

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Ионная электропроводность и комплексообразование в жидкých диэлектриках

А.И. Жакин

*Дан обзор электронной и ионной электропроводности в неполярных жидкых диэлектриках. Изложены результаты теоретических исследований процессов ионного комплексообразования (ионных пар, тройников, диполь-дипольных цепочек и ионно-дипольных кластеров) в жидкых диэлектриках при наличии внешнего высоковольтного поля и обсуждается связь между процессом комплексообразования и ионной электропроводностью. Приведены результаты экспериментальных исследований, подтверждающие возможность комплексообразования, в сравнении с теоретическими расчетами. Дано уточнение теории Онзагера о влиянии внешнего высоковольтного поля на диссоциацию ионных пар с учетом конечности размеров ионов.*

PACS numbers: 51.50.+v, 66.10.Ed, 82.30.Fi

### Содержание

1. Введение (51).
2. Жидкие диэлектрики: общая характеристика (52).
  - 2.1. Подвижность электронов в неупорядоченных конденсированных средах.
  - 2.2. Теоретические основы ионной электропроводности в жидкых диэлектриках.
  - 2.3. Экспериментальные исследования электропроводности в растворах жидкых диэлектриков.
3. Кинетика комплексообразования в жидкых диэлектриках (63).
  - 3.1. Кинетика диссоциации ионных пар.
  - 3.2. Скорость рекомбинации двух ионов.
  - 3.3. Скорость рекомбинации иона и диполя.
  - 3.4. Скорость диссоциации ионного тройника на ионную пару и моноион.
  - 3.5. Кинетика четырехзарядных ионных комплексов.
  - 3.6. Кинетика ионно-дипольных кластеров.
4. Заключение (66).

Список литературы (67).

### 1. Введение

Жидкие диэлектрики (ЖД) представляют собой обширный класс жидкостей, обладающих настолько различными физико-химическими свойствами, что невозможно в приемлемой форме дать их общую исчерпывающую характеристику. Здесь мы остановимся на классе неполярных и слабо полярных жидкостей, которые обладают высокой химической стойкостью, высокими пробив-

ными напряжениями и с физической точки зрения близки к простым жидкостям.

Традиционно жидкости изучаются химическими и физическими методами, что является источником различных терминологий и методов исследований. В химической литературе жидкые диэлектрики называют слабыми электролитами, а рекомбинационные и диссоциационные процессы — химическими реакциями. В физической литературе высокоомные жидкости изучаются главным образом с точки зрения их прочности к электрическому пробою, т.е. изучаются предпробойные и пробойные явления. Оба подхода имеют целью описать закономерности электропроводности жидких диэлектриков и их электрических свойств в широком диапазоне напряженности электрических полей.

В физической литературе принято выделять области низких (до  $\sim 1$  кВ  $\text{см}^{-1}$ ), средних (1–40 кВ  $\text{см}^{-1}$ ) и высоких ( $> 40$  кВ  $\text{см}^{-1}$ ) полей [1–3]. В низковольтной области вольт-амперная характеристика (ВАХ) всегда линейная, что объясняют неполной диссоциацией растворенных солей — так называемых ионных пар  $A^+B^-$  — и равновесным характером обратимой реакции диссоциация ионных пар — рекомбинация свободных ионов. Подобная ситуация абсолютно идентична низковольтной проводимости в слабо ионизированных газах [4]. Однако на этом аналогия заканчивается. Если в газах в средних полях ВАХ имеет плато, то в ЖД после линейного участка следует квадратичный, который в сильных полях переходит в экспоненциальный [2, 3]. Подобная закономерность не всегда выполняется, но всегда после линейного участка ВАХ жидкые диэлектрики имеют нелинейный, а насыщения тока не наблюдается. Здесь надо отметить исторический курьез, когда Никурадзе [5] легкомысленно предсказал наличие плато и в жидкых диэлектриках, чем спровоцировал Фелиси много лет спустя назвать физику Никурадзе "надуман-

**А.И. Жакин.** Курский государственный технический университет, 305040 Курск, ул. 50 лет Октября 94, Российская Федерация  
Тел. (0712) 56-05-90. Факс (0712) 56-18-85  
E-mail: zhakin@mail.ru

Статья поступила 12 ноября 2001 г.  
после доработки 30 мая 2002 г.

ной" [6]. Одновременно с нелинейностью ВАХ в жидкых диэлектриках начинают развиваться интенсивные течения, изучение которых породило новое физическое направление — электрогидродинамику (ЭГД), основоположником которой в нашей стране принято считать Г.А. Остроумова [7]. В силу большого прикладного значения ЭГД для интенсификации теплообмена было выполнено много работ инженерного плана [8], однако вплоть до настоящего времени объяснение ЭГД-течений и нелинейной электропроводности жидких диэлектриков носит дискуссионный характер. Это обстоятельство обусловлено тем, что в средних и сильных полях генерация зарядов осуществляется одновременно многими механизмами: диссоциационным распадом ионных пар и ионных комплексов, контактной генерацией на границе жидкость — электрод, включающей холодную эмиссию, электрохимические окислительно-восстановительные реакции и т.д.

В данной работе мы концентрируем внимание на изучении объемных диссоциационно-рекомбинационных процессов. Дело в том, что для интенсификации ЭГД-течений в жидкость добавляют ионизирующие добавки, обладающие электроакцепторными или донорными свойствами, типа йода, бутилового спирта и др. Подобные растворы представляют ионно-дипольную смесь в неполярной среде. Поэтому важно не только знать структуру переносчиков зарядов (моноионов, ионных тройников и т.д.), но и дать критерии перехода ионной электропроводности в кластерную.

На наш взгляд, этот вопрос исследован недостаточно, а порой игнорируется совсем. Например, часто в расчетах принимают только модель моноионов [3, 7, 8]. Существуют и одиозные подходы, в которых определяющая роль отводится кластерным ионам. Таким образом, возникла насущная проблема теоретического осмысливания ионного комплексообразования и экспериментальной проверки теоретических выводов. Следует отметить, что характер этих процессов существенно зависит от напряженности прикладываемого внешнего поля. В данной работе мы даем анализ этих процессов в ионно-дипольных растворах в низковольтной области без учета электродных процессов.

## 2. Жидкие диэлектрики: общая характеристика

Выделение двух классов жидких диэлектриков (полярные и неполярные) весьма условно и в настоящее время принято считать, что признак поляризуемости может быть определяющим фактором только в пределах конкретного класса жидкостей, например в спиртах или ароматических галогеноводородах (бромбензоле, йодбензоле, хлорбензоле) [9]. В этом отношении характерен диоксан  $C_4H_8O_2$ . С одной стороны, он обладает всеми признаками неполярного диэлектрика (электронной поляризуемостью и высоким удельным сопротивлением), с другой, как и большинство полярных жидкостей, является хорошим нейтральным растворителем благодаря специфической химической активности его молекулы, содержащей два активных симметрично расположенных атома кислорода.

В настоящее время в значительной мере исследованы электронные процессы (подвижность, электронный захват, фотоионизация и др.) в аморфных системах, начиная

с простых жидкостей и кончая аморфными стеклами [10]. Здесь рассматриваются процессы ионной проводимости, поэтому весьма кратко остановимся на обзоре электронных процессов. Изложенные результаты позволяют дать критерии, при которых имеет место электронная или ионная проводимость.

### 2.1. Подвижность электронов

#### в неупорядоченных конденсированных средах

Принято считать, что электроны в аморфных средах могут быть в трех состояниях: 1) квазиводородные, или делокализованные, 2) слабосвязанные, или континуально связанные, 3) в виде баблонов.

В квазиводородных, или делокализованных, состояниях электроны обладают максимальной подвижностью, которая контролируется только процессом рассеяния на атомах неоднородной системы. Подобная подвижность наблюдается в жидком гелии  ${}^4He$  при низких давлениях (рис. 1). Теоретическая зависимость подвижности делокализованных электронов от температуры жидкости  $T$ , плотности частиц жидкости  $n$  и сечения рассеяния электронов на атомах гелия  $\sigma$  была выведена Левиным и Сандерсоном [11, 12]:

$$\mu = \frac{2}{3} \left( \frac{2}{\pi m_e k_B T} \right)^{1/2} \frac{e}{n\sigma}, \quad (1)$$

где  $m_e$ ,  $e$  — масса и заряд электрона;  $k_B$  — константа Больцмана.

С ростом давления подвижность электронов резко падает (на 4–5 порядков!), что объясняется переходом электронов вначале в континуально связанные состояния, называемые андерсоновской локализацией, а затем в специфическое образование — баблоны (пузыри) — специфические полости, наполненные электронами, типичный радиус которых  $R$  составляет  $\sim 12 \text{ \AA}$  [13, 14].

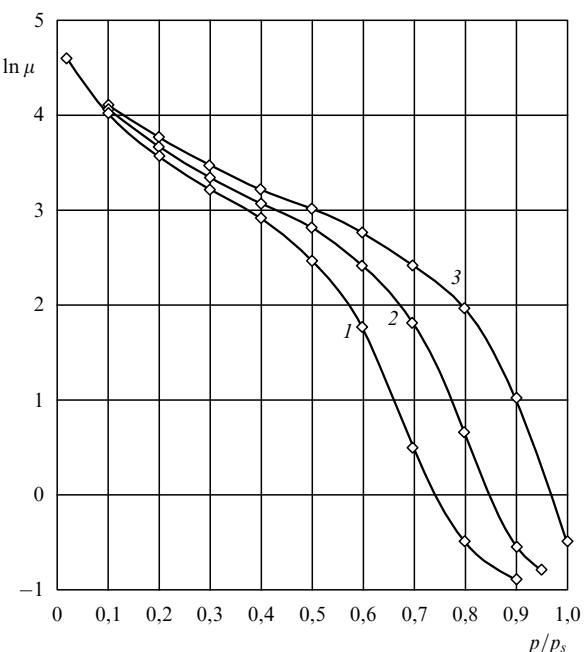


Рис. 1. Подвижность электронов в  ${}^4He$  при различных температурах и различных давлениях ( $p_s$  — давление насыщения, единица измерения  $\mu = \text{см}^2 (\text{В с})^{-1}$ ) [11]: 1 —  $T = 4,10 \text{ K}$ , 2 —  $T = 3,9 \text{ K}$ , 3 —  $T = 3,65 \text{ K}$ .

В полигидродинамическом приближении подвижность баблонов определяется как [15]

$$\mu = \frac{e}{6\pi\eta R} \left[ 1 + \frac{9\pi\eta}{4nR(2\pi m_a k_B T)^{1/2}} \right], \quad (2)$$

где  $m_a$  — масса атома гелия,  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости.

Следует отметить, что формулы (1), (2) получены на основе простейших моделей. Существуют более точные методы с использованием квантовомеханических расчетов энергетических состояний квазисвободных электронов и кинетического уравнения Больцмана (см. [16, 17] и обзор [10]). Эти расчеты приводят к соотношениям вида (1), (2), но более точно учитывают свойства жидкости посредством модельных потенциалов парного взаимодействия и двухчастичной корреляционной функции. Тем не менее формулы (1), (2) дают результаты, достаточно близкие к экспериментальным (по крайней мере, для  ${}^4\text{He}$ , см. рис. 1), поэтому их можно использовать для оценочных расчетов.

