе, заполненном проводящей средой.

Электрическое смещение на расстоянии r от центра конденсатора

$D = \frac{q}{4\pi r^2}$; плотность тока смещения $\left(\frac{1}{4\pi r^2} \right) \frac{dq}{dt}$. При разряде кон-

денсатора этот ток направлен от внутренней обкладки к наружной, ток проводимости – противоположно (от плюса к минусу) и его сила

$\left(\frac{1}{4\pi r^2}\right)\frac{dq}{dt}$, поэтому полный ток равен нулю. Несмотря на движение зарядов между обкладками, магнитное поле также равно нулю. Напряженность электрического поля в этом случае уменьшается по экспоненте, ее можно вычислить из уравнений

$$\begin{aligned}\varepsilon\varepsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}+\lambda\mathbf{E}&=0, \\ \mathbf{E}&=\mathbf{E}_0\exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right),\end{aligned}\quad (2.13)$$

где $\tau_p = \varepsilon\varepsilon_0/\lambda$ – максвелловское время релаксации.

Пусть проводящей средой является электролит или любой проводник второго рода, тогда уравнение (2.13) должно иметь вид

$$\mathbf{j}_{\text{пр}} + \mathbf{j}_{\text{см}} = \lambda(\mathbf{E} - \beta\nabla n) + \varepsilon\varepsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} = 0, \quad (2.14)$$

где $\mathbf{j}_{\text{пр}} = \lambda(\mathbf{E} - \beta\nabla n)$.

Путем решения уравнения (2.14) при $t = t_0$, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0$ можно получить следующее:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0\exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_p}\right) + \frac{\beta}{\tau_p}\int_{t_0}^t \nabla n(\tau)\exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_p}\right)d\tau.$$

При достаточно больших временных промежутках первый член пропадает, а внутри конденсатора устанавливается напряженность поля, которая определяется всей предысторией изменения $\nabla n(\tau)$, что противоречит физике процесса. Действительно, при $t \rightarrow \infty$ в проводниках второго рода $\mathbf{E} \rightarrow 0$ или рассчитывается из условия равенства нулю тока проводимости в проводниках второго рода $\lambda(\mathbf{E} - \beta\nabla n) = 0$. Определение тока смещения требует несколько иной трактовки. Если среда однородная, изотропная и является проводником первого рода, удобно полный ток представить в несколько измененном виде

$$\mathbf{j}_{\text{total}} = \lambda\mathbf{E} + \varepsilon\varepsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} = \lambda\mathbf{E} + \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\lambda}\left(\frac{\partial(\lambda\mathbf{E})}{\partial t}\right) = \mathbf{j}_{\text{пр}} + \tau_p\frac{\partial\mathbf{j}_{\text{пр}}}{\partial t}.$$



Ток смещения можно записать таким образом:

$$\mathbf{j}_{\text{см}} = \tau_p \frac{\partial \mathbf{j}_{\text{пр}}}{\partial t}.$$

В случае если полный ток равен нулю, ток проводимости уменьшается по экспоненте:

$$\mathbf{j}_{\text{пр}} = \mathbf{j}_{\text{пр}0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)$$

и противоречий не возникает. Для электролита, электролитной плазмы, т. е. проводников второго рода, $\mathbf{j}_{\text{пр}} = \lambda(\mathbf{E} - \beta \nabla n)$.

В целях удобства дальнейших выкладок полагаем $\nabla T = 0$. Случай $\nabla T \neq 0$ будет рассмотрен отдельно.

Следовательно, определим полный ток:

$$\mathbf{j}_{\text{пр}} = \lambda(\mathbf{E} - \beta \nabla n) + \tau_p \frac{\partial}{\partial t} (\lambda(\mathbf{E} - \beta \nabla n)). \quad (2.15)$$

В настоящее время для проводников второго рода ϵ находят косвенным методом по отражению и прохождению электромагнитной волны; прямые методы определения ϵ в проводниках отсутствуют. Понятно, что ток смещения в (2.15) определяется в том числе и поляризованностью диэлектрика, поэтому более удобно (2.15) преобразовать следующим образом:

$$\mathbf{j}_{\text{total}} = \lambda(\mathbf{E} - \beta \nabla n) + \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} - \frac{\epsilon \epsilon_0}{\lambda} \beta \frac{\partial}{\partial t} (\nabla n). \quad (2.16)$$

Последний член в (2.16) является новым и получен в данной работе впервые, ϵ соответствует частоте ω .

Выражение тока смещения в виде $\epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ — самый простой, но не единственный способ описания термодинамики сложных сред при наличии перекрестных эффектов. При выполнении условия квазинейтральности среды, когда $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, $\rho = 0$, выражение (2.15) можно легко получить, учитывая, что $\text{div} \mathbf{j}_{\text{total}} = 0$,

$$\text{div}(\lambda \mathbf{E} - \beta \nabla n) = 0. \quad (2.17)$$

Если использовать обычное выражение для тока смещения, то

$$\operatorname{div}\left(\varepsilon\varepsilon_0\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}\right)=0,$$

или

$$\operatorname{div}\mathbf{E}=\operatorname{const}. \quad (2.18)$$

Однако имеет место противоречие формул (2.17), (2.18), поэтому целесообразно ток смещения при наличии электродиффузии представлять в виде $\mathbf{j}_{\text{см}} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} \pm \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\lambda} \beta \frac{\partial}{\partial t}(\nabla n)$.

Полный ток определяется не только величиной потенциалов переноса \mathbf{E} и ∇n , но и их производными по времени. Пренебрежение $d/dt(\nabla n)$ противоречит закону сохранения электрического заряда.

Исходя из общих представлений об электромагнитных свойствах среды, получим выражение для полного тока при наличии диффузии и потоков тепла. При формальном рассмотрении ограничимся лишь одним физическим допущением: если некоторое тело помещено во внешнее электромагнитное поле, то среднее поле в объеме тела мало по сравнению с внутриатомными полями, т. е. средние поля внутри тела слабые.

Аналогично работе [20] покажем, что полный ток зависит от векторов \mathbf{E} , \mathbf{B} , ∇n , ∇T и скорости их изменения во времени $\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}$, $\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}$, $\frac{\partial}{\partial t}\nabla n$, $\frac{\partial}{\partial t}\nabla T$, т. е.

$$\mathbf{j}_{\text{total}} = f\left(\mathbf{E}, \mathbf{B}, \nabla n, \nabla T, \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}, \frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial t}\nabla n, \frac{\partial}{\partial t}\nabla T\right). \quad (2.19)$$

Поскольку поля слабые, можно разложить функцию $\mathbf{j}_{\text{total}}$ в ряд по степеням переменных и ограничиться первыми степенями разложения. По существу, это разложение производится по степеням малого отклонения типа $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_{\text{вн. ат}}|$, где $\mathbf{E}_{\text{вн. ат}}$ — напряженность внутриатомного поля.

Разлагая $\mathbf{j}_{\text{total}}$ в ряд по степеням переменных, необходимо учитывать, что $\mathbf{j}_{\text{total}}$ является полярным вектором. По этой причине все члены ряда, выражающие искомое разложение, также должны быть полярными (не скалярами, не аксиальными) векторами.

Отметим, что напряженность электрического поля \mathbf{E} — полярный вектор; полярными векторами являются ∇n и ∇T . Напротив, напряженность магнитного поля \mathbf{H} , а также \mathbf{B} — аксиальные векторы, или псевдовекторы. Это видно из формулы для силы Лоренца



$\mathbf{F} = [\mathbf{v}\mathbf{H}]$. Действительно, поведение \mathbf{H} при отражении в начале координат и замене $\mathbf{r} \rightarrow (-\mathbf{r})$ определяется поведением полярных векторов \mathbf{F} и \mathbf{v} и свойствами их векторного произведения. При замене $\mathbf{r} \rightarrow (-\mathbf{r})$ направление векторов \mathbf{F} и \mathbf{v} изменяется на обратное; знак векторного произведения также изменяется на обратный. Следовательно, при замене $\mathbf{r} \rightarrow (-\mathbf{r})$ вектор \mathbf{H} должен оставаться неизменным. Это свойство считается признаком аксиального вектора.

В искомом разложении могут фигурировать векторы \mathbf{E} , $\partial\mathbf{E}/\partial t$, ∇n , ∇T , $(\partial/\partial t)\nabla n$, $(\partial/\partial t)\nabla T$ и, разлагая в ряд Тейлора (2.19), имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{\text{total}} = & \lambda(\mathbf{E} - \beta \text{grad } n) - \lambda\alpha(T) \text{grad } T + \\ & + \epsilon\epsilon_0 \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} - \epsilon\epsilon_0\beta \frac{\partial}{\partial t} \nabla n - \epsilon\epsilon_0(T) \frac{\partial}{\partial t} \nabla T. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Как отмечено выше, пренебрежение членами вида $(\partial/\partial t)\nabla n$, $(\partial/\partial t)\nabla T$ противоречит закону сохранения электрического заряда. Выражение для полного тока (2.20) с учетом потоков массы и тепла в токе смещения получено и обосновано нами впервые и с точностью до постоянного коэффициента совпадает с формулой (2.16).

Выражения для полного тока (2.16) и (2.20) получены нами независимыми методами. Из данных формул следует, что поверхностный заряд, или вектор электрической индукции \mathbf{D} , при наличии диффузии и потоков тепла должен иметь вид $\mathbf{D} = \epsilon\epsilon_0(\mathbf{E} \pm \beta\nabla n \pm \alpha(T)\nabla T)$.

В полупроводниках и биологических мембранах градиенты концентрации примеси значительны, поэтому в общем случае необходимо учитывать данные поляризационные эффекты.

2.3. Система уравнений для описания электрохимических и электродинамических процессов в проводниках второго рода

Исключая из уравнений Максвелла магнитное поле, получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mathbf{j}_{\text{total}}}{\partial t} = & \frac{1}{\mu\mu_0} \text{rot rot } \mathbf{E}, \\ \frac{dn}{dt} = & -\text{div}(\mathbf{J}_m), \quad c_0\rho_0 \frac{dT}{dt} = -\text{div}(\mathbf{J}_T), \end{aligned} \quad (2.21)$$

где величина полного тока определяется по выражению (2.20), \mathbf{J}_m , \mathbf{J}_T — по формулам (2.12).

При использовании классических уравнений электромагнитного поля Максвелла для напряженностей электрического и магнитного полей необходимо учитывать влияние магнитного поля на процесс диффузии, вследствие чего система взаимосвязанных уравнений для потоков заряда, тепла и массы значительно усложняется, так как требуется введение дополнительных феноменологических коэффициентов переноса. Именно поэтому более предпочтительно сведение уравнений поля к виду (2.21).

При наличии нормальной составляющей вектора электрического смещения на контакте возникают нескомпенсированные поверхностные заряды. Поверхностный заряд, как известно, образуется вследствие спонтанного перераспределения ионов или электронов на границе слоистой среды для выравнивания энергетических уровней Ферми. В результате возникает двойной электрический слой (происходит пространственное распределение электрических зарядов на границе соприкосновения различных фаз).

Нестационарные тепловые процессы влияют на структуру двойного электрического слоя и распределение зарядов, что еще больше усложняет проблему моделирования электрических полей. Влияние наведенного поверхностного заряда необходимо учитывать при формулировке краевых условий. В настоящее время отсутствует метод, который бы позволил корректно учитывать влияние двойного электрического слоя [32–40].

Анализ показывает, что ϵ фактически является суммой собственно диэлектрической постоянной диэлектрика ϵ_D , и диэлектрической постоянной тока смещения ϵ_n , обусловленного движением ионов [40]. Данную суммарную величину ϵ можно определить по прохождению и отражению электромагнитной волны, а ϵ_n — по диссипации энергии, которая приводит к нагреву материала. Выражение для полного тока в электролите может содержать не только производные по времени от напряженности электрического поля, но и производные по времени от градиентов концентрации и температуры, поэтому рассмотрим более подробно поведение свободных носителей тока (электронов, ионов) в переменном электрическом поле, сравнительно слабо связанных с ионами кристаллической решетки, внутри которой они могут свободно перемещаться. Рассмотрим сначала металлы, хотя наши рассуждения справедливы и для электролитов, плазмы, полупроводников.

В отсутствие электрического поля или других регулярных сил, действующих на электроны, все направления движения последних

равновероятны. В этом отношении движение электронов в металле напоминает тепловое движение молекул газа. Назовем такое движение беспорядочным, а соответствующую ему скорость электронов будем обозначать через v_6 . Для последующих рассуждений не имеет значения, является ли беспорядочное движение электронов тепловым или нетепловым.

При наличии регулярной силы на беспорядочное движение электронов накладывается систематическое, дрейфовое, движение. Если поле регулярных сил однородно, то все свободные электроны движутся с одной и той же дрейфовой скоростью v . Полная скорость электрона \mathbf{v} складывается из беспорядочной \mathbf{v}_6 и дрейфовой \mathbf{u} : $\mathbf{v} = \mathbf{v}_6 + \mathbf{u}$. Движение электрона в классической механике описывается уравнением

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m \frac{d}{dt}(\mathbf{v}_6 + \mathbf{u}) = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{\text{ст}}, \quad (2.22)$$

где \mathbf{F} — регулярная сила, действующая на электрон со стороны внешнего силового поля, а $\mathbf{F}_{\text{ст}}$ — сила, которую он испытывает при столкновениях с ионами или другими электронами. Если уравнение (2.22)

усреднить по всем электронам, то производная $\frac{d\mathbf{v}_6}{dt}$ обратится в нуль,

а сила $\mathbf{F}_{\text{ст}}$ заменится ее средним значением $\langle \mathbf{F}_{\text{ст}} \rangle$. Заметим, что при таком усреднении столкновения между электронами можно не принимать во внимание, так как они (столкновения) не влияют на количество движения $\sum m\mathbf{v} = \sum m(\mathbf{v}_6 + \mathbf{u})$ всей системы электронов, которое только и входит в вычисление среднего значения скорости \mathbf{v} . Таким образом, под $\mathbf{F}_{\text{ст}}$ следует понимать силы, действующие на электроны при их столкновениях только с ионами кристаллической решетки. При отсутствии дрейфового движения средняя сила обращается в ноль. При наличии дрейфового движения этого не будет. При малых дрейфовых скоростях величину $\mathbf{F}_{\text{ст}}$ можно разложить по степеням \mathbf{u} и ограничиться при этом линейным членом:

$\mathbf{F}_{\text{ст}} = -m \frac{\mathbf{u}}{\tau_{\text{ин}}}$, где $\tau_{\text{ин}}$ — постоянная, имеющая размерность времени.