Подобное падение подвижности электронов было отмечено и в газах: водороде при температурах 30–31,7 К [18] и гелии  ${}^4\text{He}$  [19], однако в дальнейшем было показано, что это падение обусловлено захватом электронов молекулярным кислородом с последующим образованием отрицательных ионов  $\text{O}_2^-$  (см. [10], с. 338).

Что касается состояния квазисвободных электронов в других ожидаемых инертных газах (аргоне, криптоне и ксеноне), то теоретически [20] и экспериментально [21] было доказано, что квазисвободные состояния энергетически более выгодны, чем баблонные. Причем этот вывод справедлив и для неполярных жидкостей, в частности для углеводородов [20], у которых работа выхода электрона отрицательная.

Подвижность электронов в неполярных углеводородах характеризуется следующими закономерностями [10] (табл. 1).

1. Подвижность электронов чрезвычайно чувствительна к структуре молекулы углеводородов. Например, в н-пентане  $\mu = 0,07 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ , тогда как подвижность в неопентане на три порядка выше:  $\mu = 70 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ . Общая тенденция такова: чем компакт-

нее и симметричнее молекула, тем больше подвижность электронов.

2. В большинстве изученных углеводородов подвижность подчиняется закону Аррениуса:

$$\mu = \mu_0 \exp \left( -\frac{E_A}{k_B T} \right), \quad (3)$$

где энергия активации  $E_A$  определяется коллективным дисперсионным взаимодействием электрона с окружающими молекулами и изменяется в пределах от  $E_A = 0$  (например, в метане [22] и неопентане [23, 24]) до  $E_A = 0,2 \text{ эВ}$ . Значение  $\mu_0$  имеет порядок  $100 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ .

3. Значения напряженностей полей  $E_*$ , при которых подвижность электронов становится зависящей от поля, чрезвычайно велики и составляют, например,  $80 \text{ кВ см}^{-1}$  в этане и  $140 \text{ кВ см}^{-1}$  в неопентане [25]. В случае  $E_A = 0$  полевая зависимость подвижности такая же, как и в инертных газах [22, 23].

4. В бинарных смесях углеводородов подвижность подчиняется закону Аррениуса (3), в котором энергия активации определяется законом идеальных растворов

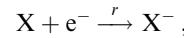
$$E_A = x_1 E_{A1} + x_2 E_{A2},$$

где  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента и  $E_{Ai}$  — энергия активации электрона в чистой  $i$ -й жидкости. Этот результат свидетельствует о том, что энергия активации электрона определяется коллективным взаимодействием электрона с окружающими молекулами.

5. Небольшой дипольный момент молекул жидкости ( $\leq 0,3D$ ) слабо влияет на подвижность электронов [23].

6. Подвижность и работа выхода электрона связаны следующей закономерностью: с уменьшением работы выхода подвижность электрона возрастает [26–28].

7. Захват электронов примесными электроотрицательными молекулами, такими как  $\text{CCl}_4$  [29–31, 32],  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  [32], осуществляется по схеме



где  $\text{X}$  — электроноакцептор,  $\text{e}^-$  — электрон,  $r$  — скорость парной рекомбинации, которая лимитируется процессом

**Таблица 1.** Подвижность  $\mu$ , энергия активации  $E_A$ , критическая напряженность  $E_*$  нелинейной зависимости подвижности от поля и работа выхода для неполярных углеводородов при различных температурах

Жидкость	$\mu_0, \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$	$E_A, \text{ ккал М}^{-1}$	$T, \text{ К}$	$\mu, \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$	$E_*, \text{ кВ см}^{-1}$	Работа выхода, эВ
Метан	—	~ 0	111	400	1,5	0
Этан	170	2,1	200	0,8	80	—
Пропан	210	2,6	208	0,4	—	—
Бутан	—	—	296	0,4	50	—
н-Пентан	—	—	300	0,075	—	—
н-Гексан	67	4,06	296	0,09	80	0
Неопентан	—	—	296	67	5	-0,43
Цикlopентан	—	3,5	296	1,1	62	0,17
Циклогексан	288,10	3,979	306	0,45	—	—
Толуол	10,17	2,95	304	0,54	3	-0,22
Бензол	10,17	2,95	300	0,6	3	-0,14
${}^3\text{He}$	—	—	2,25	0,0406	—	0,9
${}^4\text{He}$	—	—	4,2	0,0216	—	1,05
Ne	—	—	22	0,0016	—	0,5
Ar	—	—	82	475	—	-0,33
Kr	—	—	117	1800	—	-0,78
Xe	—	—	163	2200	—	-0,63
$\text{H}_2, \text{D}_2$	—	—	21	0,02, 0,01	—	-1,0

сближения электрона с молекулой X и описывается формулой Ланжеvена

$$r = \frac{e\mu_e}{\epsilon}.$$

Результаты измерений подвижности электронов и скорости рекомбинации для различных электроноакцепторов и растворителей по данным работ [29–32] представлены в табл. 2. Из них следует, что при типичных для технических жидкостей концентрациях примесных молекул  $n_0 \sim 10^{-7}$  М (здесь и далее M обозначает моль) характерное время рекомбинации  $\tau_e \simeq (rn_0)^{-1} \simeq 10^{-4}$  с. Поэтому при отсутствии внешних источников электронов они быстро рекомбинируют с примесными электроотрицательными молекулами, и заряды в технических жидкостях существуют только в форме ионов. Критерий перехода электронной проводимости в ионную можно записать в виде

$$\tau_e \simeq (rn_0)^{-1} \ll t_0,$$

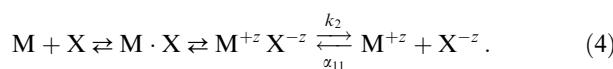
где  $t_0$  — характерное время задачи (пролетное время движения электрона, время релаксации заряда и т.п.).

**Таблица 2.** Скорости рекомбинации электрон-молекулярных реакций при  $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$

Реагент	Растворитель	$\mu$ , см <sup>2</sup> (В с) <sup>-1</sup>	$r$ , М <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
Кислород	н-Гексан	0,078	0,11
	Циклогексан	0,24–0,33	0,11
	Метилциклогексан	0,068	0,17
	Неопентан	70	1,2
Бифенил	Этанол	$10^{-4}$ – $10^{-3}$	0,0043
	н-Гексан	0,078	$0,77 \pm 0,1$
	Циклогексан	0,24–0,33	$2,6 \pm 0,4$
	Бензол	0,6–0,68	0,8
$\text{CCl}_4$	Циклопентан	1,1	$3,5 \pm 0,5$
	2, 2, 4-Триметилпентан	7	$11 \pm 5$
	2, 2-Диметилпентан	10,9	$13 \pm 4$
	н-Гексан	0,078	0,85
$\text{CH}_3\text{I}$	н-Пентан	0,14	1,8
	Циклогексан	0,24	1,8
	Циклопентан	1,1	$3 \pm 1$
	Неопентан	70	28,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	Циклогексан	0,24–0,33	2,0
	н-Гексан	0,078	1,47
	н-Пентан	0,14	1,6
	2, 2, 4-Триметилпентан	7	6,3
	Неопентан	70	0,32

## 2.2. Теоретические основы ионной электропроводности в жидких диэлектриках

Несмотря на то, что каждая жидкость по существу является отдельным объектом исследования, с точки зрения электропроводности для жидких диэлектриков можно выделить ряд свойств общего характера, связанных с закономерностями ионной проводимости. Дело в том, что электропроводность "технических" жидких диэлектриков и их растворов обусловлена ионными компонентами, которые образуются в жидкости в результате окислительно-восстановительных реакций типа



Здесь X — молекула электроноакцептора, M — молекула несущей жидкости,  $\text{M} \cdot \text{X}$  — молекулярный комплекс [9],  $\text{M}^{+z} \text{X}^{-z}$  — ионная пара [33, 34].  $\text{M}^{+z}$ ,  $\text{X}^{-z}$  — свободные ионы, z — зарядовое число ионов, связанное с величиной заряда ионов  $e_i$  соотношением  $e_i = ez$ , где e — заряд протона.

Отметим, что в зарубежной литературе ионный двойник иногда называют молекулярным комплексом [35], однако чаще — ионной парой [36]. Согласно концепции [33] молекулярный комплекс определяется как промежуточное состояние между ионной парой и свободными молекулами, связь между которыми в молекулярном комплексе осуществляется слабыми дисперсионными силами.

Электропроводность жидких диэлектриков описывается теорией слабых электролитов, экспериментальные и теоретические основы которой были разработаны в первой половине прошлого века [33–46] (обстоятельное изложение см. в [33, 34]). Прежде чем перейти к обзору основных положений, уместно сделать акцент на принятых в литературе обозначениях. В физической литературе удельную электропроводность обозначают  $\sigma$  [1–8, 47, 51] или  $\lambda$  [36]; в химической — чаще используют понятие эквивалентной проводимости, определяемой как отношение  $\sigma/c_0$ , где  $c_0$  — концентрация растворяемой соли. Эквивалентную проводимость обозначают  $\lambda$  [33] или  $\Lambda$  [36]. При полной диссоциации электролита эквивалентная проводимость пропорциональна средней подвижности положительных и отрицательных ионов. Согласно расчетам Блюменстрита [38], Фалькенхагена [39], уточненным Дебаем, Онзагером и Фуоссом [42, 44], зависимость подвижности иона  $\mu$  от ионной концентрации  $n$  [33] имеет вид

$$\mu_i = \mu_{0i} - \beta_i \sqrt{n}, \quad (5)$$

$$\beta_i = \left( \frac{z_i e}{6\pi\eta} + \frac{z_1 z_2 e^2}{12\pi e k_B T \rho_i} \frac{ez_i q}{1 + \sqrt{q}} \right) \sqrt{\frac{2e^2}{ek_B T}}, \quad (6)$$

$$q = \frac{z_1 z_2}{z_1 + z_2} \frac{\mu_{01} + \mu_{02}}{\mu_{01} z_2 + \mu_{02} z_1}, \quad \rho_i = 6\pi R_i \eta,$$

где  $z_i$  — зарядовые числа ионов ( $i = 1, 2$ ),  $\eta$  — динамическая вязкость растворителя,  $\mu_{0i}$  — подвижность  $i$ -го одиночного иона в чистой жидкости, определяемая формулой Аррениуса (3) по энергии активации вязкости,  $R_i$  — эффективный радиус иона  $i$ -го сорта. Это соотношение показывает, что ионная атмосфера уменьшает скорость движения иона во внешнем электрическом поле благодаря так называемым катафорическому и релаксационному эффектам [33, 48].

Подвижность одиночного иона сорта  $i$  удовлетворительно описывается в модели иона как сферического шарика радиусом  $R_i$ , движущегося в вязкой сплошной среде. В этом случае в стоксовском приближении подвижность описывается выражением

$$\mu_{0i} = \frac{z_i e}{6\pi R_i \eta}. \quad (7)$$

Формула (5) позволяет определить слабый электролит как слабопроводящую жидкость, в которой ионная атмосфера не влияет на движение иона:

$$\frac{\beta_i \sqrt{n}}{\mu_{0i}} \ll 1. \quad (8)$$

Например, для трансформаторного масла при  $R_i \sim 3 \text{ \AA}$ ,  $\eta = 0,2 \text{ П}$ ,  $\varepsilon = 2,2\varepsilon_0$ ,  $T = 300 \text{ К}$  при проводимости  $\sigma \leq 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  и однозарядных ионах равной подвижности с учетом  $\sigma = 2e\mu_{0i}n$  имеем  $\mu_{0i} \sim \sim 1,4 \times 10^{-5} \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ ,  $\beta_i\sqrt{n}/\mu_{0i} \leq 10^{-3} \ll 1$ . То есть в диапазоне типичных проводимостей жидкых диэлектриков критерий (8) выполняется.