В этом приближении уравнение для дрейфового движения электрона принимает вид

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} + m \frac{\mathbf{u}}{\tau_{\text{ин}}} = \mathbf{F}. \quad (2.23)$$

Сила $\mathbf{F}_{\text{ст}}$ и время $\tau_{\text{ин}}$ обусловлены инерцией электронов, поэтому величину $\tau_{\text{ин}}$ можно назвать инерционным временем электрона в металле. Конкретное представление о времени $\tau_{\text{ин}}$ дает следующий пример. Предположим, что $\mathbf{F} = 0$ и в начальный момент времени $t = 0$ электроны совершают дрейфовое движение со скоростью $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$. Тогда из уравнения (2.23) получаем $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 e^{-t/\tau_{\text{ин}}}$, т. е. в отсутствие внешних регулярных сил дрейфовое движение экспоненциально затухает во времени таким образом, что за время $\tau_{\text{ин}}$ скорость убывает в e раз.

Воспользовавшись соотношением $\mathbf{j} = n \cdot e \cdot \mathbf{u}$ и введя обозначение $\lambda = \frac{ne^2\tau_{\text{ин}}}{m}$, преобразуем уравнение (2.23) к виду

$$\mathbf{j} + \tau_{\text{ин}} \frac{d\mathbf{j}}{dt} = \lambda \frac{\mathbf{F}}{e}. \quad (2.24)$$

В связи с вышеизложенным диэлектрическая постоянная может частично включать в себя и движение свободных носителей заряда [40].

Во многих случаях для металлов $\tau_{\text{ин}}$ мало, но для электролитов и плазмы инерционное время ионов велико, поэтому необходимо учитывать дрейфовое движение в токе смещения.

Развитие квантовой теории свидетельствует о том, что электронный газ подчиняется не классической статистике, а так называемой статистике Ферми – Дирака [40, с. 185], поэтому вычисление времени индукции с введением понятия длины свободного пробега затруднительно, данный параметр необходимо определять экспериментально.

Важнейшим выводом теории Максвелла явилось положение, согласно которому скорость распространения электромагнитной волны, в частности света, оказалась связанной с константами вещества, в котором распространяется свет. Эти константы первоначально вводились в уравнения Максвелла формально и имели чисто феноменологический характер. Напомним, что в механической (упругой) теории никакой связи между оптическими характеристиками среды (скорость света) и ее механическими свойствами (упругость, плотность) установлено не было. Известно, что для целого ряда газообразных и жидких диэлектриков соотношение Максвелла $n = \sqrt{\epsilon\mu} \approx \sqrt{\epsilon}$ (так как μ близко к 1) выполняется достаточно хорошо. Однако для многих других тел, например для стекла и таких



жидкостей, как вода и спирты, ϵ гораздо больше, чем n^2 . Так, для воды $n^2 = 1,75$, тогда как $\epsilon = 81$. Кроме того, показатель преломления зависит от длины волны (дисперсия). Трудности объяснения дисперсии электромагнитного излучения в рамках представленной электромагнитной теории полностью устраняются электронной теорией, позволившей дать молекулярное истолкование феноменологическим параметрам ϵ и μ и объяснившей одновременно влияние частоты электромагнитного поля на ϵ и, следовательно, на n .

На наш взгляд, более перспективно оперировать полной скоростью свободных носителей заряда и использовать уравнения механики сплошной среды, например уравнения движения вязкой жидкости (уравнения Навье – Стокса) в векторной форме:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \nu \Delta \mathbf{v} + \left(\frac{\xi}{\rho} + \frac{\nu}{\xi} \right) \text{grad div } \mathbf{v}, \quad (2.25)$$

где $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ – кинематическая вязкость жидкости; η – ее динамическая вязкость, или коэффициент внутреннего трения; ξ – вторая вязкость; Δ – оператор Лапласа; ν , ξ – в данном случае величины постоянные; \mathbf{F} – напряженность поля массовых сил.

Как известно, при быстрых деформациях, например, твердого упругого стержня, необходимо учитывать явления релаксации и последствия Максвелла – Томпсона, подчинив напряжение и деформацию ϵ дифференциальной зависимости

$$\dot{\sigma} + r\sigma = b\dot{\epsilon} + nb\epsilon, \quad (2.26)$$

где r , n и b – некоторые физические константы [41].

Соотношение (2.26) используют в механике сплошных сред. В нашем случае своеобразной сплошной средой является совокупность электронов и ионов. При быстрых деформациях данной среды с нестационарным электромагнитным полем будем учитывать только релаксацию Максвелла [41]. Влияние производных деформации от времени не учитываем. С учетом обобщенного закона Гука (2.26) уравнение Навье – Стокса будет иметь вид

$$\tau_{\text{ин}} \frac{d^2 \mathbf{v}}{dt^2} + \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F} - \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \frac{\nu \Delta \mathbf{v}}{\rho} + \left(\frac{\xi}{\rho} + \frac{\nu}{\xi} \right) \text{grad div } \mathbf{v}. \quad (2.27)$$

В нашем случае величина тока проводимости $\mathbf{j}_{\text{пр}} = \eta \mathbf{e} \mathbf{v}$, $\mathbf{v}_e = \frac{\mathbf{j}}{\eta e}$, плотность носителей заряда $\rho = nm$; P – давление свободных носителей заряда. Если в правой части (2.27) пренебречь влиянием перекрестных эффектов, обусловленных градиентами температуры и концентрации носителей заряда, градиентов давления, а также пренебречь напряженностью поля массовых сил, то с точностью до констант (2.27) совпадает с гиперболическим уравнением электродинамики [42–44]

$$\frac{d\mathbf{j}_{\text{total}}}{dt} = \frac{1}{\mu\mu_0} \nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\mu\mu_0} \text{grad div } \mathbf{E}. \quad (2.28)$$

Уравнение (2.25) становится замкнутым, если к нему добавить определение ускорения:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \right) + (\mathbf{v}\nabla)\mathbf{v},$$

следовательно,

$$\frac{d\mathbf{E}}{dt} = \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) + (\mathbf{E}\nabla)\mathbf{E}. \quad (2.29)$$

Формула (2.26) выполняется, если пренебречь влиянием перекрестных эффектов, когда $\mathbf{v} \sim \mathbf{E}$ (соотношение Эйнштейна).

Высокочастотная электродинамика медленно движущегося электролита с учетом влияния $\frac{d^2 \mathbf{E}}{dt^2}$ рассмотрена в п. 1.5.

Плотность тока в электролите численно равна сумме плотностей тока положительных и отрицательных ионов ($\mathbf{j} = \mathbf{j}_+ + \mathbf{j}_-$) и вычисляется по следующей формуле:

$$\mathbf{j} = \frac{F}{N_A} Z_+ n_{0+} (u_+ + u_-) \mathbf{E},$$

где F – число Фарадея; N_A – число Авогадро; Z_+ – валентность положительных ионов в единице объема электролита; u_+ и u_- – подвижность ионов, т. е. средняя скорость движения ионов под действием электрического поля.

Полной аналогии теоретического описания движения вязкой жидкости и электромагнитного поля быть не может, так как с точки зрения термодинамики электромагнитное поле и вязкая жидкость являются принципиально различными «рабочими» телами. В то же время известно, что одни и те же дифференциальные уравнения могут описывать совершенно различные природные явления.

Отметим, что для нестационарного электромагнитного поля выражение (2.29), которое учитывает влияние конвективного движения среды на величину напряженности электрического поля применительно к магнитному полю, уже является некорректным, так как \mathbf{V} является псевдовектором [11; 13]. Уравнение (2.21) гиперболическое, поэтому необходим метод учета конвективного движения среды и при наличии второй производной по времени. Вопросы высокочастотной электродинамики медленно движущихся сред для проводников первого рода рассмотрены в работах [1; 13–20]. В указанных трудах при разработке метода численного решения начально-краевой задачи рассматривают только монохроматические волны, для которых не выполняются условия согласования. Представленный же в п. 1.5 метод обобщен на солитоноподобные электромагнитные волны, которые использовались в исследованиях [2; 4; 11].

2.4. Диссипация энергии в электрохимических системах

Исходя из представления о локализации энергии в поле и руководствуясь принципом сохранения энергии, необходимо заключить: если в какой-то определенной области энергия уменьшается, то это может происходить только за счет ее «вытекания» через границы рассматриваемой области (среда предполагается неподвижной). Вместе с тем имеет место формальная аналогия с законом сохранения заряда. Смысл закона в том, что убыль заряда в данном объеме за единицу времени равна потоку вектора \mathbf{j} сквозь поверхность, охватывающую этот объем.

Если говорить только об энергии электромагнитного поля, его полная энергия в данном объеме будет изменяться за счет вытекания ее из объема и передачи энергии веществу (заряженным частицам),

т. е. работы над веществом. Макроскопически это утверждение можно записать как

$$-\frac{dW}{dt} = \oint S dS + P, \quad (2.30)$$

где dS — элемент поверхности.

Уравнение (2.30) выражает теорему Пойнтинга: убыль энергии за единицу времени в данном объеме равна потоку энергии сквозь поверхность, ограниченную этим объемом, плюс работа в единицу времени, т. е. мощность P , которую поле производит над зарядами вещества внутри данного объема.

В уравнении (2.30) $W = \int \omega^* dV$, ω^* — плотность энергии поля, $P = \int (\mathbf{J}_q \mathbf{E} + \omega^*) dV$, \mathbf{J}_q — плотность тока, \mathbf{E} — напряженность электрического поля. Приведенное выражение для P можно получить следующим образом. За время dt поле \mathbf{E} совершит над точечным зарядом q работу $q\mathbf{E}\mathbf{u}dt$, где \mathbf{u} — скорость заряда. Отсюда мощность P силы $q\mathbf{E}$ равна $qu\mathbf{E}$. Переходя к распределению зарядов, заменим q на ρdV , где ρ — объемная плотность заряда. Тогда $dP = \rho\mathbf{u}\mathbf{E}dV = \mathbf{J}\mathbf{E}dV$. Остается проинтегрировать dP по интересующему нас объему.

Следует отметить, что мощность P в (2.30) может быть положительной и отрицательной. Последнее имеет место в случаях, когда положительные заряды в веществе движутся против направления поля \mathbf{E} или отрицательные — в противоположном направлении. Так обстоит дело, например, в точках среды, где, помимо электрического поля \mathbf{E} , действует и поле \mathbf{E}^* сторонних сил. В этих точках $\mathbf{J}_q = \lambda(\mathbf{E} + \mathbf{E}^*)$, и если $\mathbf{E}^* \downarrow \uparrow \mathbf{E}$ и по модулю $\mathbf{E}^* > \mathbf{E}$, то $\mathbf{j}\mathbf{E}$ в выражении для P оказывается отрицательным.

Дж. Пойнтинг получил выражения для плотности энергии ω^* и вектора \mathbf{S} , воспользовавшись уравнениями Максвелла (этот вывод не приводится). Если среда не содержит сегнетоэлектриков и ферромагнетиков (нет явления гистерезиса), то плотность энергии электромагнитного поля

$$\omega^* = \frac{\mathbf{E}\mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{B}\mathbf{H}}{2}.$$

Плотность потока энергии электромагнитного поля (вектор Пойнтинга) определяется как $\mathbf{S} = [\mathbf{E}\mathbf{H}]$. Данная формула для плотности энергии справедлива в любых переменных электромагнитных полях,



в том числе и при наличии дисперсии. Изменение энергии в единицу времени в единице объема тела вычисляется как $\text{div } \mathbf{S}$. С помощью уравнений Максвелла это выражение приводится к виду

$$\text{div } \mathbf{S} = (\mathbf{H} \text{ rot } \mathbf{E} - \mathbf{E} \text{ rot } \mathbf{H}) = - \left(\mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{H} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \right) = - \frac{\partial W}{\partial t} \quad (2.31)$$

в соответствии с выражением $dW = \mathbf{E}d\mathbf{D} + \mathbf{H}d\mathbf{B}$.

Строго говоря, для величин ω^* и \mathbf{S} из уравнений Максвелла нельзя получить однозначных выражений; приведенные уравнения являются простейшими из бесконечного числа возможных. В связи с этим следует рассматривать эти выражения как постулаты, справедливость которых должна быть подтверждена согласием выводимых из них следствий с опытом. Отметим, что уравнение Умова – Пойнтинга, определяющее изменение энергии электромагнитного поля, было получено в предположении постоянства диэлектрической постоянной ϵ : второе уравнение Максвелла, умноженное скалярно на \mathbf{E} , вычиталось из первого уравнения Максвелла, умноженного скалярно на \mathbf{H} . С учетом зависимости $\epsilon(T)$, $\mu(T)$ внутренняя энергия электромагнитного поля имеет следующий вид [42; 43]:

$$U(T, \mathbf{D}) = \frac{\epsilon_0 \left(\epsilon + T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\mathbf{D}} \right) \mathbf{E}^2}{2} + \frac{\mu_0 \left(\mu + T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\mathbf{B}} \right) \mathbf{H}^2}{2}. \quad (2.32)$$

При диэлектрическом нагреве [42; 43]

$$Q = \frac{\epsilon_0 T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\mathbf{D}} \mathbf{E}^2}{2}.$$

Диэлектрические постоянные ϵ и $\epsilon(T)$ должны определяться экспериментально по прохождению и отражению электромагнитной волны, так как в статических полях поляризация электролитов и металлов, если она и существует, то полностью маскируется явлениями проводимости (токами) [40]. Формула (2.32) была получена в электростатике, когда заряды неподвижны, поэтому в переменном электрическом поле необходимо учитывать также зависимость $\epsilon(\omega, T)$ на основе обработки экспериментальных данных. Кроме того, использование законов электростатики в электрохимических

системах осложняется необходимостью учета движения ионов, градиентов концентрации, температуры (2.20). Термодинамическое соотношение (2.32) выполняется только при условии локального термодинамического равновесия или квазистационарности, которое далее будет рассмотрено более подробно.