Таким образом, в жидких диэлектриках определяющую роль играют парные взаимодействия, приводящие к образованию ионных пар и комплексных ионов [33, 43].

Теория парных взаимодействий в жидкостях была разработана Смолуховским [37] и основана на допущении о том, что скорости диссоциационно-рекомбинационных процессов ионов лимитируются диффузией и миграцией ионов в электрическом поле. Им же была вычислена скорость рекомбинации  $\alpha_0$  нейтральных компонентов [34, 37]:

$$\alpha_0 = 4\pi(D_1 + D_2)R_{12}, \quad (9)$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  — коэффициенты диффузии,  $R_{12}$  — сумма средних радиусов молекул реагентов.

Для заряженных реагентов Дебай получил результат [44]

$$\alpha_{11} = \frac{4\pi(D_1 + D_2)\ell_B}{1 - \exp(-\ell_B/R_{12})}. \quad (10)$$

Здесь  $\ell_B = 2r_B$ , где  $r_B$  — радиус ионной пары, определяемый согласно концепции Семенченко–Бъеррума [33, 41] как

$$r_B = \frac{e_1 e_2}{8\pi \varepsilon k_B T}. \quad (11)$$

В формуле (11)  $e_1$ ,  $e_2$  — заряды ионов,  $\varepsilon$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость среды,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Легко видеть, что формула (10) переходит в (9) при  $r_B \rightarrow 0$ .

Выражение для константы скорости диссоциации  $k_{20}$  ионных пар без учета влияния внешнего электрического поля записывается в виде [49, 50]

$$k_{20} = (D_1 + D_2)\ell_B \left[ \int_{R_{12}}^{r_B} \exp\left(\frac{\ell_B}{r}\right) r^2 dr - \frac{1}{3}(r_B^3 - R_{12}^3) \right]^{-1}. \quad (12)$$

В случае малых ионных радиусов ( $R_{12} \ll r_B$ ) с учетом асимптотического представления

$$\int_{\delta}^{1/2} \exp\left(\frac{1}{s}\right) s^2 ds = \delta^4 \exp\left(\frac{1}{\delta}\right) [1 + O(\delta^2)], \quad \delta \ll 1, \quad (13)$$

получаем

$$k_{20} = 4(D_1 + D_2) \frac{r_B^2}{R_{12}^4} \exp\left(-\frac{2}{\delta}\right), \quad \delta = \frac{R_{12}}{r_B}. \quad (14)$$

Отношение  $\alpha_{11}/k_{20}$  называют константой ассоциации и обозначают  $K_2 = K_{\text{acc}}$  [34, 35]. Используя (10) и (14), для случая небольших ионов ( $\delta = R_{12}/r_B \ll 1$ ) запишем

$$K_{20} = \frac{\alpha_{11}}{k_{20}} = 2\pi r_B^3 \delta^4 \exp\left(\frac{2}{\delta}\right), \quad \delta = \frac{R_{12}}{r_B}. \quad (15)$$

Эта формула отличается от известной формулы Фоусса [46] множителем  $3R_{12}/\ell_B$  и совпадает в асимпто-

тическом пределе (13) с формулой Бъеррума [33]. Подобная ситуация типична в физической химии и связана с различными приближениями. Так, если исходить из концепции контактных ионных пар, то методом статистических сумм можно получить выражение для  $K_{\text{acc}}$ , по существу совпадающее с формулой Саха (см., например, [50] формулы (18.10) и (18.15)). Напомним, что формулы (10) и (12) получены кинетическим методом Смолуховского, а размер ионной пары определяется согласно концепции Семенченко–Бъеррума.

Влияние внешнего электрического поля на процессы рекомбинации ионов и диссоциации ионных пар впервые рассмотрел Онзагер [36]. Используя метод Смолуховского в рамках концепции ионных пар Семенченко–Бъеррума и в предположении малости размеров ионов, он доказал, что скорость рекомбинации не зависит от напряженности внешнего поля  $E$  и определяется как

$$\alpha_{11} = 4\pi(D_1 + D_2)\ell_B = \frac{e_1 \mu_1 + e_2 \mu_2}{\varepsilon}, \quad (16)$$

где  $\mu_i$  — коэффициенты подвижности ионов, связанные с коэффициентами диффузии соотношением Эйнштейна  $k_B T/e_i = D_i/\mu_i$ . Формула (16) следует из (10) при  $r_B/R_{12} \gg 1$  и получена впервые Ланжевеном при исследовании электропроводности в плотных газах [52, 53].

Скорость диссоциации по Онзагеру

$$k_2 = k_{20}F(p), \quad (17)$$

где

$$F(p) = \frac{I_1(4p)}{2p}, \quad p = \frac{e_1 e_2}{2k_B T} \left[ \frac{(\mu_1 + \mu_2)E}{4\pi \varepsilon (\mu_1 e_2 + \mu_2 e_1)} \right]^{1/2}.$$

Функцию  $F(p)$  называют фактором Онзагера,  $I_1(s)$ ,  $s = 4p$ , — модифицированная функция Бесселя первого порядка, определяемая рядом

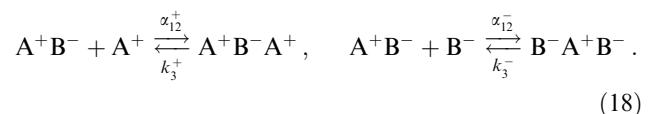
$$I_1(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(s/2)^{1+2n}}{n!(n+1)!}.$$

Функция  $F(p)$  в нуле обращается в единицу и монотонно возрастает с увеличением аргумента, что свидетельствует о повышении скорости диссоциации ионных пар в электрическом поле. Так, в неполярных жидкостях ( $\varepsilon \simeq 2\varepsilon_0$ ) для однозарядовых ионов при комнатной температуре ( $T = 300 \text{ К}$ ) в сравнительно небольших полях ( $E = 10 \text{ кВ см}^{-1}$ ) имеем  $4p = 2$ , а в сильных полях ( $E = 1 \text{ МВ см}^{-1}$ )  $4p = 20$ . В последнем случае можно положить

$$F(p) = (32\pi p^3)^{-1/2} \exp 4p.$$

Отсюда видно, что в сильных полях скорость диссоциации имеет тенденцию к экспоненциальному росту.

С увеличением концентрации ионных пар (порядка  $10^{-5} \text{ М л}^{-1}$  и выше [45]) возможно образование ионных тройников согласно реакциям



Проводимость, сопровождаемая образованием ионных тройников  $A^+B^-A^+$  и  $B^-A^+B^-$ , называют аномальной [33].

Элементарная теория расчета константы равновесия  $K_{30}$  реакций (18), разработанная Фуоссом и Крауссом [43], основана на следующих положениях. Считается, что около "жесткой" ионной пары  $A^+B^-$  с эффективным размером  $a$  может свободно мигрировать ион  $B^-$  (либо  $A^+$ , но для определенности считаем свободным отрицательный ион  $B^-$ ). В равновесном состоянии распределение свободных ионов около ионной пары в расчете на единицу объема определяется фактором Больцмана

$$n_i = \bar{n} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right),$$

где  $\bar{n}$  — средняя равновесная плотность ионов  $B^-$  (на единицу объема);  $U$  — потенциальная энергия взаимодействия ионной пары и свободного иона, определяемая только электростатическим взаимодействием:

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_2} \right), \quad r_2 = (a^2 + r^2 + 2ar \cos \psi)^{1/2},$$

где  $r$  ( $r_2$ ) — расстояние между связанным ионом  $A^+$  (связанным  $B^-$ ) и свободным ионом  $B^-$ ,  $\psi$  — угол между направлением диполя в ионной паре и вектором, соединяющим связанный и свободный отрицательные ионы  $B^-$ . При  $\psi = 0$  ионы выстраиваются в ряд в последовательности  $B^-A^+B^-$ .

Фуосс и Краусс [33, 43, 46] дают следующее выражение для константы ассоциации ионных тройников:

$$K_{30} = \frac{\alpha_{12}^+}{k_3^+} = \frac{\alpha_{12}^-}{k_3^-} = 4\pi \int_a^{r_d} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) r^2 dr, \quad (19)$$

где  $r_d$  — размер линейного тройника, определяемый как точка экстремума радиальной функции распределения при  $\psi = 0$ :

$$\frac{d}{dr} \left[ r^2 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \right] = 0. \quad (20)$$

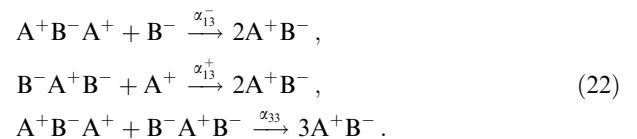
Формула (19) предполагает, что тройник линейный ( $\psi = 0$ ), т.е. при приближении отрицательного иона  $B^-$  к ионной паре  $A^+B^-$  все три иона выстраиваются в ряд. Ниже на основании кинетического подхода мы покажем, что учет флуктуации ориентации ионной пары в пределе  $a \ll r_d$  также приводит к асимптотическому выражению для  $K_{30}$ , вытекающему из (19). Далее, соотношение (19) получено в предположении "жесткости" ионной пары. Если же считать, что ионы в паре и свободный ион взаимодействуют только посредством электростатических сил, то подобный подход в общем случае является противоречивым, так как ионную пару нельзя считать жестко связанный. Очевидно, данный подход оправдан для случая неполярного растворителя, когда  $R_{12} \ll r_B$ . Действительно, радиальная функция распределения ионов в ионной паре пропорциональна  $\exp(2r_B/r)$ , откуда видно, что наиболее вероятно контактное расположение ионов, т.е. при  $r \approx R_{12}$ . В этом случае интеграл в (19) можно вычислить приближенно:

$$K_{30} = 2,6\pi r_B^3 \delta^4 \exp\left(\frac{1}{\delta}\right), \quad \delta \equiv \frac{R_{12}}{r_B}. \quad (21)$$

Из (15) и (21) следует, что

$$\frac{K_{30}}{K_{20}} = 1,3 \exp\left(-\frac{1}{\delta}\right) \ll 1.$$

Согласно этому соотношению при размерах ионов  $R_{12} \ll r_B$  константа ассоциации ионных пар значительно больше константы ассоциации ионных тройников. Иными словами, вероятность распада ионных тройников значительно больше вероятности распада ионных пар, что является следствием слабости ион-дипольного взаимодействия по сравнению с ион-ионным. В связи с этим обстоятельством надо принять во внимание рекомбинационные реакции, обусловленные сильным ион-ионным взаимодействием [49, 53]:



Учет этих реакций приводит к заключениям, несколько отличающимся от теории Фуосса–Краусса.