Формулу для плотности потока энергии Умова – Пойнтинга затруднительно использовать в гетерогенных средах, так как не будет выполняться условие непрерывности тангенциальных составляющих **E** и **H**. Вывод уравнения Умова – Пойнтинга был сделан для однородной среды, не содержащей электрических зарядов, границ раздела смежных сред.

На границах раздела смежных сред неизбежно наводится поверхностный заряд, который зависит от нормальной составляющей электрического поля [42; 43]: $\sigma = J_n \epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_1}{\lambda_1} - \frac{\epsilon_2}{\lambda_2} \right)$ (см. прил. 2). Однако в настоящее время изменение внутренней энергии ω^* , сосредоточенной в единице объема тела, вычисляют как $\text{div } \mathbf{S}$ для вещественных постоянных величин ϵ , μ :

$$U = \frac{\epsilon \epsilon_0 \mathbf{E}^2}{2} + \frac{\mu \mu_0 \mathbf{H}^2}{2}. \quad (2.33)$$

Согласно [29], формула (2.33) имеет точный термодинамический смысл: это есть разность между внутренней энергией единицы объема вещества при наличии поля и энергией в отсутствие поля при тех же величинах плотности и энтропии. Однако, согласно [29], при наличии дисперсии такое простое толкование невозможно. Более того, в общем случае произвольной дисперсии оказывается невозможным какое-либо разумное определение электромагнитной энергии как термодинамической величины. Это обусловлено тем, что наличие дисперсии связано с одновременным наличием диссипации энергии: диспергирующая среда в то же время оказывается поглощающей.

Для определения данной диссипации рассматривают, как правило, монохроматическое электромагнитное поле [29]. Усреднив по времени величину $\text{div } \mathbf{S}$, можно найти систематический приток энергии (в единицу времени в единицу объема среды) от внешних источников, поддерживающих поле. Поскольку амплитуда монохроматического поля предполагается постоянной, вся эта энергия идет на компенсацию ее диссипации. Таким образом, усредненная по вре-

мени величина $\text{div} \mathbf{S}$ эквивалентна среднему количеству тепла Q , выделяющемуся в 1 с в единице объема среды.

Поскольку выражение для вычисления $\text{div} \mathbf{S}$ квадратично по полю, то при его вычислении все величины должны быть написаны в вещественном виде. Если же понимать под \mathbf{E} и \mathbf{H} комплексные представления величин, то в выражение для вычисления $\text{div} \mathbf{S}$ надо подставить для \mathbf{E} и $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ соответственно выражения (2.29):

$$\frac{1}{2}(\mathbf{E} + \mathbf{E}^*) \text{ и } \frac{1}{2}(-i\omega\epsilon\mathbf{E} + i\omega\epsilon^*\mathbf{E}^*)$$

и аналогично для \mathbf{H} и $\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$. При усреднении по времени произведения $\mathbf{E}\mathbf{E}$ и $\mathbf{E}^*\mathbf{E}^*$, содержащие множители $e^{\mp 2i\omega t}$, обращаются в ноль. Остается

$$Q = \frac{i\omega}{16\pi} \{(\epsilon^* - \epsilon)\mathbf{E}\mathbf{E}^* + (\mu^* - \mu)\mathbf{H}\mathbf{H}^*\} = \frac{\omega}{8\pi} (\epsilon''|\mathbf{E}|^2 + \mu''|\mathbf{H}|^2).$$

Выражение для расчета количества тепла можно записать также в следующем виде [43]:

$$Q = \frac{\omega}{4\pi} (\epsilon''\overline{\mathbf{E}^2} + \mu''\overline{\mathbf{H}^2}),$$

где \mathbf{E} и \mathbf{H} – вещественные напряженности поля, а черта означает усреднение по времени.

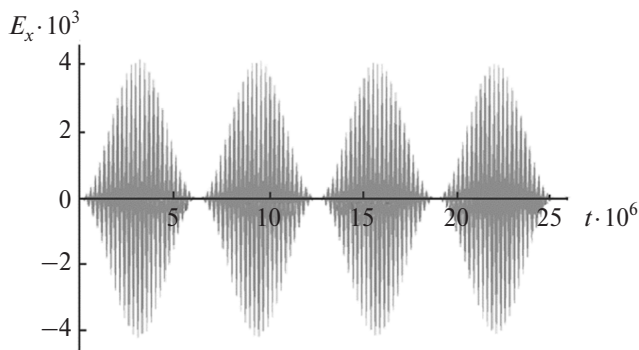
Легко также получить формулу, определяющую диссипацию энергии в монохроматическом поле, достаточно быстро обращающуюся в ноль при $t \rightarrow +\infty$. В этом случае имеет смысл рассматривать диссипацию не в единицу времени, а за время существования поля.

Значения $E(t)$ и $H(t)$, согласно [29], должны очень медленно меняться за время $\frac{2\pi}{\omega}$. Отметим, что при произвольной $E(t)$, когда

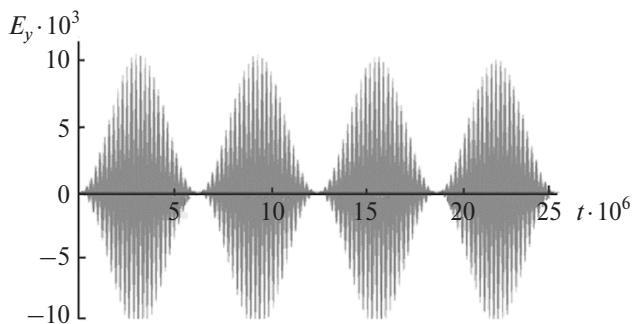
$E(t) = a(t)\cos\omega t$, затруднительно использовать теорию функций комплексной переменной, так как появляются частоты, не присущие исходному колебанию. Более подробно данный вопрос изложен в работе [43]. Монохроматическая волна является бесконечной в пространстве и времени, поэтому ее энергия бесконечно мала. Кроме того, для монохроматической волны на границах разделов

смежных сред не выполняются условия согласования [11]. Формула для поглощенной энергии имеет большую погрешность, фактически она является аппроксимацией экспериментальных данных конкретного образца определенной геометрии, например при его микроволновом нагреве.

Ранее была показана эффективность использования солитоноподобного сигнала с учетом уширения спектральных линий для моделирования распространения электромагнитных волн в неоднородных средах [4; 11]. Вид солитоноподобного сигнала представлен на рис. 2.1. Этот сигнал был использован при численном моделировании распространения волн в движущихся средах, результаты которого представлены в п. 1.5.



a



б

Рис. 2.1. Форма солитоноподобного сигнала в горизонтальной (а) и вертикальной (б) плоскостях

Использование комплексных переменных для данных солитоноподобных сигналов затруднительно, так как функция не интегрируется [4; 11].

Согласно термодинамике необратимых процессов, диэлектрический нагрев происходит только в том случае, если диэлектрическая постоянная ϵ или магнитная постоянная μ зависят от температуры [43].

Прохождение тока через электролит, обладающий сопротивлением, непрерывно связано с выделением теплоты. Удельная тепловая мощность P пропорциональна квадрату плотности электрического тока J_q и удельному сопротивлению среды в данной точке (формула (2.12)). Термодиффузия практически не влияет на величину P :

$$P = \lambda(E - \beta \nabla n)^2 = \frac{J_q^2}{\lambda(T, E)}. \quad (2.34)$$

Формула (2.31), отражающая закон Джоуля – Ленца, справедлива только для постоянных токов. Для переменных токов в контуре должно выполняться условие квазистационарности [45].

Чтобы неустановившийся электрический процесс был квазистационарным, необходимо выполнение двух условий [45]:

1) характерное время неустановившегося процесса должно быть значительно больше времени релаксации Максвелла, т. е. время релаксации Максвелла определяет порядок времени, в течение которого восстанавливается стационарность электрических процессов;

2) при рассмотрении электрических контуров длиной l электрическое возмущение распространяется вдоль контура с конечной скоростью, равной $\frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}}$, где c – скорость света в вакууме, поэтому

время прохождения возмущений τ может быть определено как $\frac{l\sqrt{\epsilon\mu}}{c}$.

При выполнении данных условий мгновенные значения всех электрических величин в каждой части контура будут такими же, как и в случае постоянного тока.

Значение времени релаксации изменяется в широчайших пределах: от минут – для диэлектриков, до 10^{-17} с – для металлов.

Рассмотрим более подробно первое условие квазистационарности [45].

Пусть объемная плотность возникшего заряда в какой-либо точке среды равна ρ . Тогда вызванное им электрическое поле E опре-

деляется уравнением Пуассона. Полагая в нем $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ и учитывая, что в однородной среде ϵ не зависит от координат, имеем

$$\operatorname{div} E = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}. \quad (2.35)$$

Это поле вызывает электрические токи, плотность которых по закону Ома

$$\mathbf{j}_{\text{пр}} = \lambda \mathbf{E}. \quad (2.36)$$

Появляющиеся токи уменьшают заряд ρ . Быстрота уменьшения заряда выражается уравнением непрерывности. Подставляя в него для \mathbf{j} выражение (2.35) и учитывая, что в однородной среде λ , как и ϵ , постоянно, получаем

$$\operatorname{div} E = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = -\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (2.37)$$

Поскольку левые части уравнений (2.35) и (2.37) одинаковы, то равны и правые их части. Таким образом, для любой фиксированной точки среды справедливо уравнение

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\lambda}{\epsilon_0 \epsilon} \rho. \quad (2.38)$$

Интегрируя данное уравнение при начальных условиях $t = 0$, $\rho = \rho_0$, находим

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{-t/\tau_M},$$

где $\tau_M = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\lambda}$ — максвелловское время релаксации.

Отметим, что уравнение (2.37) удовлетворяет первому уравнению Максвелла, но при отсутствии тока смещения, так как $\operatorname{div} \operatorname{rot} \mathbf{H} = 0$. Зависимость вихря магнитного поля от плотности токов проводимости и токов смещения выражается

$$\mathbf{j}_{\text{пр}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \operatorname{rot} \mathbf{H}. \quad (2.39)$$

Образовав дивергенцию от обеих частей (2.35) и приняв во внимание равенство нулю дивергенции вихря электрического поля, по-



лучим (изменив порядок дифференцирования по пространственным координатам и по времени)

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{пр}} + \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{div} \mathbf{D} = 0. \quad (2.40)$$

Если обозначить $\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho$, то (2.36) примет вид

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{пр}} = \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

который и совпадает по форме с уравнением непрерывности, выражающим закон сохранения количества электричества, так как ρ можно толковать как плотность свободных электрических зарядов. На самом деле \mathbf{D} определяется движением не только свободных, но и связанных зарядов, находящихся в переменном электромагнитном поле, и поэтому экспериментально невозможно разделить ток смещения, обусловленный движением свободных зарядов, от тока смещения, обусловленного движением связанных зарядов, так как нет соответствующих опознающих устройств. Однако именно движение зарядов в конечном итоге и приводит к нагреву материала.

На границах раздела смежных сред имеется разрыв первого рода не только электрического, но и магнитного поля, при этом на границе раздела вектор магнитного поля становится аксиальным, или псевдовектором, поэтому операции дивергенция и ротор для такого вектора проблематичны при численной реализации. В то же время образуем дивергенцию от обеих частей гиперболического уравнения, предложенного в работах [42; 43]:

$$\frac{\partial \mathbf{j}_{\text{total}}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu\mu_0} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E},$$

получим $\frac{\partial}{\partial t} (\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{total}}) = 0$. Следовательно, имеем

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{пр}} + \frac{\partial \operatorname{div} \mathbf{D}}{\partial t} = \operatorname{const}.$$

Как отмечалось ранее, $\mathbf{D} = \epsilon_0 (\epsilon_{\mathbf{D}} + \epsilon_{\text{пр}}) \mathbf{E}$, где $\epsilon_{\mathbf{D}}$ обусловлена поляризацией диэлектрика (вращение электрических диполей в переменном электромагнитном поле); $\epsilon_{\text{пр}}$ связана с движением свободных зарядов (электронов, ионов). Решая гиперболические уравнения,

можно определить вихрь напряженности электрического поля и, следовательно, вычислить напряженность магнитного поля. Введение и использование времени релаксации Максвелла пригодно только для медленно меняющихся электромагнитных полей, когда вклад дрейфового движения свободных носителей заряда в ток смещения невелик. Отметим, что время релаксации $\tau_{ин}$ в формуле (2.23), обусловленное действием внешнего нестационарного электромагнитного поля на свободные заряды, и время максвелловской релаксации $\tau_M = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\lambda}$, связанное с быстротой уменьшения объемной плотности заряда в диэлектрике, являются разными характеристиками среды.

Для выполнения условия квазистационарности, когда среда является полуграниченной или имеет большой характерный размер, поступим следующим образом:

1) разобьем исследуемую гетерогенную область квазиравномерной сеткой. При значениях аргумента, где функция резко меняется, шаг таблицы должен быть малым. На тех участках, где функция меняется медленно, хорошую точность обеспечивает и крупный шаг по времени;

2) время прохождения возмущения τ через данную разностную ячейку с максимальной величиной шага h должно быть много меньше периода колебаний T_k : $\tau = \frac{h\sqrt{\epsilon\mu}}{c}$; $\tau \ll T_k$.