Рассмотрим это более подробно, имея в виду прежде всего влияние процессов (18), (22) на ионную электропроводность в жидких диэлектриках. Как известно, коэффициент электропроводности

$$\sigma = e \sum_i z_i \mu_i n_i, \quad (23)$$

где сумма берется по всем типам ионов,  $n_i$  — их объемная концентрация, причем значения индекса  $i = 1-4$  соответствуют ионам  $A^+$ ,  $B^-$ ,  $A^+B^-A^+$  и  $B^-A^+B^-$ . В равновесном состоянии концентрации определяются балансом числа рождающихся и исчезающих ионов в реакциях (8), (18) и (22):

$$k_2 N - \alpha_{11} n_1 n_2 + k_3^+ n_3 - \alpha_{12}^+ n_1 N - \alpha_{13}^+ n_1 n_4 = 0, \quad (24)$$

$$k_2 N - \alpha_{11} n_1 n_3 + k_3^- n_4 - \alpha_{12}^- n_2 N - \alpha_{13}^- n_2 n_3 = 0, \quad (25)$$

$$\alpha_{12}^+ n_1 N - k_3^+ n_3 - \alpha_{13}^+ n_2 n_3 - \alpha_{33} n_3 n_4 = 0, \quad (26)$$

$$\alpha_{12}^- n_2 N - k_3^- n_4 - \alpha_{13}^- n_1 n_4 - \alpha_{33} n_3 n_4 = 0, \quad (27)$$

где  $N$  — концентрация ионных пар  $A^+B^-$ .

Следствием этих уравнений являются равенства

$$K_3 = \frac{\alpha_{12}^+}{k_3^+} = \frac{\alpha_{12}^-}{k_3^-}, \quad n_1 = n_2, \quad n_3 = n_4. \quad (28)$$

Здесь  $K_3$  — константа ассоциации реакций (18).

Баланс массы ионных компонентов с учетом последних соотношений дает замыкающее уравнение

$$N = N_0 - n_1 - 3n_3, \quad (29)$$

где  $N_0$  — начальная концентрация ионных пар  $A^+B^-$ , при которой отсутствуют моноионы и ионные тройники.

Уравнения (24), (25) позволяют обосновать асимптотики (35), (36) (см. ниже). Так, при малой концентрации ионных пар ( $K_3 N_0 \ll 1$ ) с учетом, что  $n_1 = n_2 = n$ , из (24), (25) получаем квадратное уравнение относительно концентрации моноионов:

$$K_{20} n^2 + n - N_0 = 0, \quad K_{20} = \frac{\alpha_{11}}{k_{20}},$$

решение которого при  $K_{20}N_0 \ll 1$  выражается как  $n = N_0$ , что свидетельствует о полной диссоциации ионных пар. В другом предельном случае  $K_3N_0 \ll 1$ ,  $K_{20}N_0 \gg 1$  наблюдается слабая диссоциация ионных пар и концентрация ионов определяется как  $n = \sqrt{N_0/K_{20}}$ . Наконец, в случае  $K_{20}N_0 \gg 1$ , но при произвольном  $K_3N_0$  имеют место слабая диссоциация ионных пар и незначительная концентрация тройников по сравнению с концентрацией ионных пар:

$$\xi_1 = \frac{n_1}{N_0} \ll 1, \quad \xi_3 = \frac{n_3}{N_0} \ll 1. \quad (30)$$

Из четырех уравнений (24)–(27) независимы только уравнения (24), (26), которые совместно с (29) в приближении (30) имеют решение

$$\xi_1 = \left[ K_2 N_0 \left( 1 + \frac{\alpha_{13}^+ + \alpha_{13}^-}{\alpha_{11}} K_3 N_0 \right) + \frac{\alpha_{33}}{\alpha_{11}} (K_3 N_0)^2 \right]^{-1/2}, \quad (31)$$

$$\xi_3 = K_3 N_0 \xi_1, \quad K_2 = \frac{\alpha_{11}}{k_2}. \quad (32)$$

Используя (31), (32), из (23) получаем следующее выражение для коэффициента электропроводности при наличии комплексообразования и слабой диссоциации ионных пар:

$$\sigma = e [\mu_1 + \mu_2 + (\mu_3 + \mu_4) K_3 N_0] \xi_1 N_0. \quad (33)$$

Отметим, что в теории Фуосса–Краусса [33] эквивалентная проводимость определяется зависимостью

$$\lambda = \frac{\sigma}{N_0} \sim C_1 N_0^{1/2} + C_2 N_0^{-1/2}.$$

Как следует из (33), учет рекомбинационных взаимодействий (22) приводит к более сложной зависимости  $\lambda$  от  $N_0$ . Отметим также, что формула (33) справедлива при произвольном значении произведения  $K_3 N_0$  (но малой степени диссоциации ионных пар!), однако условие седиментационной устойчивости (см. ниже) налагает ограничение  $K_3 N_0 < 1$ .

### 2.3. Экспериментальные исследования

**электропроводности в растворах жидкых диэлектриков**  
Обзор экспериментальных работ по проверке катафорического и релаксационного эффектов и эффекта Вина в слабых растворах электролитов (как правило, водных с проводимостью  $10^{-5}$ – $10^{-2}$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$ ) дан в монографии [33] и классической работе Онзагера [36]. В ранних работах измерение ВАХ осуществлялось по мостовой схеме. Для исключения вклада джоулева нагрева применялась импульсная подача высоковольтного напряжения длительностью  $\sim 10^{-6}$  с (обычно с помощью разряда конденсатора). В современных вариантах в качестве источников питания используются генераторы импульсного напряжения, подаваемого на управляющий электрод тиристора, формирующего мощный импульс в первичной цепи высоковольтного трансформатора с последующим усилением умножителем напряжения [47].

Результаты экспериментальных измерений ВАХ жидких диэлектриков выявили ряд неожиданных закономерностей.

1. Оказалось, что в жидких диэлектриках падение напряжения на электродах незначительное, и для измерения ВАХ достаточно использовать источники постоян-

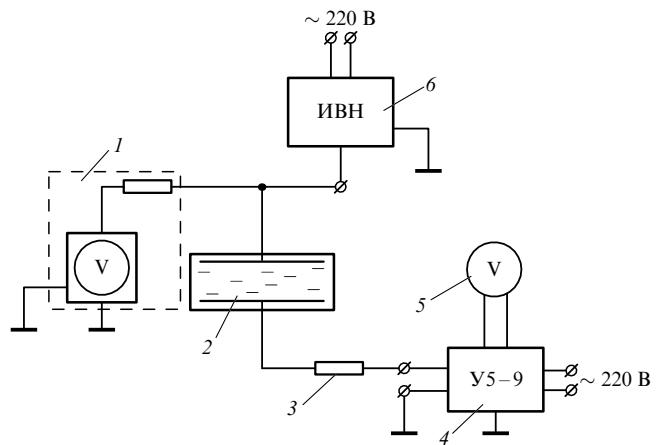


Рис. 2. Электрическая схема установки для измерения ВАХ диэлектрических жидкостей: 1 — киловольтметр, 2 — измерительная ячейка, 3 — гасящее сопротивление, 4 — электрометрический усилитель постоянного тока, 5 — регистрирующий цифровой вольтметр, 6 — источник высокого напряжения.

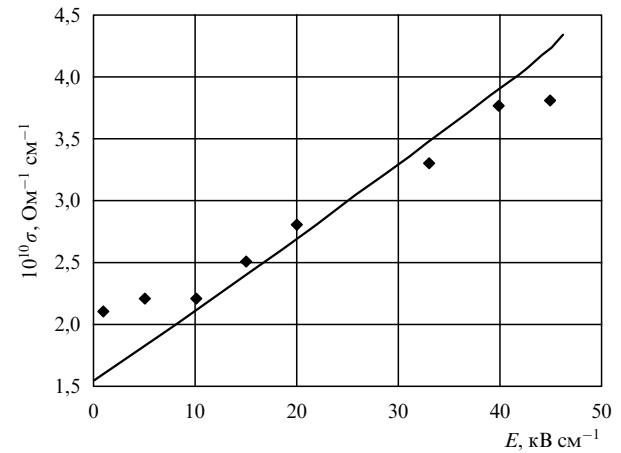


Рис. 3. Зависимость коэффициента электропроводности от напряженности поля смеси 1% пикиновой кислоты, 5% этилового спирта, 1% минерального масла в бензole [54]. Сплошная линия — теоретическая кривая.

ного напряжения по обычной схеме (рис. 2). Поэтому ВАХ жидких диэлектриков практически всегда приводятся при постоянных токах [1–3, 5–7, 35, 36, 47, 49–57].

2. Во многих случаях электропроводность неводных растворов в высоковольтных полях не согласуется с теорией Онзагера [36]. Это отметил сам автор в работе [36] (см. данные Геманта [54, 55], приведенные на рис. 3, 4). Например, согласие имеет место для растворов I<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub> в пиролине, но отсутствует при растворении кислорода, SF<sub>6</sub> или антрахинона [35, 36] (рис. 5, 6).

3. Существенна роль контактных ионизационных процессов на поверхностях электродов в сравнительно слабых электрических полях.

Поясним последнее обстоятельство более подробно, рассмотрев отдельно случаи полярных и неполярных жидкостей.

Полярные диэлектрики (нитробензол, бромбензол, юдбензол, хлорбензол, пиридин, ацетон, спирты и др.) обладают высокой степенью автодиссоциации, поэтому даже хорошо очищенные жидкости (достижимая прово-

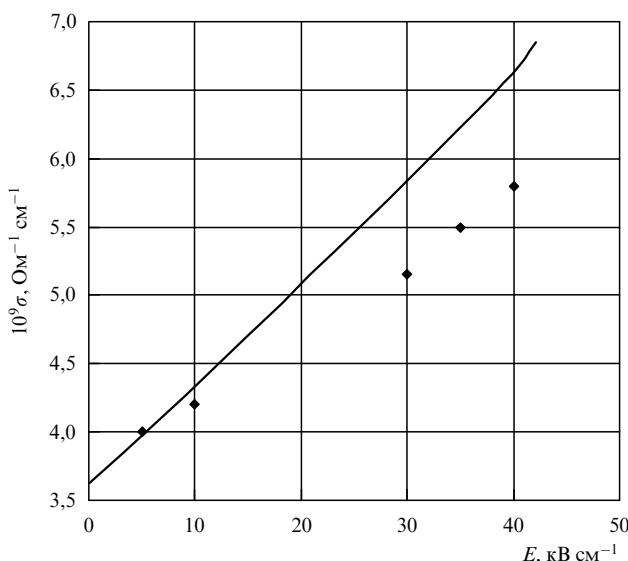


Рис. 4. Зависимость коэффициента электропроводности от напряженности поля смеси 1% пикриновой кислоты, 8% этилового спирта, 3% минерального масла в бензоле [55]. Сплошная линия — теоретическая кривая.

димость  $\sim 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [6, 56]) в течение нескольких суток восстанавливают проводимость до типичных значений  $\sim 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . В таких жидкостях чрезвычайно развиты электродные процессы. Зондовые измерения [47, 58] и измерения методом эффекта Керра [59, 61, 62] показали, что в сильных полях происходит электрохимическая инжекция зарядов, причем катодная инжекция, как правило, значительно интенсивнее анодной. Таким образом, было доказано, что в полярных жидкостях имеют место два режима электропроводности: в слабых полях ( $E \leq 1 \text{ кВ см}^{-1}$ ) проводимость диссоциационная с омическим законом проводимости и инжекционная в сильных полях ( $E \geq 10 \text{ кВ см}^{-1}$ ), когда основная часть ионов проводимости образуется за счет окислительно-восстановительных электродных реакций. Инжекционной проводимостью можно управлять, добавляя в жидкость различные примеси, при этом можно снизить интенсивность электрохимического разложения молекул несущей жидкости на электродах (так называемая электрохимическая защита жидкостей редокс-системами [63]). Другой интересный способ управления проводимостью основан на использовании ионно-обменных мембран [64]. В частности, покрывая один из электродов, например катод, катионитовой мембраной, можно добиться сильной униполярной инжекции ионов в полярный диэлектрик типа нитробензол или пиролин [65].

Неполярные диэлектрики можно очистить до чрезвычайно низкой проводимости (достижимые пределы  $10^{-19} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [3]). Проводимость порядка  $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  легко достигается простой фильтрацией через бумажные и затем стеклянные фильтры с последующей сушкой в экскаторе. Следует отметить, что уже при таких значениях проводимость неполярных жидкостей чувствительна к адсорбционным процессам (адсорбции воздуха и водяных паров через свободную поверхность) и к качеству электродной поверхности: наличию микронеоднородностей [66–68], оксидных пленок и адсорбционных слоев. Влияние структуры поверхности электрода особенно заметно проявляется в сильных

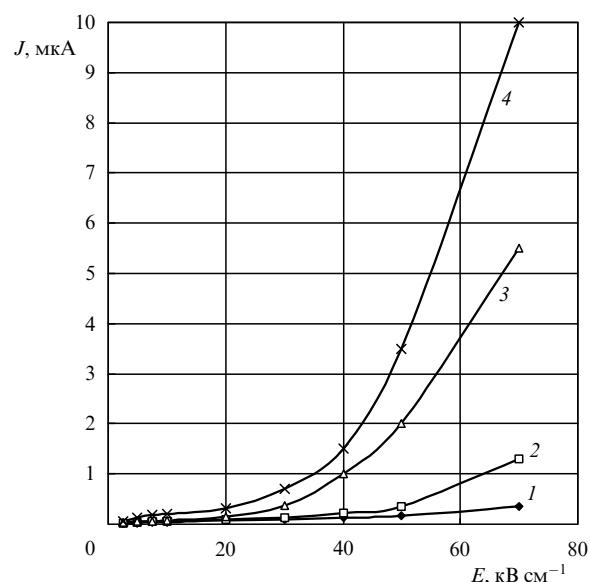


Рис. 5. ВАХ растворов пиролина с различными добавками: 1 — чистая жидкость хлорбифенол (сионим — пиролин), 2 — насыщенная  $\text{SF}_6$ , 3 — 1 ppm антрахинон, 4 — насыщенная  $\text{O}_2$ .

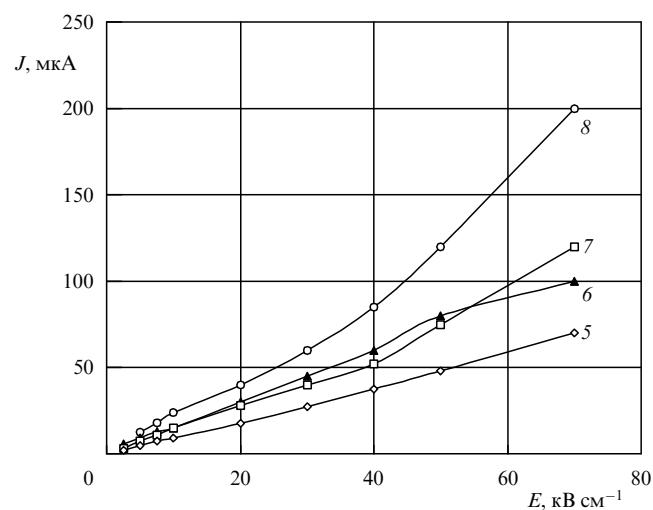


Рис. 6. ВАХ растворов пиролина с различными добавками: 5 — 1 ppm  $\text{I}_2$ , 6 — 1 ppm  $\text{SbCl}_5$ , 7 — 2 ppm  $\text{I}_2$ , 8 — 3 ppm  $\text{I}_2$ .

полях ( $E \geq 100 \text{ кВ см}^{-1}$ ), когда имеет место холодная эмиссия электронов с катода. Оказывается, что в этом случае электроны эмитируются в основном с микронеоднородностями, типичные размеры которых даже на тщательно отполированных электродах (алюминиевых или стальных [66]) достигают  $\sim 1 \text{ мкм}$ , а поверхностная плотность микронеоднородностей имеет порядок  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . Изучение закономерностей высоковольтной электропроводности при доминирующей роли холодной эмиссии электронов с микроостриев (так называемых эктонов) в настоящее время определило целое направление в высоковольтной электрофизике [67, 68].

Большой интерес представляет область проводимости неполярных жидкостей в диапазоне  $10^{-12} - 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . С одной стороны, это область значений проводимости так называемых технических изолирующих жидкостей (трансформаторного или минераль-

ного масла и др.), с другой — в этой области наиболее интенсивны ЭГД-течения [7, 8, 47, 49, 69–76]. Надо отметить, что из-за процессов электроочистки электроконвекция обычно нестабильна и с течением времени затухает. Поэтому для получения стабильных результатов жидкость очищают до проводимости  $\sim 10^{-14}$  Ом $^{-1}$  см $^{-1}$ , а затем добавляют специальные ионизирующие добавки (молекулярный йод, бутиловый спирт и др.) до достижения проводимости на 2–3 порядка выше исходной. По существу эта процедура аналогична электрохимической защите полярных жидкостей редокс-системами. Однако имеется и ряд существенных особенностей.

Прежде всего, добавление электроотрицательных примесей (сильных окислителей I<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.) приводит к значительному усилению диссоциационной ионизации по схеме (4). Степень диссоциации обычно чрезвычайно низка и составляет  $\xi = n/N_0 \approx 10^{-5}$  [49, 50], где  $n$  — равновесная концентрация положительных (или отрицательных) ионов,  $N_0$  — начальная концентрация диссоциирующей соли (нейтрального окислителя).

Другим важным обстоятельством являются электрохимические окислительно-восстановительные реакции на электродах, которые развиваются даже в относительно слабых полях при  $E \geq 1$  кВ см $^{-1}$  [57, 60, 69, 70]. Так, согласно результатам работ [69, 70] в смеси трансформаторного масла с молекулярным йодом в полях при  $E < 1$  кВ см $^{-1}$  реализуется омическая проводимость, при  $E = 1–10$  кВ см $^{-1}$  — смешанная диссоциационно-инжекционная, а при  $E \geq 10$  кВ см $^{-1}$  — инжекционная, при этом уровень катодной инжекции по току по крайней мере на порядок выше анодной. В экспериментах [60] было показано, что в смесях трансформаторного масла с ароматическими галогеноводородами (йодбензолом, бромбензолом и хлорбензолом) происходит биполярная инжекция, в которой катодная инжекция примерно в 4 раза выше анодной. Следует отметить, что при проведении подобных экспериментов необходимо проявлять известную аккуратность: исходное масло должно быть "свежим", т.е. не засоренным продуктами окисления, газами, водой и пр., а ионизирующие добавки должны быть химически чистыми. Несоблюдение этих, вообще говоря, элементарных требований привело к известной путанице в результатах измерений и стойкому клише, утверждающему невозможность получения стабильных данных по электропроводности высокоомных жидкостей [1, 7, 8]. Есть еще одно обстоятельство, влияющее на результаты измерений и также, на наш взгляд, приводящее к ошибкам измерений. Довольно часто в экспериментах с растворами не принимается во внимание химическая активность примеси. Так, в работе [69] было показано, что в растворах трансформаторного масла с йодом на медных электродах образуется йодид меди с последующей довольно быстрой адсорбией йода электродными поверхностями, а при титановых электродах подобный эффект не наблюдается. Вполне возможно, что так называемые биполярно заряженные приэлектродные структуры [47, 58] связаны с адсорбционными процессами.

Результатом систематического изучения влияния ионизирующих примесей на ЭГД-течения было открытие биполярных приэлектродных структур ленинградской группой исследователей [47, 58]. Разработка методики формирования униполярной инжекционной прово-

димости в полярных жидкостях посредством ионно-обменных мембран принадлежит ученым лаборатории электростатики и диэлектрических материалов (Гренобль) [57, 64, 65, 73]. Теоретически и экспериментально определяющая роль окислительно-восстановительных реакций с участием нейтральных компонентов в полярных жидкостях (жидких кристаллах) обоснована в [72], в неполярных жидких диэлектриках — в работах [60, 61, 69]. Дальнейшие экспериментальные исследования не только подтвердили диссоциационно-инжекционный механизм электропроводности жидких диэлектриков [74], но и выявили ряд более тонких эффектов. Было показано, что биполярные структуры могут образовываться и в отсутствие адсорбции на электродах, но при весьма малой подвижности инжектируемых ионов по сравнению с подвижностями примесных моноионов, образующихся при распаде ионных пар [74, 75]. Согласно численным экспериментам в этих условиях имеет место также и согласование со структурой ЭГД-течений [76]. Эти результаты, а также данные по электрохимии растворов привели к выводу о существовании в растворах неполярных жидкостей ионных комплексов [49, 51, 76]. В настоящее время эта точка зрения стала доминирующей [51, 77], и в этой связи встал вопрос об изучении закономерностей комплексообразования в жидких диэлектриках.

На наш взгляд, до сих пор не проведено систематического изучения комплексообразования в неполярных жидких диэлектриках. Поэтому нами исследовалось комплексообразование в растворах трансформаторного масла с йодом методом титрования [33].

Схема установки приведена на рис. 2. В качестве ИВН использовался стабилизированный по току источник ИВН-50, производство СКБ Института прикладной физики АН Молдавии (Кишинев). Вход электрометрического усилителя У5-9 дополнительно защищался по току. Исходной жидкостью было свежее трансформаторное масло марки Т-750, ГОСТ 982-80. Трансформаторное масло тщательно фильтровалось через бумажные и стеклянные фильтры (типа ПОР15) с последующей вакуумной дегазацией и обезвоживанием в экскаторе, заряженном адсорбентом CaCl<sub>2</sub>. Измерительная ячейка изготавливалась из оргстекла, электродами являлись две плоскопараллельные стальные пластинки размером 15 × 40 мм с межэлектродным расстоянием  $d = 3,5$  мм. Выбор стали обусловлен ее индифферентностью к йоду.