На практике представляет интерес среднее выделение тепла (Q) за период колебаний в объеме ΔV или площадке ΔS при выполнении условия квазистационарности:

$$Q = \frac{\left(\int_{t_1}^{t_2} \int_{S_1}^{S_2} \frac{\mathbf{j}_q^2}{\lambda(T, \mathbf{E})} + \epsilon_0 T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) \frac{E^2}{2} + \mu_0 T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \frac{H^2}{2} \right) dt dS}{\Delta t \Delta S}, \quad (2.41)$$

где $\epsilon(T, \mathbf{E})$, $\mu(T, \mathbf{E})$ должны определяться по прохождению и отражению электромагнитных волн через данную среду для различных температур и \mathbf{E} .

Для практического использования (2.41) необходимо знать зависимость диэлектрической, в некоторых случаях и магнитной,



проницаемости от температуры, удельную электропроводность электролитов, коэффициенты амбиполярной диффузии удельной электрической амбиполярной проводимости, коэффициент Пельтье.

Необходимость учета влияния градиентов температуры и концентрации соли, т. е. перекрестных эффектов, можно установить путем измерения температуры при изменении полярности электродов, т. е. изменяя направление тока. Однако имеются проблемы и в определении удельной электропроводности электролита, а также гетерогенной среды с электролитом, которую нам необходимо определить для различных температур, напряженности и частоты электромагнитного поля [31].

Для многих материалов соотношение $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ не выполняется (см. п. 2.2), поэтому проверить условие квазистационарности затруднительно, а следовательно, и использовать (2.41) для учета тепловыделения. Для учета нагрева электромагнитным поле необходимо применять обобщенный закон Джоуля – Ленца на основе формулы (2.20), при этом величину $\epsilon_0\epsilon_{\text{пр}}$ следует определять из экспериментальных данных по тепловому эффекту, прохождению и отражению волны. Если полагать, что скорости изменения во времени $\frac{\partial}{\partial t}\nabla n$ и $\frac{\partial}{\partial t}\nabla T$ невелики по сравнению с изменениями электромагнитного поля, то $\epsilon_0\epsilon_{\text{пр}}$ можно определить по нагреву материала из уравнения теплопроводности, а также прохождению и отражению электромагнитной волны. Как уже отмечалось, ϵ фактически является суммой собственно диэлектрической постоянной диэлектрика ϵ_D и диэлектрической постоянной $\epsilon_{\text{пр}}$, обусловленной движением ионов, которое и приводит к нагреву материала. Количество выделяемой при этой теплоты определяется омическим и диэлектрическим нагревом, влияние магнитной поляризации вследствие гистерезиса не учитываем [46]:

$$Q = \lambda(\mathbf{E} - \beta\nabla n)^2 + \epsilon_0\epsilon_{\text{пр}} \left| (\mathbf{E} - \beta\nabla n) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right|. \quad (2.42)$$

Формула (2.42) для вычисления диэлектрических потерь ранее использовалась в работах [36; 37]. В других трудах диэлектрические потери учитывают на основе ведения комплексных переменных и использования для их вычисления дивергенции от вектора Умова – Пойтинга без учета джоулева нагрева и влияния наведенного поверх-

ностного заряда на границах раздела смежных сред [43]. Это может приводить, как отмечалось ранее, к большим погрешностям в расчетах, если волны не являются монохроматическими. Действительно, диэлектрическими потерями называют избыток энергии, которая выделяется ежесекундно при переменном напряжении, по сравнению с энергией, выделяющейся при наложении постоянного напряжения. Однако поскольку деление на диэлектрические потери, соответствующие постоянному и переменному напряжению, является чисто формальным, правильнее диэлектрическими потерями называть полное количество энергии, выделяющееся в диэлектрике ежесекундно при определенном виде напряжения. Правая часть (2.42) учитывает дополнительный диэлектрический нагрев образца, при этом абсолютная величина учитывает, что тепловыделение не должно зависеть от направления движения зарядов. Электрохимическая ячейка и на низких частотах является системой с распределенными параметрами, поэтому для нее введение понятий «емкость», «индуктивность», «напряжение» некорректно, так как вихрь электрического поля не равняется нулю ($\text{rot } \mathbf{E} \neq 0$).

В 1911 г. Э. Швейдлер показал, что в случае когда при наложении на диэлектрик постоянном напряжении ток, идущий через него, спадает с течением времени, диэлектрические потери будут при переменном напряжении увеличены по сравнению с постоянным напряжением.

В жидких диэлектриках, в особенности в вязких изолирующих массах, диэлектрические потери могут обуславливаться, как показал Дебай (1927 г.), трением при вращении полярных молекул. В твердых диэлектриках полярные молекулы, как правило, вращаться не могут, но как только диэлектрик размягчается, вращение становится возможным. Если приложить к диэлектрику, нагретому выше температуры размягчения, постоянное напряжение, на полярные молекулы будет действовать момент, стремящийся их повернуть по полю. Ориентации молекул будет противодействовать тепловое движение. Через некоторое время наступит подвижное равновесие, при котором молекулы будут в среднем частично ориентированы. Процессу установления равновесия соответствует ток, спадающий по закону $i = i_0 \exp(-t/T_k)$, где $T_k = \tau \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}}$; ϵ_1 — диэлектрическая проницаемость при постоянном напряжении; ϵ_2 — диэлектрическая

проницаемость при высокой частоте, а время релаксации $\tau = \zeta/2kT$ (ζ – коэффициент трения при вращательном движении; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура). Формально здесь получается та же зависимость тока от времени, как в случае твердых диэлектриков.

Диэлектрический нагрев связан с трением в процессе поляризации среды. В данном случае $\epsilon_{\text{пр}}$ – диэлектрическая восприимчивость материала. Сила, действующая со стороны электромагнитного поля на движущиеся заряды, определяется силой Лоренца. Однако магнитное поле \mathbf{B} не совершает работы, так как оно перпендикулярно вектору \mathbf{v} : $\mathbf{F}_M = q[\mathbf{v}\mathbf{B}]$. В отличие от формулы для расчета Q , приведенной в работе [47], в формуле (2.42) содержится член, с помощью которого учитывается амбиполярная диффузия. Термодиффузионные потоки играют меньшую роль, чем просто диффузионные, поэтому в формуле (2.42) мы их не учитываем. Как известно, для разделения жидких растворов термодиффузионный метод не нашел существенного применения, так как термодиффузионный коэффициент у жидкости в 10^4 – 10^5 раз меньше, чем у газов.

Параметр λ в формуле (2.42) следует определять в соответствии с предложенным ранее авторами методом определения диэлектрической восприимчивости электролита [31]. Этот метод характеризуется высокой точностью и заключается в следующем:

- 1) воздействие на исследуемый материал электромагнитным полем и определение временной эволюции температурных полей;
- 2) решение уравнения теплопроводности вида

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \nabla(k(n, T)\nabla T) + Q;$$

- 3) определение ϵ_n путем решения обратной задачи теплопроводности. Этот параметр учитывает нагрев при движении свободных зарядов, а также колебаниях связанных зарядов.

Существующие подходы к моделированию нагрева диэлектрика, как отмечалось ранее, предполагают выполнение ряда условий:

- постоянство ϵ ;
- непрерывность вектора Умова – Пойнтинга в неоднородной среде;
- монохроматичность электромагнитного поля для введения комплексных переменных;



– выполнение условия квазистационарности, позволяющего обобщить формулы электростатики и термодинамики на нестационарные электромагнитные явления.

При реальном взаимодействии электромагнитного поля с гетерогенной средой и электрохимической ячейкой эти условия, как правило, не выполняются. Во многих случаях проверить выполнение условия квазистационарности принципиально невозможно.

В общем случае полученная феноменологическая система уравнений (2.21) при покомпонентном рассмотрении – это трехмерная система пяти уравнений с пятью неизвестными. Численное решение такой задачи при наличии смешанных производных является весьма сложным. Однако во многих случаях возможны физические допущения, которые позволяют упростить математическую задачу. Полагаем, что плотность объемного заряда ρ в начальный момент времени равна нулю и, следовательно, не изменяется в дальнейшем. Для сплошных сред, удовлетворяющих этому предположению, система (2.21) в одномерном случае имеет вид

$$\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\lambda \left(E_x - \lambda_a^* \frac{\partial n}{\partial x} \right) \right) = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2}, \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_a \frac{\partial n}{\partial x} - D_a^* \lambda E_x \right), \quad (2.44)$$

$$c_p \rho_0 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \lambda (\mathbf{E} - \beta \nabla n)^2 + \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{np}} \left| (\mathbf{E} - \beta \nabla n) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right|. \quad (2.45)$$

Дополнив полученную систему уравнений начальными и граничными условиями, которые в большинстве случаев определяются потоками (2.12), получим начально-краевую задачу, которая описывает взаимодействие электрических, диффузионных и тепловых полей в поляризованных средах в нестационарных условиях.

Для численного решения системы уравнений (2.43)–(2.45) необходимо принимать во внимание, что времена установления диффузионных, тепловых и электродинамических процессов несопоставимы по времени. Электромагнитное поле в электрохимической ячейке будет заметно изменяться только при изменениях температуры и концентрации, так как от этого зависят электрофизические

•••••

свойства. Гиперболическое уравнение (2.43) решалось численными методами только при изменениях концентрации и температуры порядка 0,1 % для сокращения времени счета. Уравнения (2.44) и (2.45) являются параболическими, предполагают бесконечную скорость распространения сигналов (температура, концентрация), в чем заключается известный парадокс. Введение времени релаксации потоков массы и тепла, сведение уравнений (2.44), (2.45) к уравнениям гиперболического типа устраняет данный парадокс. По этой причине необходимо иметь ввиду, что в некоторых случаях, когда изменения концентрации и температуры происходят достаточно быстро, вместо уравнений (2.44) и (2.45) мы должны использовать уравнения гиперболического типа. Более подробно волновые явления теплопроводности анализируются в данной монографии.

Рассмотрим процесс нагрева электрохимической среды при прохождении электрического тока плотностью $I(t)$ через раствор сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В качестве анода используется медь (99,78 %). Выделение меди из раствора происходит на катоде. Коэффициенты выходов по току для меди полагаем равными 100 %, электрохимический эквивалент $k_3 = 0,658810^{-6}$ кг/Кл. Зависимость удельной электрической проводимости $\lambda(n)$ электролита меднения от концентрации сульфата меди в воде приведена в работе [48], зависимость λ и k от температуры можно считать несущественной. В расчетах для CuSCu полагаем: $D_a = 5 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $D_a^* = 10^{-11} \lambda$ кг/(А·с), $\lambda_a^* = 10^{-4} \lambda$ В·м²/кг, $\epsilon = 70$, $\mu = 1$. Расстояние между катодом и анодом $l = 0,05$ м. Теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности электролита принимаем соответственно равными $4,2 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), 10^3 кг/м³, $0,6$ В/(м·К). Процесс прохождения электрического тока через раствор меднения описывается системой дифференциальных уравнений (2.43)–(2.45). Для численного решения дополним ее краевыми условиями, которые для рассматриваемого процесса имеют следующий вид:

– поток массы

$$\mathbf{J}_m = k_3 I(t), \quad (2.46)$$

где k_3 – электрохимический коэффициент;

– поток заряда

$$\mathbf{J}_q + \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} = I(t). \quad (2.47)$$

Условие (2.47) является следствием равенства полных токов. Теплообмен электролита на электродах учитывается следующим соотношением:

$$\mathbf{J}_\tau = \gamma(T - T_0), \quad (2.48)$$

где γ – коэффициент теплообмена; T_0 – начальная температура процесса (при расчетах $\gamma = 10^5$, $T_0 = 25$ °C).

Начальные условия:

$$\begin{aligned} n(x, 0) &= n_0, \quad E(x, 0) = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial t} &= 0, \quad T(x, 0) = T_0, \end{aligned}$$

где n_0 – исходная концентрация сульфата меди.

Заметим, что режимы импульсного воздействия рассматривались в работе [49] применительно к процессам электроосаждения сплавов. Это исследование проведено на основе отдельного описания транспорта ионов и использования закона Кирхгофа для квазистационарных токов в ячейке. При таком подходе токи смещения учитываются косвенно через введение емкостного тока электрода и определение экспериментальной зависимости поляризационной емкости электрода от характера импульсного воздействия. Пренебрежение емкостным током при импульсном электролизе влечет за собой значительные погрешности. Использование системы (2.43)–(2.45) для моделирования процесса меднения позволяет рассматривать задачи без введения понятий индуктивности и емкости. Разностная схема для численного решения задачи (2.43)–(2.48) в прямоугольной области $[0 \leq x \leq l] \times [0 \leq t \leq t_k]$ имеет вид

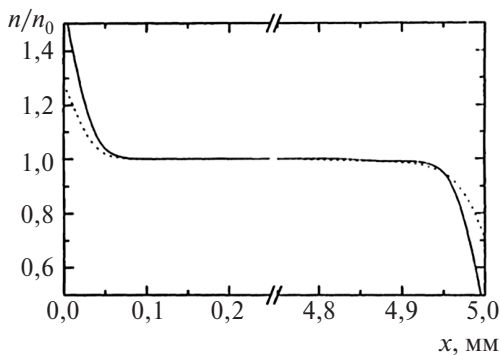
$$\begin{aligned} \left(\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \right) y_{\bar{t}\bar{t}} + \mu\mu_0 (\lambda(v)(y - \lambda_a^*(v)v))_{\bar{i}} &= y_{xx}, \\ v_{\bar{i}} &= (D_a v_x)_x - (D_a^*(v)\lambda(v)y)_{\bar{x}}, \\ c_p \rho_0 T_{\bar{i}\bar{i}} &= (k T_{ix})_x + \lambda(v) |(y - \lambda_a^*(v)v_x) y| + \alpha \varepsilon_0 |y y_{\bar{i}}|, \\ v(x, 0) &= n_0, \quad y(x, 0) = 0, \quad T_i(x, 0) = T_0, \end{aligned}$$

где v – приближенное значение n в узлах сетки. Граничные условия аппроксимируются таким образом, чтобы был обеспечен согласованный с уравнениями порядок аппроксимации $0(\tau^2 + h^2)$. Решение

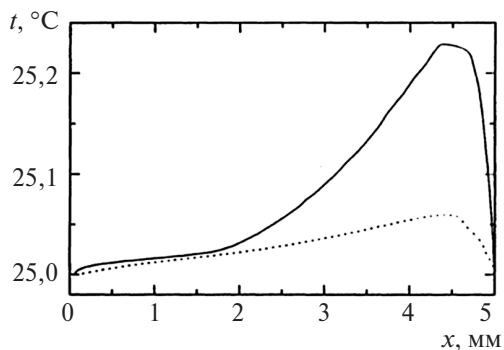


полученной нелинейной системы уравнений находится методом итераций аналогично [37].