Закономерности электропроводности чистого трансформаторного масла вполне соответствуют отмеченным в литературе [3, 35]. На рисунке 7 приведены ампер-временные характеристики, которые отражают эффект тренировки электродов. Из графиков видно, что электропроводность в течение примерно 1 ч возрастает, а затем убывает, такое поведение наиболее выражено в сильных полях (кривые 3–5). Мы связываем подобную закономерность прохождения тока со следующими процессами: 1) с поверхностью электродной проводимостью, когда адсорбированные поверхностью электрода молекулы воды и кислорода вступают в электрохимические реакции и с течением времени удаляются (так называемая электроочистка электродов [3]); 2) накоплением ионов в двойном электрическом слое; 3) с прохождением ионных волн при наличии комплексных ионов (см. ниже). После пропускания тока через ячейку в течение  $\sim 2$  ч повторные измерения ВАХ стабилизируются, и разброс данных

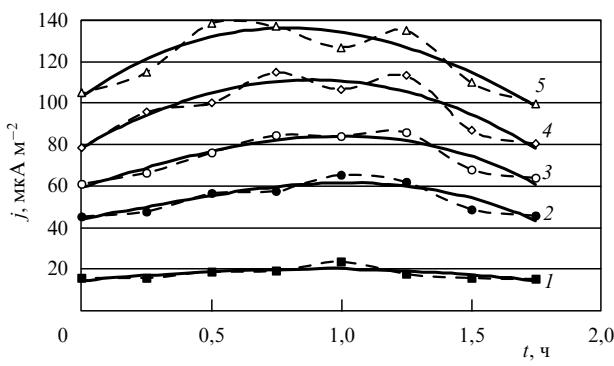


Рис. 7. Ампер-временные зависимости сущеного 2 сут трансформаторного масла: 1 —  $E = 7,26 \text{ кВ см}^{-1}$ , 2 —  $E = 14,52 \text{ кВ см}^{-1}$ , 3 —  $E = 18,15 \text{ кВ см}^{-1}$ , 4 —  $E = 21,78 \text{ кВ см}^{-1}$ , 5 —  $E = 25,41 \text{ кВ см}^{-1}$ .

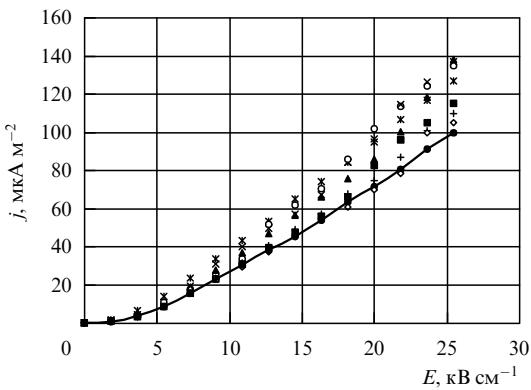


Рис. 8. ВАХ сущеного 2 сут трансформаторного масла. Интервалы измерения каждой ВАХ составляют 15 мин.

незначителен. Эта закономерность хорошо прослеживается на рис. 8, где стабильная ВАХ изображена сплошной линией.

Электропроводность растворов трансформаторного масла с молекулярным йодом измерялась при титровании насыщенным раствором с помощью микробюретки. Концентрация молекул йода  $I_2$  в насыщенном растворе трансформаторного масла составляла  $4,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , объем капли  $v_0 = 0,178 \text{ см}^3$ , число молекул в капле  $N_k = 7,5 \times 10^{16}$ .

Обработка результатов измерений осуществлялась следующим образом. Обозначим через  $i$  номер серии измерений и соответственно через  $k_i$  — количество капель,  $U_i = x_i U_0$ ,  $J_i = y_i J_0$  — напряжение и полный ток ( $J_0 = 10^{-7} \text{ А}$ ,  $U_0 = 127 \text{ В}$  — цены делений;  $x_i$ ,  $y_i$  — показания приборов). Удельное сопротивление  $\sigma_i$  и концентрация йода  $c_i$  определялись по соотношениям

$$\sigma_i = \sigma_0 \frac{y_i}{x_i}, \quad \sigma_0 = \frac{J_0 d}{S U_0} = 4,6 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1},$$

$$c_i = \frac{k_i N_k}{v_i},$$

где  $S$  — площадь электрода,  $v_i = V_0 + i v_0$  — объем жидкости в ячейке ( $V_0 = 26,88 \text{ см}^3$  — начальный объем чистого трансформаторного масла).

Результаты измерений удобно привести в терминах  $s_i = (\sigma_i / \sigma_0) \times 10^3$ ,  $\alpha_i = (\lambda_i / \lambda) \times 10^3$ ,  $\lambda_i = \sigma_i / c_i$ ,  $\lambda_0 = \sigma_0 V_0 / N_k$ ,

$\beta_i = s_i \sqrt{c_1 / c_i}$ , где  $c_1 = 2,8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  — концентрация йода в жидкости при добавлении одной капли:

$k_i$	1	2,5	5	10	20	50	100	200	300
$s_i$	6	15	22	32	46	78	126	180	220
$\alpha_i$	6	4,4	3,2	2,3	1,6	1,3	0,95	0,9	0,9
$\beta_i$	6	9	10	10,3	10,3	11	13	13,5	14

Строго говоря, под эквивалентным сопротивлением следует понимать отношение  $\sigma_i / N_i$ , где  $N_i$  — концентрация ионных пар, образующихся в реакции



Здесь  $M$  — молекула несущей жидкости. Тогда  $N_i = K_0 c_i$ , где  $K_0$  — константа равновесия реакции (34), которую надо определить.

Приведенные данные довольно хорошо согласуются с закономерностями электропроводности, обусловленной компонентами реакций (4), (18), т.е. моноионами и ионными комплексами. Это легко показать, выделив три асимптотических предела:

1) область малой концентрации примеси ( $N_i K_{20} < 1$ ):

$$\sigma_i = e(\mu_1 + \mu_2) N_i, \quad (35)$$

2) область моноионной проводимости ( $N_i K_{20} \gg 1$ ,  $N_i K_{30} \ll 1$ ):

$$\sigma_i = e(\mu_1 + \mu_2) \sqrt{\frac{N_i}{K_{20}}}, \quad (36)$$

3) область смешанной проводимости моноионами и ионными тройниками ( $N_i K_{30} \leqslant 1$ ), в которой проводимость определяется соотношениями (31), (33).

Формально из (31), (33) следует, что можно рассмотреть случай  $N_i K_{30} \gg 1$ , когда эквивалентная проводимость выходит на асимптотику  $\sigma_i / N_i = \text{const}$ . Однако в экспериментах реализовать такую ситуацию проблематично, так как при  $N_i K_{30} > 1$  имеет место седиментационная неустойчивость (см. раздел 3.6).

Сравнивая соотношения (35), (36) с данными измерений, можно видеть, что при добавлении одной капли проводимость определяется асимптотикой (35):

$$\frac{\sigma_i}{c_i} = 0,006 \lambda_0 = e(\mu_1 + \mu_2) K_0, \quad (37)$$

при добавлении 20 капель — асимптотикой (36):

$$\frac{\sigma_i}{\sqrt{c_i}} = \frac{0,0103 \sigma_0}{\sqrt{c_1}} = e(\mu_1 + \mu_2) \sqrt{\frac{K_0}{K_{20}}}. \quad (38)$$

Как следует из (37), (38), для определения констант равновесия  $K_0$ ,  $K_{20}$  необходимо иметь информацию о величинах зарядов ионов и их подвижностях. В этой связи актуальным становится вопрос об измерении подвижностей ионов в жидких диэлектриках.

Данные о подвижностях ионов в неполярных жидких диэлектриках весьма противоречивы. Подробно этот вопрос обсуждается в монографии [3] и обзоре [35]. Как видно из табл. 3, подвижность ионов зависит не только от рода жидкости, но и от способа их генерирования в жидкости, причем она существенно различается по данным разных авторов. На наш взгляд, разброс экспе-

Таблица 3. Подвижность положительных  $\mu_+$  и отрицательных  $\mu_-$  ионов в неполярных жидкостях,  $10^{-4} \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ 

Жидкость	Метод генерации ионов							
	Рентгеновское облучение		Литера-тура	Фото-эмиссия	Литера-тура	Холодная эмиссия электронов	Литера-тура	Диссоциация ионных пар
	$\mu_+$	$\mu_-$						
n-Гексан	4,4	8,27	[78]	11	[87]	1–14	[92]	
	13	4	[79]	10	[88]	1,5	[93]	
	9,2	5,8	[80]	10	[89]	1,5	[94]	
	13	6,8	[81]	10	[90]	6–8	[95]	
	9,1	8,5	[82]	7,5	[91]			
	20	10	[83]	1,5	[91]			
	2–2,5	2–2,5	[84]					
	10	5	[85]					
	6	—	[85]					
	2	2	[85]					
	10	—	[86]					
n-Гексан	6,6	4,2	[80]	11	[87]	2,4	[93]	
n-Октан	5,2	2,9	[80]	7	[89]	3	[93]	
n-Нонан	3,8	2	[80]					
n-Декан	2,7	1,5	[80]	3	[89]	2,1	[93]	
Бензол				4,5	[88]		5	5
CCl <sub>4</sub>							0,61	0,19
Диоксан								2,1
Техническое трансформаторное масло								$\sim 0,01$
								Моноионы

риментальных результатов может быть обусловлен, во-первых, сольватацией ионов, которая зависит от условий образования ионов в жидкости, и, во-вторых, гидродинамической неустойчивостью ионного облака [49]. Последний фактор является, пожалуй, решающим, так как гидродинамическая неустойчивость ионного фронта довольно часто фиксируется в экспериментах и может даже турбулизовать жидкость [73].

В работе [74] измерялась подвижность ионов в слабых растворах трансформаторного масла с йодом методом времени пролета ионной волны. Схема установки приведена на рис. 9. Критерий существования ионной волны при неполной диссоциации ионных пар дан в этой работе и выражается как

$$\frac{\sigma d}{(\mu_1 + \mu_2) \varepsilon E_0} \ll 1, \quad (39)$$

где  $E_0 = U/d$  — напряженность внешнего поля в ячейке,  $\sigma$  — низковольтная омическая проводимость.

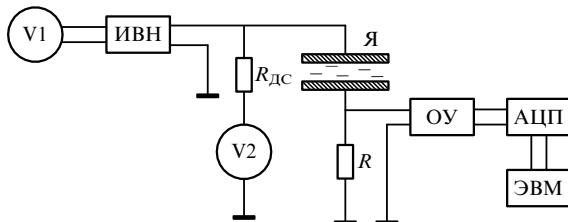


Рис. 9. Схема установки для измерения ионных волн: V1, V2 — вольтметры, Я — измерительная ячейка, ОУ — операционный усилитель, АЦП — аналогово-цифровой преобразователь,  $R_{DC}$  — шунт, R — защитное сопротивление.