Проведено численное моделирование процесса меднения для постоянного и импульсного тока (рис. 2.2). Плотность постоянного тока равна 300 А/м^2 . Максимальная плотность импульсного тока также 300 А/м^2 , а период протекания тока и пауза равны $0,01 \text{ с}$.



a



б

Рис. 2.2. Распределение нормированной концентрации CuSO_4 (*a*) и температуры (*б*) в электрохимической ячейке через 60 с после включения тока (сплошная линия – при постоянном токе, пунктирная – при импульсном)

На рис. 2.2 приведены результаты моделирования распределений концентрации CuSO_4 и температуры для различных режимов электролиза. Измерения проводились через 60 с после включения тока.

Из рис. 2.2, *a* видно, что градиенты концентрации у поверхности катода ($x = 1$) различны и зависят от режима меднения. При нестационарном воздействии они существенно меньше, чем при электролизе в режиме постоянного тока. Как было показано, данная тенденция сохраняется и в случае, когда через электрохимическую ячейку проходит один и тот же суммарный заряд [37]. Анализ температурного поля (см. рис. 2.2) демонстрирует, что температура электролита в окрестности анода и катода существенно отличается. Происходит несимметричный разогрев электрохимической ячейки, обусловленный амбиполярной диффузией и электрической амбиполярной проводимостью. Результаты моделирования согласуются с данными работ [49; 50]. В целях измерения температуры в приповерхностном слое раствора электролита у катода для сравнения с расчетными данными была разработана и изготовлена экспериментальная установка. В гальваническую ванну с сернокислым электролитом меднения помещались медные анод и катод. В катоде толщиной 1 мм выполнялось отверстие, в которое вставлялся термодатчик. В качестве термодатчика использовался терморезистор. Сила тока в ванне задавалась переменным резистором и измерялась амперметром.

На рис. 2.3 приведены результаты численного моделирования и экспериментальные данные нагрева прикатодной области в зависимости от режима тока. Видно, что увеличение плотности как постоянного, так и импульсного тока приводит к повышению температуры у поверхности катода. У анода повышение температуры не наблюдалось ни в расчетах, ни в эксперименте. Приповерхностная температура электродов, полученная при решении уравнений (2.43)–(2.45), при постоянном токе больше температуры, зафиксированной в экспериментах, на 10–15 %. Более сложная картина наблюдается при сравнении экспериментальных данных и результатов численного моделирования в режиме импульсного электролиза. Результаты экспериментов показывают, что при импульсном токе возрастание температуры электролита в прикатодной области больше, чем в режиме постоянного тока. В то же время результаты численного моделирования импульсного электролиза дают меньший нагрев прикатодной области по сравнению с режимом постоянного тока. Различие, по-видимому, обусловлено концентрационной конвекцией, влияние которой существенно при больших плотностях тока для импульсного электролиза.

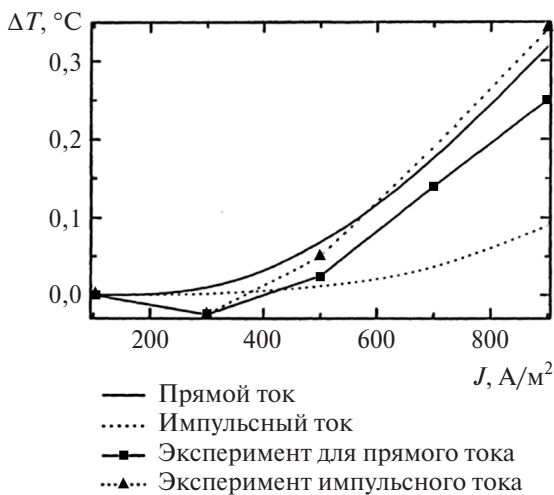


Рис. 2.3. Нагрев электролита в прикатодной области в зависимости от величины и вида поляризующего тока

В перспективе необходимо учитывать естественную и концентрационную конвекцию, теплообмен с окружающей средой. Тем не менее, несмотря на погрешности в определении коэффициентов и сделанные в модели допущения, результаты расчетов согласуются в качественном плане с экспериментальными данными, что в определенных случаях позволяет использовать предлагаемый подход для моделирования нестационарных процессов переноса в сложных электрохимических системах.

В настоящее время для определения удельной электропроводности электролитов в основном применяют высокочастотную контактную и неконтактную кондуктометрию с введением эквивалентной схемы замещения на основе использования сосредоточенных параметров R , L , C [50–54]. Согласно [50–54], возникновение емкости обусловлено как поляризационными эффектами, так и емкостями, возникающими между положительно и отрицательно заряженными ионами. Индуктивность возникает как проявление энергии иона в качестве заряженной частицы при движении его под действием приложенного к электродам внешнего электромагнитного поля. Сопротивление раствора представляет результат взаимодействия ионов между собой, препятствующего направленному движению ионов

между электродами. Комплексное сопротивление ячейки Z с рас-
твором, согласно [54], следующее:

$$Z = \frac{(R + j\omega L) \left(-j \frac{1}{\omega C} \right)}{R + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)},$$

$$Z = \frac{R \frac{L}{C} - \frac{R}{\omega C} \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)}{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2} - j \frac{\frac{L}{C} - \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) + \frac{R^2}{\omega C}}{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2}.$$

При резонансе $Z = 0$

$$Z = \frac{\frac{L}{C} - \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right) + \frac{R^2}{\omega C}}{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} \right)^2} = 0,$$

откуда

$$R = \sqrt{\omega L - \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L \right)},$$

$$R = \sqrt{\frac{L}{C} - \omega^2 L^2}.$$

Для определения резонансной частоты на измерительную ячейку с генератора частоты подается известная программно установленная частота. Осуществляется определение погрешности измерения частоты. Производится изменение частоты по заданному закону, например линейному, и измерения повторяются для ряда частот. Наименьшая погрешность измерения частоты приходится на резонансную частоту, по которой определяется удельная электропроводность электролитов. Данный способ определения удельной электропроводности электролитов фактически используют в работах [52–56]. Недостатком метода являются низкая точность и оперативность, связанные с настройкой контура в резонансе, с зависимостью емкостей анод-электролит и катод-электролит от величины нормальной



составляющей электрического поля на границе раздела электрода с электролитом, а также с температурой и концентрацией электролита.

Кроме того, введение сосредоточенных параметров L , C , R в электрохимической ячейке справедливо только при выполнении условия квазистационарности. Нарушение этого условия может приводить к большим погрешностям в измерениях. Более подробно данный вопрос рассмотрен в работе [31]. Весьма спорным является также введение емкости для электрохимической ячейки. Действительно,

$$C = \frac{q}{\varphi_1 - \varphi_2},$$
 где $\varphi_1 - \varphi_2$ — разность потенциалов. По этой причине C

можно вводить только для потенциального поля, когда $\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0$ [20]. В электрохимической ячейке вследствие диффузно-электрических явлений $\operatorname{rot} \mathbf{E} \neq 0$ даже для постоянного тока, т. е. работа потенциальной силы вдоль произвольной замкнутой траектории движения в электролите не будет равна нулю в ее точке приложения [20].

В работе [31] предлагается использовать зависимость удельной электропроводности электролитов от приложенного постоянного напряжения для дискретного количества точек с дальнейшей экстраполяцией приложенного напряжения в область пороговых напряжений поляризации, чтобы исключить влияние поляризационного сопротивления электродов и нелинейных эффектов ионной динамики. При этом время действия постоянного напряжения значительно больше времени установления стационарного режима, но намного меньше времени, при котором существенное влияние на процесс оказывают электролиз и электрохимическое отложение веществ. Чтобы уменьшить влияние электрохимических процессов, измерения начинают проводить с минимальных напряжений на ячейке, а также периодически изменяют полярность электродов.

Метод контактной кондуктометрии с учетом влияния поляризации электродов описан в прил. 4.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые авторами построена согласованная физико-математическая модель взаимодействия электромагнитного излучения с неоднородными средами и согласованная физико-математическая модель взаимодействия нестационарных электрических и тепловых полей в слоистой среде с учетом массопереноса. Данные модели основаны на методах термодинамики, уравнениях электромагнитного поля и формируются без явного выделения носителей заряда и заряда двойного электрического слоя. Для описания электрических и тепловых явлений в слоистых средах, когда толщина двойного электрического слоя мала по сравнению с размерами исследуемого объекта, на линии раздела получены соотношения для напряженности электрического поля и температуры, которые учитывают равенство полных токов и потоков энергии и дают возможность при необходимости вычислить поверхностный заряд.

Дальнейшее развитие проведенных исследований может быть направлено на разработку согласованной физико-математической модели процесса взаимодействия электромагнитного излучения с неоднородными средами, содержащими проводники второго рода (электролиты). Такая модель представляется перспективной для использования в целях проектирования электромагнитных экранов на основе композиционных материалов с влагосодержащими наполнителями, которые характеризуются требуемыми значениями коэффициентов отражения и передачи электромагнитного излучения.

Результаты исследований могут применяться в ходе разработки технологий получения электромагнитных экранов, содержащих металлы или электролиты и характеризующихся гетерогенной структурой, необходимыми значениями коэффициентов отражения и передачи электромагнитного излучения. Также эти результаты представляются перспективными для использования в целях усовершенствования сверхвысокочастотных (СВЧ) передающих трактов в каналах передачи данных.

1. Моделирование шероховатых поверхностей и их профилей с помощью фрактального подхода*

Шероховатые поверхности представляют собой поверхности раздела двух гетерогенных сред. Структура шероховатых поверхностей деталей на микро- и наноуровне играет огромную роль в определении многих свойств изделий. Решение различного рода практических задач, связанных с гидродинамикой, электродинамикой, газодинамикой, требует очень точного и, главное, реального описания структуры исследуемой поверхности, с которой взаимодействует окружающая среда. Написание граничных условий в противном случае становится затруднительным. Упрощенные описания поверхностей тел и граничных условий, которые образуют математическую модель, с одной стороны, сильно упрощают решаемую задачу, а с другой — сильно искажают реальную действительность и являются приближенными с натяжкой. Исключение шероховатости при рассмотрении поверхности детали и принятие объекта как абсолютно гладкого приводит к огромному количеству необоснованных результатов и выводов.

Экспериментально показано, что микро- и наноструктура поверхности значительным образом влияют на результаты численных экспериментов. Ранее использовались дискретные модели шероховатости, параметры которых подбирались экспериментально в результате обработки профиля, исходя из микрогеометрии, а не на основе общепринятых допущений. Далее, как было уже сказано, для моделирования шероховатых поверхностей стала использоваться фрактальная геометрия, особенность которой заключается в том, что фрактальные параметры постоянны во всех масштабах и не зависят от длины выборки, а структура естественной поверхности одинаково фрактальна на всех уровнях. Приведем несколько формул, с помощью которых и моделируются естественные поверхности.

При моделировании профиля шероховатых поверхностей с помощью фрактального подхода используют формулу Вейерштрасса — Мандельброта:

* Данное приложение написано совместно с О. А. Приходько.

$$z(x) = G^{D_s-1} \sum_{n=n_1}^{\infty} \frac{\cos 2\pi\gamma^n x}{\gamma^{(2-D_s)n}}, \quad 1 < D_s < 2, \quad \gamma > 1, \quad (\text{П1.1})$$

где G – масштаб длины; D_s – фрактальная размерность; γ^n – частотный спектр.

Также существует еще одна формула для описания профиля поверхности:

$$z(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \gamma^{(2-D_s)n} (\cos \varphi_n - \cos(2\pi\gamma^n x + \varphi_n)), \quad (\text{П1.2})$$

где n – индекс частоты; φ_n – случайная фаза.

Формулы Вейерштрасса – Мандельброта обладают такими свойствами, как непрерывность, автоаффинность, недифференцируемость.

Для описания самой шероховатой поверхности необходимо использовать следующую функцию:

$$z(x, y) = L \left(\frac{G}{L} \right)^{D_s-2} \left(\frac{\ln \gamma}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=1}^M \sum_{n=0}^{n_{\max}} \gamma^{(D_s-3)n} \times$$

$$\times \left[\cos \varphi_{m,n} - \cos \left(\frac{2\pi\gamma^n (x^2 + y^2)^{\frac{1}{2}}}{L} \cos \left(\arctg \left(\frac{y}{x} \right) - \frac{\pi m}{M} \right) + \varphi_{m,n} \right) \right], \quad (\text{П1.3})$$

$$n_{\max} = \text{int} \frac{\ln(L/L_m)}{\ln \gamma},$$

где L – длина выборки; L_m – предельная длина; M – количество налагаемых волн при моделировании.