Так же как и в [95, 96], в работе [74] наблюдали пик на ампер-временных характеристиках и отождествляли его со временем пролета ионной волны (см. рис. 8 и рис. 10). По полученным данным, подвижность иона в чистом трансформаторном масле составляет  $\sim 10^{-6} \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$ . В этих измерениях повторяемость результатов не наблюдалась. На наш взгляд, это можно объяснить двумя факторами. Во-первых, отмеченной выше гидродинамической неустойчивостью жидкости и, во-вторых, вообще говоря, необоснованной интерпретацией максимума токового пика как времени прохождения ионной волны. Дело в том, что максимум тока на ампер-временной кривой может быть обусловлен электродными процессами. Поэтому для получения надежных результатов измерения следует проводить в импульсных полях [10], причем длительность импульса должна быть значи-

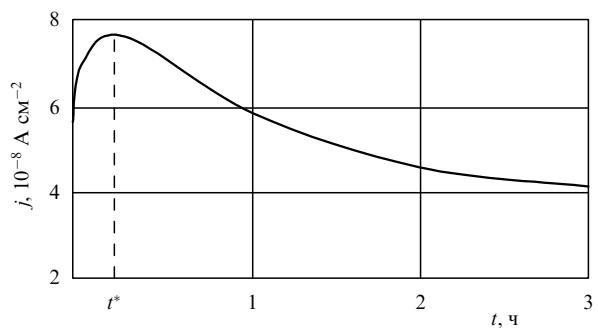


Рис. 10. Ампер-временная характеристика раствора трансформаторного масла с йодом при медном аноде и титановом катоде при  $E_0 = 2,7 \text{ кВ см}^{-1}$ . Проводимость раствора на линейном участке ВАХ  $\sigma = 7 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

**Таблица 4.** Закономерности изменения электрофизических параметров жидких диэлектриков в зависимости от их поляризуемости

Характеристика	Бензол $C_6H_6$	Йодбензол $C_6H_5I$	Бутиловый спирт $CH_3(CH_2)_3OH$	Ацетон $(CH_3)_2CO$	Нитробензол $C_6H_5NO_2$	Трансформаторное масло с йодом
$\rho, \text{ г см}^{-3}$	0,88	1,84	0,81	0,79	1,22	0,98
$\epsilon/\epsilon_0$	2,23	5,3	16,8	18,7	32,9	2,2
$r_i, \text{\AA}$	3,27	3,5	3,3	3	3,4	12
$r_B, \text{\AA}$	126	52	16,7	14,8	8,4	126
$\delta = R_{12}/r_B = 2r_i/r_B$	0,052	0,13	0,39	0,41	0,81	0,1
$E_*, \text{kV см}^{-1}$	3,1	7,6	23,4	26,7	47,3	3,1
$4p, E = 10 \text{ кВ см}^{-1}$	1,8	1,15	0,65	0,61	0,46	1,8
$4p, E = 1 \text{ МВ см}^{-1}$	18	11,5	6,5	6,1	4,6	18
$K_{20}, \text{см}^3$	$4,6 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-15}$				$\sim 6,3 \times 10^{-12}$
$K_{30}, \text{см}^3$	$2,7 \times 10^{-14}$	$7,0 \times 10^{-19}$				$\sim 7 \times 10^{-15}$

тельно меньше характерного времени накопления ионов на электродах и подбираются эмпирически.

Полученные результаты измерений позволяют уже на этом этапе дать оценочные значения константы равновесия ионизации  $K_0$ , ионных пар  $K_2$  и тройников  $K_3$ . Как следует из данных измерений, подвижности отрицательных и положительных ионов в вязких жидкостях имеют близкие значения (табл. 4). Проведем вычисления в предположении их равенства и справедливости формулы (7). Используя характеристики трансформаторного масла (см. табл. 4), с учетом  $\eta = 0,2$  П выражим подвижность через эффективный радиус ионов  $R$  следующим образом:

$$\mu = \mu_1 = \mu_2 = \frac{0,42}{R} \times 10^{-4} \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}. \quad (40)$$

Здесь и в дальнейшем значения  $R$  берутся в ангстремах.

Подставляя (40) в (37), для константы поляризации имеем

$$K_0 = 7,46 \times 10^{-6} R. \quad (41)$$

Соотношение (38) позволяет выразить  $K_2$  через  $K_0$  и концентрацию йода  $c_1$  при добавлении одной капли:

$$K_2 = \frac{0,34}{K_0 c_1}. \quad (42)$$

С учетом (41), (42) из формулы (15) получаем уравнение для определения эффективного радиуса моноиона в виде

$$3,1 \times 10^{-15} R^5 \exp \frac{252}{R} = 1.$$

Решение этого уравнения дает оценку эффективного радиуса моноионов  $R = 12 \text{ \AA}$ , а формулы (40), (41), (15) и (61) позволяют оценить значения подвижности моноионов и констант равновесия:

$$\mu = 3,5 \times 10^{-6} \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}, \quad K_0 = 8,95 \times 10^{-5}, \quad (43)$$

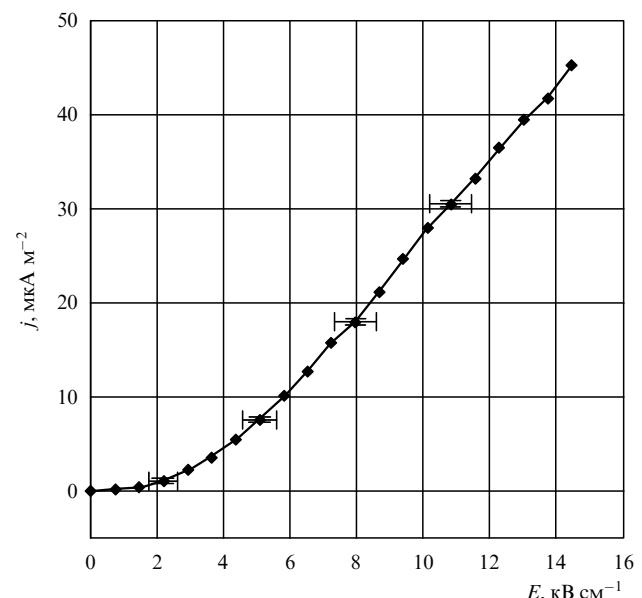
$$K_2 = 6,3 \times 10^{-12} \text{ см}^3, \quad K_3 = 6,93 \times 10^{-15} \text{ см}^3.$$

На основе этих данных можно определить критическую концентрацию йода, при которой комплексообразование будет оказывать влияние на проводимость. Так, при 10%-ном вкладе следует положить  $K_3 N_0 \sim 0,1$ , тогда  $N_0 \sim 1,6 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Наконец, используя связь  $N_0 = K_0 c_1$ , получаем  $c_1 \sim 1,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , т.е. в нашем

случае комплексообразование проявляется при добавлении 1000 капель йода.

Данные о константах ассоциации  $K_2, K_3$  для различных жидкостей приведены в табл. 4, из которой видно, что с увеличением диэлектрической проницаемости (но фиксированном размере ионов) либо с ростом размера ионов (но фиксированном  $\epsilon$ ) константы  $K_2, K_3$  уменьшаются. Это легко понять, так как в обоих случаях энергия связи между ионами уменьшается, что приводит к увеличению скорости диссоциации ионных комплексов при постоянных скоростях рекомбинации.

В заключение обсудим точность проведенных измерений и расчетов. На рисунке 11 указаны диапазоны погрешностей подаваемых на ячейку напряженностей поля (горизонтальные отрезки) и диапазоны флуктуации измеряемых токов (вертикальные отрезки). Все измеренные вольт-амперные характеристики и соответствующие им коэффициенты электропроводности соответствуют средним значениям указанных диапазонов. Что касается погрешности проведенных расчетов по оценке параметров  $R, \mu, K_0, K_2, K_3$ , то здесь прежде всего необходимо убедиться в справедливости асимптотик (37), (38). Это нетрудно сделать, используя полученные численные данные: при одной капле  $K_{20} N_1 = K_{20} K_0 c_1 = 0,34 < 1$ , при 20 каплях  $K_{20} N_{20} = K_{20} K_0 \times 20 c_1 = 6,8 > 1$ .

**Рис. 11.** Оценка погрешности при измерении ВАХ.

### 3. Кинетика комплексообразования в жидкých диэлектриках

С использованием основных положений кинетики реакций в растворах [37] в работе [98] дан теоретический анализ процессов комплексообразования в растворах жидкых диэлектриков. Здесь мы кратко изложим выводы этого анализа и приведем нашу оценку роли комплексообразования в реальных ситуациях.

Исследуя процесс комплексообразования, надо обратить внимание на одно существенное обстоятельство, а именно важность учета конечности размера ионов при расчете констант скоростей реакций. Мы уже убедились в этом, сравнивая экспериментальное и теоретическое значения константы ассоциации ионных пар. Отметим, что важность этого обстоятельства всегда осознавалась исследователями [33], но, к сожалению, не всегда принималась во внимание [36].

Кинетическая теория основана на следующих положениях: 1) лимитирующей стадией реакции является процесс сближения (удаления) реагирующих частиц, который контролируется диффузией и миграцией, 2) реакция происходит по схеме взаимодействия одиночной частицы (ион, диполь) — комплексный объект (ионная пара, тройник и т.д.). Доказывается, что функцию распределения местоположений частиц можно представить в виде  $f_n = W_{n-1}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n-1}) f(\mathbf{r})$ , где  $W_{n-1}$  определяет распределение  $n-1$  частиц внутри комплекса,  $f(\mathbf{r})$  — вероятность относительного положения одиночной частицы в окрестности комплекса, состоящего из  $n-1$  частиц,  $\mathbf{r}$  — вектор относительного положения одиночной частицы (с началом в центре комплекса).

Для функции  $f(\mathbf{r})$  методом моментов получено уравнение

$$-(D_{n-1} + D_1) \Delta f + \operatorname{div}[f(\mu_1 + \mu_{n-1}) \langle \mathbf{F}_{n-1,1} \rangle + \mu_{n-1} \langle \mathbf{F}_{n-1} \rangle - \mu_1 \langle \mathbf{F}_1 \rangle] = 0. \quad (44)$$

Здесь  $D_1$ ,  $\mu_1$ ,  $\mathbf{F}_1$  ( $D_{n-1}, \mu_{n-1}, \mathbf{F}_{n-1}$ ) — соответственно коэффициент диффузии, подвижность и внешняя сила, относящиеся к одиночной частице (комплексу),  $\mathbf{F}_{n-1,1}$  — сила взаимодействия между комплексом и частицей. Угловые скобки обозначают операцию усреднения по всем ориентациям комплекса.

Границные условия для функции  $f$  в случае рекомбинации имеют вид

$$r = R_{12} : f = 0; \quad r \rightarrow \infty : f \rightarrow 1, \quad (45)$$

в случае диссоциации

$$\int_{V_*} f dV = 1, \quad r \rightarrow \infty : f \rightarrow 0, \quad (46)$$

где  $V_*$  — область, охватывающая комплекс, в которой частицы считаются связанными.

Константы скорости диссоциации  $k$  и рекомбинации  $\alpha$  записываются в виде

$$k = \int_S \mathbf{i} \cdot \mathbf{n} dS, \quad (47)$$

$$\alpha = - \int_S \mathbf{i} \cdot \mathbf{n} dS. \quad (48)$$

Здесь

$$\mathbf{i} = -(D_{n-1} + D_1) \nabla f + f[(\mu_1 + \mu_{n-1}) \langle \mathbf{F}_{n-1,1} \rangle + \mu_{n-1} \langle \mathbf{F}_1 \rangle - \mu_1 \langle \mathbf{F}_1 \rangle]$$

— вектор относительной плотности потока вероятности,  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль к сфере  $S$ , симметрично охватывающей комплекс.

Приведем результаты расчетов, следя [98].