На рис. П1.1–П1.6 представлены результаты 2D-моделирования шероховатых поверхностей с использованием формул (П1.1) и (П1.2), а на рис. П1.7–П1.9 – результаты 3D-моделирования шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.3) и плотностные графики этих поверхностей.

Следует отметить, что представленные на указанных рисунках результаты моделирования хорошо коррелируют с результатами инструментальной оценки параметров шероховатостей реальных деталей.

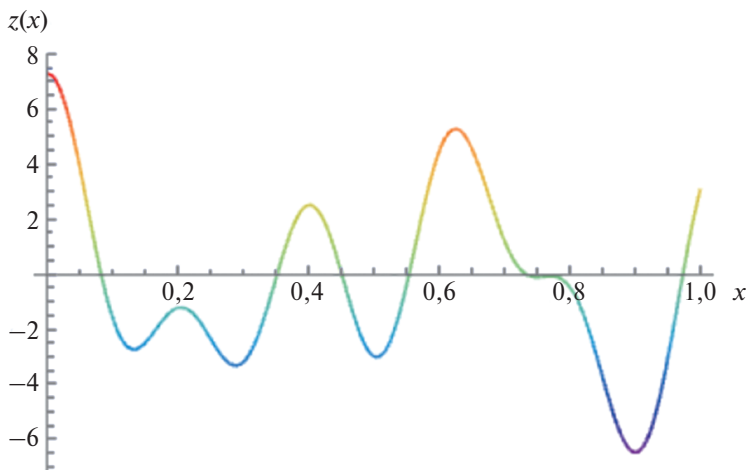


Рис. П1.1. Результаты 2D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.1) (параметры: $M = 3$; $D = 1,9$; $\gamma = 1,7$; $L = 3$; $G = 3$; суммирование проводилось в пределах $[1; M]$)

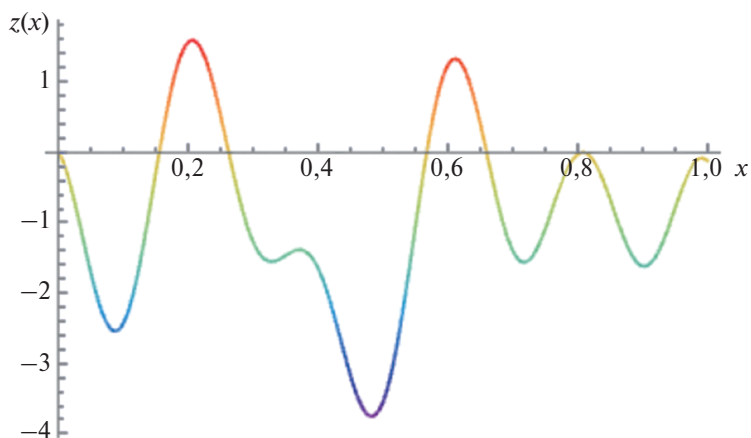


Рис. П1.2. Результаты 2D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.2) (параметры: $M = 3$; $D = 1,9$; $\gamma = 1,7$; $L = 3$; $G = 3$; суммирование проводилось в пределах $[1; M]$)

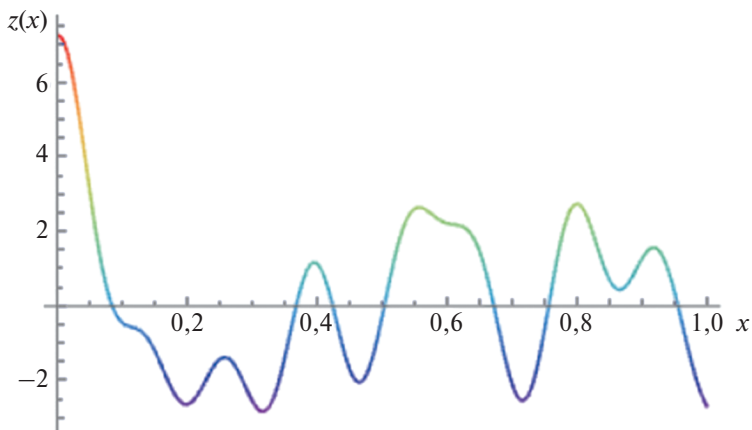


Рис. П1.3. Результаты 2D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.1) (параметры: $M = 5$; $D = 1,6$; $\gamma = 1,5$; $L = 4$; $G = 4$; суммирование проводилось в пределах $[1; M]$)

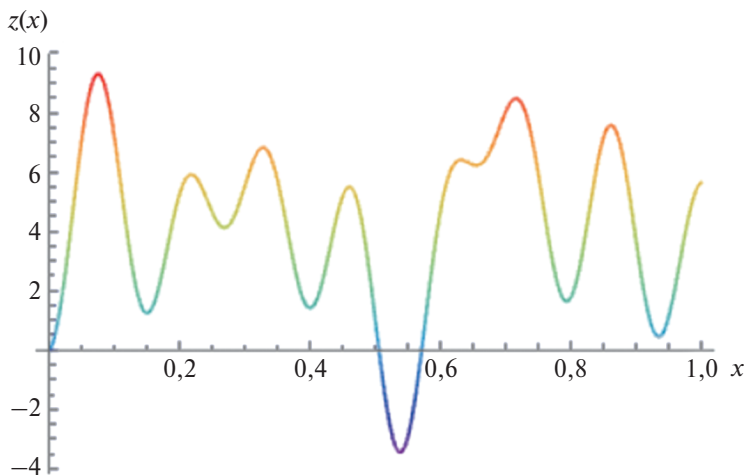


Рис. П1.4. Результаты 2D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.2) (параметры: $M = 5$; $D = 1,6$; $\gamma = 1,5$; $L = 4$; $G = 4$; суммирование проводилось в пределах $[1; M]$)

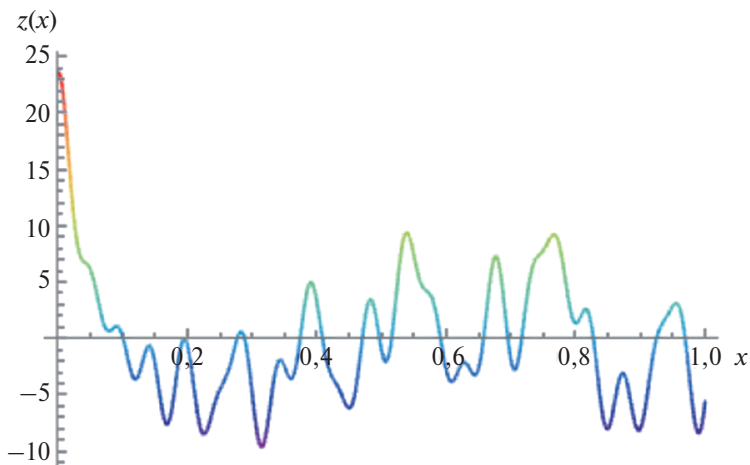


Рис. П1.5. Результаты 2D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.1) (параметры: $M = 9$; $D = 1,8$; $\gamma = 1,4$; $L = 4$; $G = 5$; суммирование проводилось в пределах $[1; M]$)

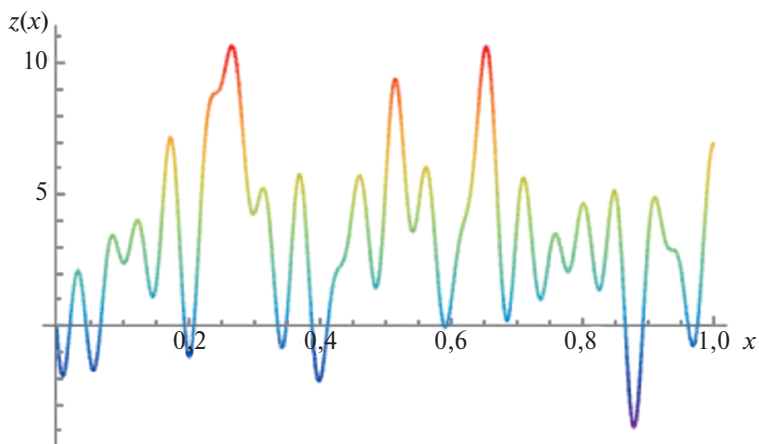


Рис. П1.6. Результаты 2D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.2) (параметры: $M = 9$; $D = 1,8$; $\gamma = 1,4$; $L = 4$; $G = 5$; суммирование проводилось в пределах $[1; M]$)

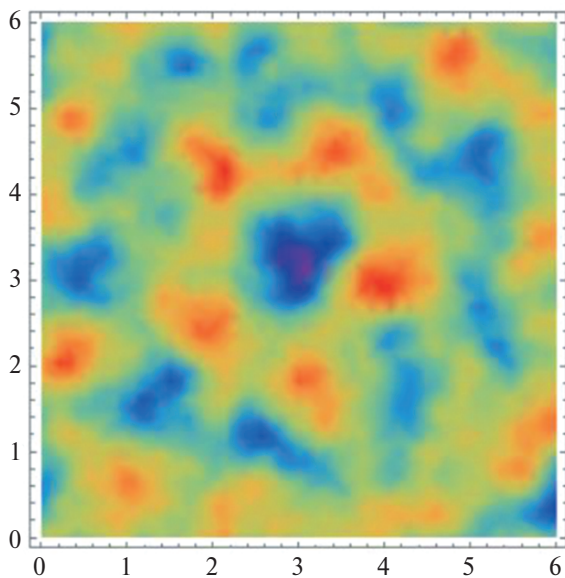
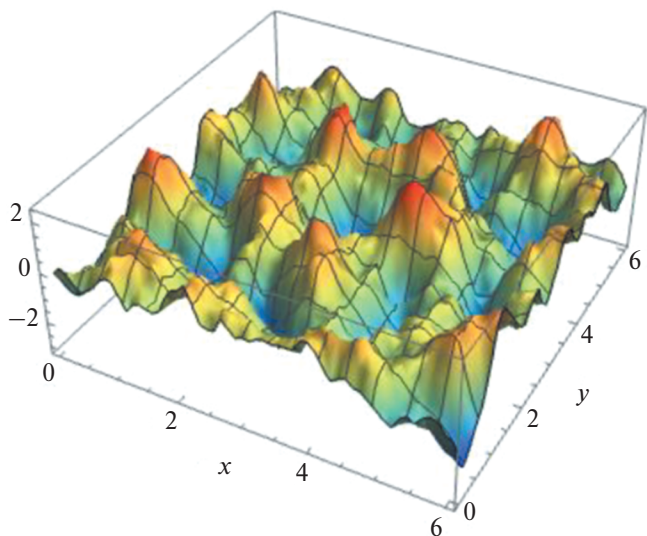


Рис. П1.7. Результаты 3D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.3) (параметры: $M = 7$; $n_{\max} = 6$; $D = 1,7$; $\gamma = 1,5$; $L = 3$; $G = 3$)

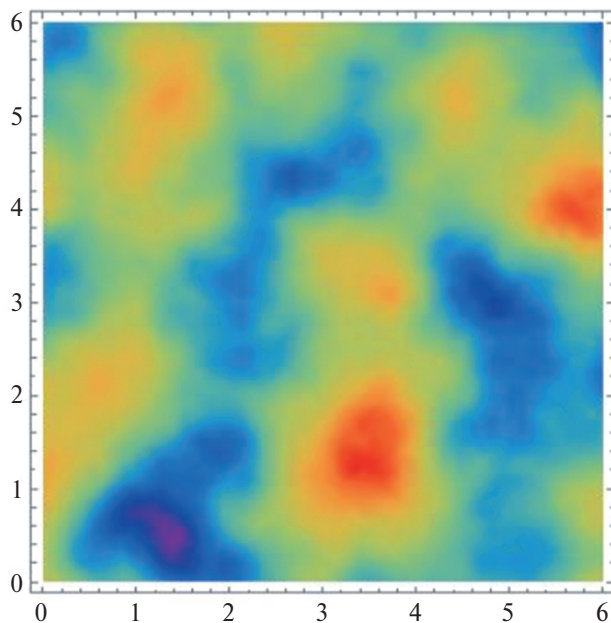
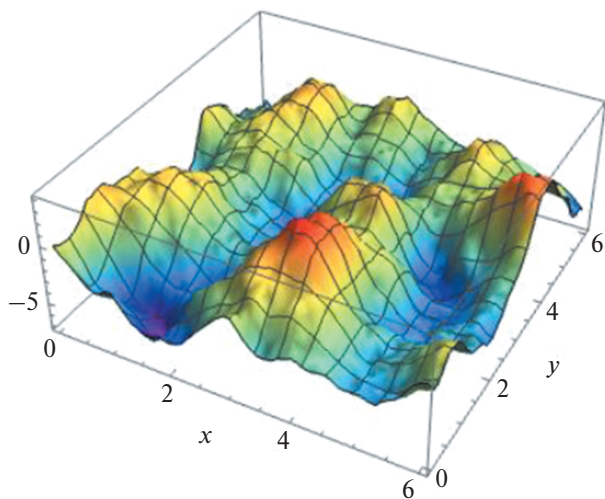


Рис. П1.8. Результаты 3D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.3) (параметры: $M = 12$; $n_{\max} = 12$; $D = 1,7$; $\gamma = 1,5$; $L = 5$; $G = 6$)

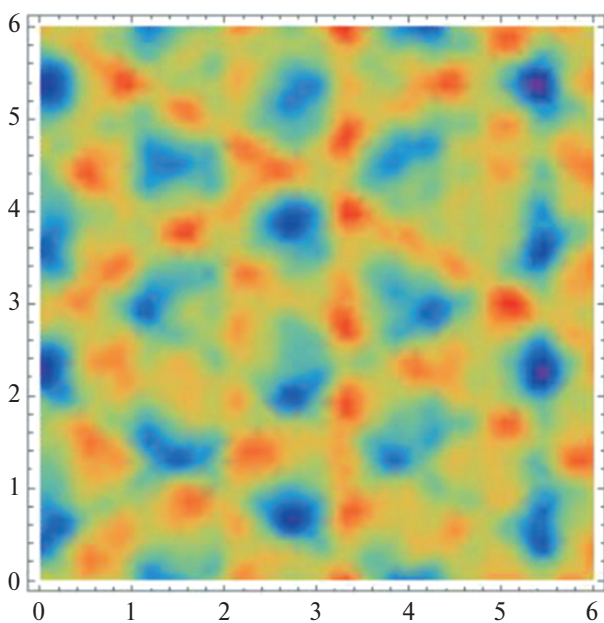
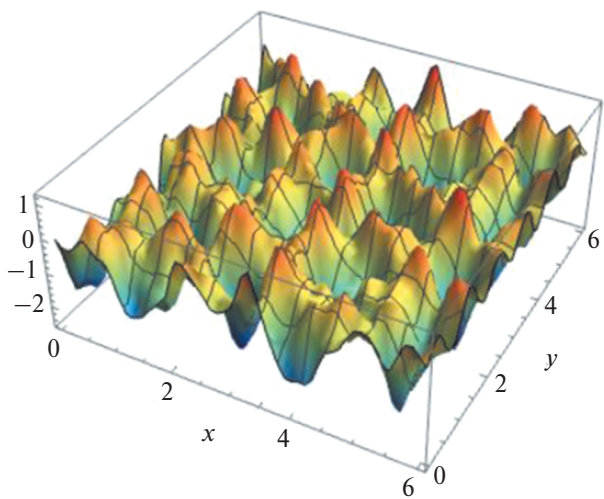


Рис. П1.9. Результаты 3D-моделирования профилей фрактальных шероховатых поверхностей с использованием формулы (П1.3) (параметры: $M = 3$; $n_{\max} = 3$; $D = 1,7$; $\gamma = 1,5$; $L = 2$; $G = 2$)

2. Соотношения для учета поверхностного тока и заряда на границе раздела смежных сред при моделировании процесса распространения электромагнитных волн в неоднородных средах

Граничные условия Максвелла не содержат никаких замыкающих соотношений для индуцированного поверхностного заряда и поверхностного тока. Использование известных условий Леонтовича – Щукина на границах раздела, например для нанообъектов, некорректно, поскольку в этих условиях предполагается, что электрофизические свойства и характеристики объекта мало меняются на расстояниях порядка длины волны. Поверхностный заряд из-за прохождения постоянного тока через границу раздела соседних сред можно определить по формуле [20]

$$\sigma = \frac{U}{RS} \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon_1}{\lambda_1} - \frac{\varepsilon_2}{\lambda_2} \right). \quad (\text{П2.1})$$

Формула (П2.1) выводится из условия непрерывности постоянного тока на границе раздела смежных сред и граничного условия (1.31) для нормальных составляющих электрического смещения. Как следует из формулы (П2.1), индуцированный электрический заряд σ определяется величиной тока, а также фактором, учитывающим свойства среды. Предполагается, что поверхностный заряд равен нулю и связан с электростатикой.

Как видно из формулы (П2.1), это утверждение справедливо при

$$\frac{\varepsilon_1}{\lambda_1} - \frac{\varepsilon_2}{\lambda_2} = 0.$$

Обычно полагают, что граница раздела смежных сред не способна нести поверхностный заряд, и его необходимо учитывать только для задач электростатики. На самом деле поверхностный заряд может возникать при наличии нормальной составляющей токопроводимости.

Переформулировка уравнений Максвелла и их сведение к волновому уравнению позволяет исключить из рассмотрения поверхностный заряд и ток. Однако в этом случае количество граничных условий становится значительно больше, так как теперь на каждой границе требуется указать девять первых производных относительно координат, а также E_x , E_y и E_z и их производные по времени,

т. е. 15 условий, в результате чего задача также становится технической нереализуемой. Выходом из положения является использование условия непрерывности полного тока на границах раздела смежных сред, а также использования схем сквозного счета. Методика расчета заключается в том, что исследуемая область, содержащая различные неоднородные (угловые, слоистые) структуры, условно помещается в «кожух», и только на нем задаются граничные условия.

3. Соотношения для обеспечения согласования на границе раздела смежных сред при моделировании процесса распространения электромагнитных волн в неоднородных средах

Для наглядности рассмотрим одномерное волновое уравнение колебаний струны:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = f(x, t), \quad (x, t) \in \mathbf{D}, \quad (\text{ПЗ.1})$$

$$u|_{t=0} = \varphi(x), \quad \left. \frac{\partial u}{\partial t} \right|_{t=0} = \psi(x), \quad 0 \leq x \leq l, \quad (\text{ПЗ.2})$$

$$u|_{x=0} = \mu_1(t), \quad u|_{x=l} = \mu_2(t), \quad t \geq 0. \quad (\text{ПЗ.3})$$

С заданными функциями $f''_{xx} \in C(\mathbf{D})$, $\varphi \in C^2(0 \leq x \leq l)$, $\psi \in C^1(0 \leq x \leq l)$ и $\mu_1 \in C^2(0 \leq x \leq \infty)$ необходимо найти функцию $u \in C^2(\mathbf{D})$, которая удовлетворяет уравнению (ПЗ.1) в области \mathbf{D} , начальным условиям (ПЗ.2) и граничным условиям первого рода (ПЗ.3). Задача (ПЗ.1–ПЗ.3) описывает процесс колебаний однородной струны длины l , натянутой на отрезке $0 \leq x \leq l$. Первое начальное условие (ПЗ.2) определяет график $u = \varphi(x)$ струны в начальный момент времени $t = 0$, а величина $\psi(x)$ из второго начального условия (ПЗ.2) является начальной скоростью струны строка в точке с координатой x .

Отметим, что при постановке задачи (ПЗ.1–ПЗ.3) необходимо наложить определенные ограничения на заданные функции φ , ψ и μ_1 . В частности, в угловых точках области должны выполняться условия согласования

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= \mu_1(0), & \varphi(l) &= \mu_2(0), \\ \mu'_1(0) &= \psi(0), & \mu'_2(0) &= \psi(l). \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.4})$$



Данные условия – необходимые условия непрерывной дифференцируемости решения $u(x, t)$ в замкнутой области \mathbf{D} . Поскольку решением является $u \in C^2(\mathbf{D})$, то, помимо условий (ПЗ.4), должны выполняться условия второго порядка

$$\begin{aligned}\mu_1''(0) - a^2\varphi''(0) &= f(0, 0), \\ \mu_2''(0) - a^2\varphi''(l) &= f(l, 0).\end{aligned}\tag{ПЗ.5}$$

Действительно, мы дважды дифференцируем условия (ПЗ.3) по t и первое условие (ПЗ.4) – дважды по x , тогда

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right|_{x=0, t=0} &= \mu_1''(0), & \left.\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right|_{x=l, t=0} &= \mu_2''(0), \\ \left.\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right|_{x=0, t=0} &= \varphi''(0), & \left.\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right|_{x=l, t=0} &= \varphi''(0).\end{aligned}\tag{ПЗ.6}$$

Подставляя значения производных в соответствующих точках в уравнение (ПЗ.1), получаем требуемые условия (ПЗ.5).

В будущем нас будут интересовать волны, генерируемые источниками, совершающими модулированные колебания:

$$A \cos \omega t \pm \frac{mA}{2} \cos \omega_1 t \pm \frac{mA}{2} \cos \omega_2 t,\tag{ПЗ.7}$$

где $\omega_1 = \omega + \Omega$ и $\omega_2 = \omega - \Omega$.

Уравнение (ПЗ.7) легко преобразуется:

$$S = A[1 \pm m \cos(\Omega t - Kx)] \cos(\omega t - Kx)\tag{ПЗ.8}$$

или

$$S = A[1 \pm m \cos(\Omega t - Kx)] \sin(\omega t - Kx),\tag{ПЗ.9}$$

где $K = 0,5(k_1 - k_2)$; $K' = 0,5(k_1 + k_2)$; $\Omega \ll \omega$; Ω – частота; k_1 и k_2 – номера волн.

Фактически, волна, генерируемая нашим модулированным источником, не отличается от суперпозиции трех волн, которые были бы созданы тремя независимыми источниками. Представим себе, что волны вида (ПЗ.8) и (ПЗ.9), сформированные с помощью специальных «камертонов», т. е. технических средств, начинают распространяться в сплошной среде. В этом случае из-за взаимодействия

«прямой» волны вида (ПЗ.8) и (ПЗ.9) с обратной волной спектральная линия уширяется, что объясняется многими эффектами: спин-спиновым взаимодействием, поглощением сигнала средой, обменным взаимодействием, столкновительным уширением, эффектом Доплера и т. д. Как известно, общим решением волнового уравнения (ПЗ.1) является решение Даламбера: сумма прямой и обратной волн; при этом обратная волна имеет уширение $\pm 2\Delta$. В результате для электромагнитной волны получаем

$$\begin{aligned}
 E_x(t) &= A[1 + m \cos \Omega t] \times \\
 &\times [2 \sin \omega t - \sin(\omega - 2\Delta)t - \sin(\omega + 2\Delta)t] = \\
 &= 4A[1 \pm m \cos \Omega t] \sin^2 \Delta t \sin \omega t, \quad (\text{ПЗ.10})
 \end{aligned}$$

где частота ω соответствует волне, движущейся вправо, а частота $\omega \pm 2\Delta$ – волне, движущейся влево. Аналогичное выражение можно получить и для $E_y(t)$:

$$\begin{aligned}
 E_y(t) &= A[1 \pm m \cos \Omega t] \times \\
 &\times [2 \cos \omega t - \cos(\omega - 2\Delta)t - \cos(\omega + 2\Delta)t] = \\
 &= 4A[1 \pm m \cos \Omega t] \sin 2\Delta t \cos \omega t. \quad (\text{ПЗ.11})
 \end{aligned}$$

При выводе (ПЗ.10) и (ПЗ.11) мы использовали известные формулы тригонометрии:

$$\begin{aligned}
 \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma &= \frac{1}{4} [\sin(\alpha + \beta - \gamma) + \sin(\beta + \gamma - \alpha) + \\
 &+ \sin(\gamma + \alpha - \beta) - \sin(\alpha + \beta + \gamma)], \\
 \sin \alpha \sin \beta \cos \gamma &= \frac{1}{4} [-\cos(\alpha + \beta - \gamma) + \cos(\beta + \gamma - \alpha) + \\
 &+ \cos(\gamma + \alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta + \gamma)]
 \end{aligned}$$

при условии, что $\alpha = \beta$.

Уширение спектральных линий связано со взаимодействием излучающего атома с окружающими частицами: другими атомами и молекулами, ионами и электронами. Следовательно, функции вида (ПЗ.10) и (ПЗ.11) непрерывно заполняют полосу частот $\omega - 2\Delta \leq \omega \leq \omega + 2\Delta$. Кроме того, требуется некоторое время для установления сигнала (переходный процесс). Наконец, для компонентов E_x и E_y имеем



$$E_x(0, t) = A \left[\int_{\omega-2\Delta}^{\omega+2\Delta} \left(1 - \frac{2}{e^{\lambda \sin^2 \varphi t} + e^{-\lambda \sin^2 \varphi t}} \right) \sin^2 \varphi t d\varphi \right] \times \quad (\text{П3.12})$$

$$\times \frac{(1 - m \cos \sigma t) \sin \omega t}{4\Delta},$$

$$E_y(0, t) = A \left[\int_{\omega-2\Delta}^{\omega+2\Delta} \left(1 - \frac{2}{e^{\lambda \sin^2 \varphi t} + e^{-\lambda \sin^2 \varphi t}} \right) \sin^2 \varphi t d\varphi \right] \times \quad (\text{П3.13})$$

$$\times \frac{(1 - m \cos \sigma t) \cos \omega t}{4\Delta}.$$

Легко проверить, что $E_x(0, t)$ и $E_z(0, t)$ удовлетворяют необходимым условиям согласования, так как $E_x(0, t) = 0$, $E'_x(0, t) = 0$, $E_z(0, t) = 0$ и $E'_z(0, t) = 0$, когда импульс распространяется в среду с нулевыми начальными условиями. Группа волн представляет собой разновидность колебательного контура с распределенными параметрами, в котором вынужденные колебания устанавливаются не сразу, а только через определенное время после включения внешней ЭДС.

В начальный момент времени, когда $t \rightarrow 0$, выражение в скобках в подынтегральных выражениях (П3.12), (П3.13) в точности соответствует функции установления в колебательном контуре под действием внешней синусоидальной электродвижущей силы.

4. Метод контактной кондуктометрии с учетом влияния поляризации электродов*

В процессе измерения удельной электропроводности материалов с использованием известных в настоящее время методов на поверхностях и вблизи измерительных электродов формируются объемные заряды и потенциальные барьеры, что влияет на точность измерения. При протекании тока концентрация ионов в слое объемного заряда изменяется динамически. Это связано с диффузией, восстановлением и окислением ионов на поверхностях электродов и последующим установлением термодинамического равновесия между ионами и электродами.

* Данное приложение написано совместно с К. В. Доброго и М. А. Чумаченко.

В связи с вышеизложенным актуальной представляется разработка нового метода измерения удельной электропроводности материалов, в котором будут учтены указанные особенности.

Разработанный метод контактной кондуктометрии характеризуется следующими свойствами:

– учтена зависимость удельной электропроводности материала от постоянного напряжения, прилагаемого в ходе измерений величины указанного параметра;

– время приложения постоянного напряжения в значительной степени превышает время установления стационарного режима, но намного меньше времени, по истечении которого процессы электролиза и электрохимического отложения веществ начинают оказывать существенное влияние на процесс измерений.

Разработанный метод выполняется в несколько этапов.

Шаг 1. Проведение серии измерений сопротивления материала.

Каждое измерение в рамках шага 1 должно проводиться при определенной величине приложенного напряжения. Первое измерение серии должно проводиться при минимальном значении приложенного напряжения. Каждому последующему измерению серии должно предшествовать увеличение значения приложенного напряжения и зеркальное инвертирование импульсов тока в целях минимизации эффектов изменения объемного заряда и накопления продуктов электрохимических реакций.

В целях минимизации влияния эффекта транспорта ионов и поляризационных эффектов на результаты измерений сопротивления материала продолжительность их проведения должна быть минимизирована.

На рис. П4.1 представлена временная диаграмма, соответствующая процессу изменения значения прилагаемого напряжения в ходе выполнения серии измерений в рамках шага 1.

Шаг 2. Аппроксимация результатов измерений, проведенных в рамках шага 1, с помощью аппроксиманты Паде низкого порядка и определение значения порогового напряжения поляризации U_0 .

Шаг 3. Экстраполяция результатов измерений и получение величины сопротивления материала с помощью следующей математической модели:

$$R_0 = \frac{R(U)^2}{R(U) - U(dR/dU)} \Big|_{U \rightarrow U_0} .$$

Экстраполяция результатов измерений проводится по отношению к значению порогового напряжения на ячейке в связи с тем, что продолжительность проведения измерений значений сопротивления была минимизирована.

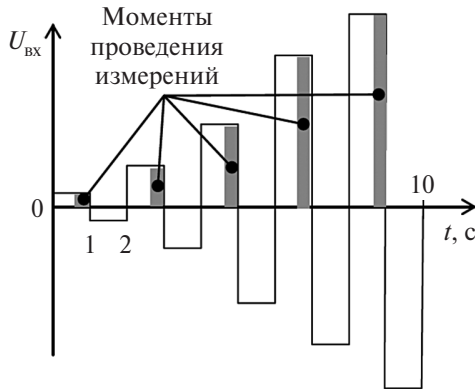


Рис. П4.1. Временная диаграмма, соответствующая процессу изменения значения прилагаемого напряжения в ходе выполнения серии измерений в рамках шага 1

Данная математическая модель была получена на основе следующих выражений:

$$R = R(U),$$

$$R_0 = \left. \frac{dU}{dI} \right|_{U \rightarrow U_0},$$

$$dI = d\left(\frac{U}{R(U)}\right) = \frac{R(U)dU - U(dR/dU)dU}{R(U)^2}.$$

Если аппроксиманта имеет вид $R = aU/(1 + bU)$, то $R_0 = a/b$.

Шаг 4. Расчет удельной электропроводности на основе результатов вычислений, проведенных в рамках шага 3.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Эванс Д. Ф., Матесич М. А. Методы измерения в электрохимии : в 2 т. М. : Мир, 1977. Т. 2. 475 с.
2. Гринчик Н. Н., Лазук В. И. Солитоподобный импульсный сигнал в среде с сильными разрывами электромагнитного поля. Ч. II : Численное моделирование // Тепло- и массоперенос – 2016 : сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси ; редкол.: О. Г. Позняков (гл. ред.) [и др.]. Минск : Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2017. С. 189–196.
3. Блохинцев Д. И. Квантовая механика. Лекции по избранным вопросам. М. : ЛЕНАНД, 2015. 120 с.
4. Modeling the Interaction of Solit-Like Pulse Signals with Electromagnetic Shields in the Form of Heterogeneous Media / М. А. Aliseyko [et al.] // Edelweiss Chemical Science J. 2020. Vol. 3, iss. 1. P. 1–5.
5. Болотовский Б. М., Столяров С. Н. Современное состояние электродинамики движущихся сред (безграничные среды) // Успехи физ. наук. 1974. Т. 18, вып. 4. С. 569–608.
6. Baghdady E. J., Ely O. P. Effects of exhaust plasmas upon signal transmission to and from rocket-powered vehicles // Proceedings of the IEEE. 1966. Vol. 54, iss. 9. P. 1134–1146.
7. Меерович Э. А., Меерович Б. Э. Методы релятивистской электродинамики в электротехнике и электрофизике. М. : Энергоатомиздат, 1987. 230 с.
8. Франкфурт У. И., Френк Б. Э. Оптика движущихся тел. М. : Наука, 1987. 232 с.
9. Тамм И. Е. Fundamentals of the theory of electricity. М. : Mir, 1979. 674 p.
10. Седов Л. И. Механика сплошной среды : учебник : в 2 т. М. : Наука, 1983. Т. 1. 528 с.
11. Non-Monochromatic Electromagnetic Radiation of Inhomogeneous Media / N. N. Grinchik [et al.] // J. of Electromagnetic Analysis and Applications. 2018. Vol. 10, iss. 2. P. 13–33.
12. Блохинцев Д. И. Акустика неоднородно движущейся среды. М. : Наука, 1981. 206 с.
13. Гринчик Н. Н. Моделирование электрофизических и теплофизических процессов в слоистых средах. М. : Беларус. наука, 2008. 252 с.
14. Laue M. Zur Minkowskischen Elektrodynamik der bewegten Körper // Zeitschrift für Physik. 1950. Bd. 128, № 3. S. 387–394.
15. Эйнштейн А. Собрание трудов : в 4 т. М. : Наука, 1965–1967. Т. 1. 1965. 700 с.
16. Grinchik N. N. Electrodynamics of Inhomogeneous (Laminated, Angular) Structures // J. of Electromagnetic Analysis and Applications. 2014. Vol 6, iss. 5. P. 57–105.

17. Korn G., Korn T. Mathematical handbook for scientists and engineers: definitions, theorems, and formulas for reference and review. London : McGraw-Hill, 1961. 943 p.

18. Sommerfeld A. Zur relativitätstheorie // Annalen der Physik. 1910. Bd. 32. S. 749–776.

19. Grinchik N. N., Voiprav O. V. High-frequency electrodynamics of slow moving media taking into account the specular reflection // Advanced Electromagnetics. 2021. Vol. 10, iss. 1. P. 6–14.

20. Фейнман Р. Ф., Лейтон Р., Сэндс М. М. Фейнмановские лекции по физике : пер. с англ. / М. : Мир, 1977. Вып. 5 : Электричество и магнетизм. 300 с.

21. Гиббс Д. В. Термодинамика. Статистическая механика. М. : Наука, 1982. 584 с.

22. Гельфер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. М. : Наука, 1975. 272 с.

23. Хайтун С. Д. К истории парадокса Гиббса // Вопр. истории естествознания и техники. 1976. Вып. 3 (52). С. 52–56.

24. Нейман Дж. Математические основы квантовой механики. М. : Наука, 1964. 367 с.

25. Варшавский Ю. С., Шейнин А. Б. Гиббс о «парадоксе Гиббса» // Вопр. истории естествознания и техники. 1983. № 1. С. 68–75.

26. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М. : Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. 699 с.

27. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М. : Мир, 1977. 463 с.

28. Голант В. Е., Жилинский А. П., Сахаров И. Е. Основы физики плазмы. М. : Атомиздат, 1977. 384 с.

29. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Теоретическая физика : учеб. пособие : в 10 т. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Наука, 1978–1989. Т. 8 : Электродинамика сплошных сред. 1982. 624 с.

30. Левич В. Г., Вдовин Ю. А., Мямлин В. А. Курс теоретической физики : в 2 т. / 2-е изд., перераб. М. : Наука, 1969. Т. 1 : Теория электромагнитного поля. Теория относительности. Статистическая физика. Электромагнитные процессы в веществе. 910 с.

31. Measurement of electrical resistance of liquid electrolytes and materials containing them / K. V. Dobrego [et al.] // J. of Electromagnetic Analysis and Applications. 2020. Vol. 12, iss. 2. P. 7–14.

32. Grinchik N. N. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах. – Минск : ИТМО, 1991. – 251 с.

33. Grinchik N. N. Диффузионно-электрические явления в электролитах // Инженер.-физ. журн. 1993. Т. 64, № 5. С. 610–618.

34. Grinchik N. N., Мучинский А. М., Цурко В. А. Моделирование электрических явлений в распределенных системах // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 1997. № 2. С. 66–70.



35. Numerical simulation of diffusional-electrical phenomena / N. N. Grinchik [et al.]. Minsk : [s. n.], 1997. 10 p. (Preprint / Acad. of Sciences of Belarus, Inst. of Mathematics ; № 12 (535)).

36. Моделирование нестационарных диффузионно-электрических явлений в электролитах / Н. Н. Гринчик [и др.] // Инженер.-физ. журн. 1998. Т. 71, № 4. С. 704–709.

37. Метод конечных разностей для моделирования диффузионно-электрических явлений / Н. Н. Гринчик [и др.] // Мат. моделирование. 1998. Т. 10, № 8. С. 54–66.

38. *Гринчик Н. Н., Цурко В. А.* К проблеме моделирования нестационарных электрических полей в слоистых средах. Минск, 2000. (Препринт / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т математики ; № 3(557)).

39. Нестационарная модель тепломассопереноса в электрохимических системах / В. Г. Анисимович [и др.] // Инженер.-физ. журн. 2000. Т. 73, № 2. С. 561–566.

40. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики : учеб. пособие. 2-е изд., испр. М. : Наука, 1983. 687 с.

41. *Ишлинский А. Ю.* Продольные колебания стержня при наличии линейного закона последствия и релаксации // Журн. прикладной мат. и механики. 1940. Т. IV, вып. 1. С. 79–92.

42. *Grinchik N. N., Grinchik Yu. N.* Fundamental Problems of the Electrodynamics of Heterogeneous Media // Physics Research International. 2012. Vol. 2012. Art. 185647. С. 45–62.

43. Берклеевский курс физики : в 5 т. : пер. с англ. 3-е изд., испр. М. : Наука, 1983–1986. Т. 2 : Электричество и магнетизм / Э. Парселл ; под ред. А. И. Шальникова, А. О. Вайсенберга. 1983. 415 с.

44. Regularities of Nanofocusing of the Electromagnetic Field of a Fractal Rough Surface / N. N. Grinchik [et al.] // J. of Electromagnetic Analysis and Applications. 2019. Vol. 11, iss. 8. P. 117–133.

45. *Калашиников С. Г.* Электричество. М. : Наука, 1985. 576 с.

46. Взаимодействие тепловых и электрических явлений в поляризованных средах / Н. Н. Гринчик [и др.] // Мат. моделирование. 2000. Т. 12, № 11. С. 67–76.

47. *Антропов Л. Н.* Теоретическая электрохимия. М. : Высш. шк., 1989. 519 с.

48. *Костин Н. А., Лабяк О. В.* Математическое моделирование процессов импульсного электроосаждения сплавов // Электрохимия. 1995. Т. 31, № 5. С. 510–516.

49. *Дикусар А. М., Энгельгардт Г. Р., Молин А. Н.* Термокинетические явления при высокочастотных процессах. Кишнев : ШТИНЦА, 1989. 141 с.

50. Метод определения концентрации электролита : пат. 2064671 РФ / М. Ю. Серегин, С. В. Мищенко, Б. И. Герасимов, Е. И. Глинкин, В. В. Ермаков ; дата публ.: 27.07.1996.

51. Способ определения концентрации электролита и устройство для его осуществления : пат. 2011983 РФ / Ю. В. Катин, С. В. Мищенко, Б. И. Герасимов, Е. И. Глинкин, С. В. Петров, М. Ю. Серегин ; дата публ.: 30.04.1994.

52. Способ определения концентрации электролита и устройство для его осуществления : пат. 2105295 РФ / Д. В. Букреев, М. Е. Власов, Б. И. Герасимов, Е. И. Глинкин, М. Ю. Серегин ; дата публ.: 20.02.1998.

53. Способ определения электропроводности и устройство для его осуществления : пат. 2132550 РФ / Д. В. Букреев, Е. И. Глинкин, С. В. Мищенко, А. Ю. Ромашин ; дата публ.: 27.06.1999.

54. Устройство для измерения электропроводности жидкости : пат. 2027174 РФ / В. М. Прусак ; дата публ.: 20.01.1995.

55. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. 3-е изд., перераб. и доп. Долгопрудный : Изд. Дом «Интеллект», 2009. 734 с.

56. *Вальтер А.* Диэлектрические потери // Физический словарь / редкол.: П. Н. Беликов (гл. ред.) [и др.]. М. : Глав. ред. техн. энцикл. и слов. ОНТИ, 1935. С. 25–26.



СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ.....	4
1.1. Согласованная физико-математическая модель распространения электромагнитных волн в неоднородных средах с учетом переходных процессов, дисперсии, уширения спектральных линий.....	4
1.2. Алгоритмы моделирования электромагнитных экранов в виде неоднородных сред	13
1.3. Моделирование процессов взаимодействия электромагнитного излучения с экранами в виде неоднородных сред	15
1.4. Экспериментальное исследование характеристик отражения и передачи электромагнитного излучения экранов в виде неоднородных сред	21
1.5. Высокочастотная электродинамика медленно движущихся ограниченных сред с учетом дополнительного зеркального отражения.....	25
Глава 2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ.....	40
2.1. Парадокс Гиббса и различность катионов и анионов при макроскопическом описании растворов в электролите.....	40
2.2. Полный ток в проводнике второго рода с учетом влияния нестационарных потоков тепла и массы	48
2.3. Система уравнений для описания электрохимических и электродинамических процессов в проводниках второго рода	52
2.4. Диссипация энергии в электрохимических системах	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	79
ПРИЛОЖЕНИЯ	80
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ	95

Научное издание

Гринчик Николай Николаевич
Бойправ Ольга Владимировна

**ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ**

Ответственный за выпуск *Т. С. Петроченко*
Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *В. П. Явуз*
Компьютерная верстка *О. Ю. Шантарович*
Корректор *И. В. Сазонова*

Подписано в печать 21.03.2022. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 5,81. Уч.-изд. л. 4,60.
Тираж 30 экз. Заказ 106.

Белорусский государственный университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.