#### 3.1. Кинетика диссоциации ионных пар

Для скорости диссоциации ионных пар имеем

$$k_2 = 4\pi(D_1 + D_2) l_B A F(p), \quad (49)$$

где  $l_B = 2r_B$ ,  $F(p)$  — функция Онзагера (см. (10)). Константа  $A$  определяется соотношением

$$A^{-1} = 2\pi l_B^3 \int_0^{\theta_*} \int_{\delta_1}^{S_*(\theta)} \exp \left[ \frac{1}{s} + 4p^2(1 - \cos \theta) \right] \times \\ \times I(s, \cos \theta) s ds \sin \theta d\theta, \quad (50)$$

$$I(s, \cos \theta) = \int_0^1 I_0(\mu \sqrt{t}) \exp \left( -\frac{t}{s} \right) dt, \quad \mu = 4p \cos \frac{\theta}{2},$$

$$S_*(\theta) = \frac{1}{1 + \sqrt{1 + 4p^2 \cos \theta}}.$$

Здесь угол  $\theta_*$  находится из уравнения

$$\cos \theta_* = -\frac{1}{4p^2},$$

параметр  $\delta_1 = \delta/2$ , где  $\delta = R_{12}/r_B$  определен в (15),  $I_0$  — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка.

Интеграл (50) можно вычислить приближенно в предельном случае  $\delta_1 \ll 1, p \leq 1$ :

$$A^{-1} = 4\pi l_B^3 \delta_1^4 \exp \left( \frac{1}{\delta_1} \right). \quad (51)$$

При подстановке (51) в (49) получаем результат Онзагера (17).

В другом предельном случае  $\delta_1 \ll 1, 4p \gg 1$ , но  $4p^2 \delta_1^2 \ll 1$  для функции Онзагера получаем поправку к асимптотике Онзагера

$$F(p) \rightarrow \frac{\exp 4p}{4p\sqrt{2\pi p}} \left[ 1 + \frac{\exp(-1/\delta_1)}{4p\sqrt{2\pi p}\delta_1^4} \int_{1/\sqrt{2}}^1 \frac{S_*^2(x) \exp 4px}{\sqrt{x}} dx \right]^{-1}. \quad (52)$$

В работе [98] показано, что подход Онзагера справедлив только в применении к точечным ионам  $\delta_1 \rightarrow 0$ . Для мелких, но конечных размеров ионов, когда  $\delta_1 \ll 1$ , формулы (50), (52) являются уточнением теории Онзагера. В частности, из (52) видно, что в сильных полях скорость диссоциации возрастает не так быстро, как это должно быть по теории Онзагера. Вполне возможно, что именно этим обстоятельством объясняется расхождение теории с расчетами [99]. Степень воздействия внешнего поля на процессы диссоциации и рекомбинации можно определить параметром  $4p = \sqrt{E/E_*}$ , где для однозарядовых ионов  $E_* = e/(64\pi\epsilon_B^2)$ . Если  $E \geq E_*$ , то влияние внешнего поля необходимо учитывать, при  $E \ll E_*$  влияние поля пренебрежимо мало и его можно не принимать во внимание.

Рамки применимости подхода Онзагера и типичные значения параметров можно видеть из числовых данных табл. 4, приведенных для комнатных температур  $T = 300$  К. Из этих данных следует, что для неполярных растворителей ( $\epsilon/\epsilon_0 \geq 5$ ) и достаточно сильных полей расчеты Онзагера неприменимы. Отметим, что в этих данных при вычислении радиусов ионов предполагалось совпадение радиусов нейтральной молекулы и соответствующего ей иона (это является довольно грубым приближением, впрочем, как и предположение о сферичности иона).

### 3.2. Скорость рекомбинации двух ионов

Теория Онзагера предсказывает независимость скорости рекомбинации иона  $\alpha$  от напряженности внешнего поля. Учет конечности размеров ионов при  $4p^2\delta_1^2 \ll 1$  дает иной результат:

$$\alpha = \alpha_0 \left[ 1 + \exp \left( -\frac{1}{\delta_1} \right) F(p) \right], \quad (53)$$

где  $\alpha_0$  определяется согласно (10),  $F(p)$  — фактор Онзагера. Из этого соотношения видно, что в сильных полях скорость рекомбинации имеет тенденцию к росту; в пределе точечных ионов  $\delta_1 \rightarrow 0$  скорость рекомбинации не зависит от напряженности внешнего поля.

### 3.3. Скорость рекомбинации иона и диполя

Можно показать [98], что влияние внешнего электрического поля на процесс диссоциации тройника на ионную пару и моноион и их рекомбинацию определяется параметром  $q = p^2 r_d / r_B$ , где  $r_d$  — характерный статистический размер ионного тройника, определяемый как

$$r_d = \sqrt{\frac{ed_0}{4\pi\epsilon k_B T}}. \quad (54)$$

Здесь  $d_0$  — дипольный момент ионной пары.

Простые оценки показывают, что вплоть до пробойных полей параметр  $q < 1$ , поэтому в первом приближении влиянием внешнего поля можно пренебречь.

При рекомбинации достаточно использовать асимптотику средней силы взаимодействия между ионом и диполем [98], выражение для которой имеет вид

$$\langle \mathbf{F}_{1,2} \rangle = -2 \frac{ed_0}{4\pi\epsilon} \frac{L(\xi)}{r^2} \mathbf{r}^0, \quad \xi = \frac{d_0 E_i}{k_B T}, \quad \mathbf{r}^0 = \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (55)$$

где  $L(\xi) = \coth \xi - \xi^{-1}$  — функция Ланжеvена,  $E_i = e/4\pi\epsilon r^2$  — поле иона.

После подстановки (55) в (44) с учетом  $\langle \mathbf{F}_1 \rangle = \langle \mathbf{F}_2 \rangle = 0$  получаем обыкновенное дифференциальное уравнение, которое легко интегрируется. Вычисления приводят к следующему выражению для коэффициента рекомбинации иона и диполя:

$$\alpha_{12} = \frac{4\pi(D_1 + D_2)r_d}{Q_1}, \quad (56)$$

$$Q_1 = \int_0^{1/\delta_3} \frac{x^2 dx}{\sinh x^2}, \quad \delta_3 = \frac{R_{13} + R_{12}}{r_d}.$$

Здесь  $R_{ik}$  — сумма радиусов  $i$ -го и  $k$ -го ионов (ионы 1 и 3 считаются связанными, 2 — свободный).

### 3.4. Скорость диссоциации ионного тройника на ионную пару и моноион

При диссоциации тройника моноион движется в среднем поле диполя на близком расстоянии от него, поэтому в этом случае необходимо вычислять полную среднюю силу взаимодействия между ионом и диполем. Несколько громоздкие вычисления приводят к следующему результату:

$$k_3 = \frac{D_1 + D_2}{r_B^2 Q_2}, \quad (57)$$

$$Q_2 = \int_{\delta_3}^{\delta_D} \exp \Pi(s) H(s) ds, \quad (58)$$

$$H(s) = \int_s^\infty \frac{\exp \Pi(s)}{s^2} ds, \quad \Pi(s) = \int_s^\infty f_{12}(s) ds,$$

$$f_{12}(s) = C(s) \int_{-1}^1 W(s, x) \frac{s - \delta_1 x}{R(s, x)} dx,$$

$$W(s, x) = \exp \frac{2}{R(s, x)}, \quad R(s, x) = (s^2 + \delta_{13}^2 - 2s\delta_{13}x)^{1/2},$$

$$C(s) = \frac{1}{\int_{-1}^1 W(s, x) dx}, \quad \delta_{13} = \frac{R_{13}}{r_B},$$

$$\delta_D = \frac{r_d}{r_B}, \quad \delta_3 = \frac{R_{13} + R_{12}}{r_d}.$$

Интеграл (58) при  $\delta_3 \ll \delta_D \ll 1$  можно вычислить приближенно:

$$Q_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2e}} \frac{(\delta_{13} + \delta)^4 \delta^2}{(\delta_{13} + 2\delta)\delta_{13}^{3/2}} \exp \left( \frac{1}{\delta} \right). \quad (59)$$

Здесь  $e = 2,71\dots$  — показатель экспоненты,  $\delta = R_{12}/r_B$ .

Для оценочных результатов полезно привести выражения для случая ионов одинакового радиуса:

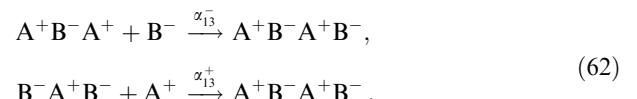
$$k_3 = \frac{D_1 + D_2}{r_B^2} \delta^{-7/2} \exp \left( -\frac{1}{\delta} \right), \quad \delta = \frac{R_{12}}{r_B}, \quad (60)$$

$$K_{30} = \frac{\alpha_{12}}{k_3} = 3,7\pi r_B^3 \delta^4 \exp \left( \frac{1}{\delta} \right). \quad (61)$$

Обратим внимание, что последнее соотношение, полученное кинетическим методом, только числовым множителем отличается от формулы (21), полученной на основании модельных представлений.

### 3.5. Кинетика четырехзарядных ионных комплексов

Четырехзарядные ионные комплексы  $A^+B^-A^+B^-$  могут образовываться в результате рекомбинации ионных тройников и свободных ионов, а также ионных пар:



Реакции (62) обусловлены сильным ион-ионным взаимодействием, поэтому коэффициенты рекомбинации  $\alpha_{13}^+$  и  $\alpha_{13}^-$  можно найти по формуле Дебая (10) или уточненной формуле (53). Коэффициент рекомбинации  $\alpha_{22}$  реакции (63) определяется слабым диполь-дипольным взаимо-

действием. Для вычисления  $\alpha_{22}$  можно использовать уравнение (44). Несколько громоздкие расчеты приводят к следующему выражению:

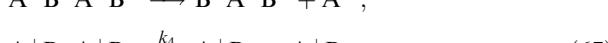
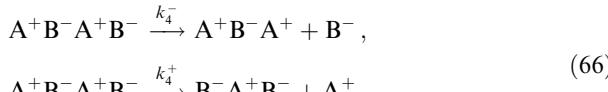
$$\alpha_{22} = 4\pi(D_1 + D_2)r_{dd}, \quad (64)$$

$$r_{dd} = \left( \frac{d_1 d_2}{4\pi\epsilon k_B T} \right)^{1/3}. \quad (65)$$

Здесь в формуле (64) опущен множитель порядка 1 (равный 1,07), параметр  $r_{dd}$  определяет статический размер линейного четырехзарядного ионного комплекса,  $d_1$  ( $d_2$ ) — дипольные моменты рекомбинирующих диполей (в случае реакции (63)  $d_1 = d_2$ ).

Отметим, что формула (64) справедлива и для рекомбинации двух магнитных диполей. В этом случае  $r_{dd} = (\mu m_1 m_2 / 4\pi k_B T)^{1/3}$ , где  $\mu$  — абсолютная магнитная проницаемость несущей среды (например, жидкости или твердого тела),  $m_1, m_2$  — магнитные моменты диполей.

Четырехзарядные комплексы могут распадаться на свободный ион и ионный комплекс и на две ионные пары:



Для вычисления констант скоростей этих реакций необходимо знать статистическую структуру четырехзарядного комплекса. Когда ионы в ионной паре связаны дополнительно и химической связью, наиболее вероятно расположение диполей в виде линейной цепочки. Этот вывод был обоснован теоретически [100] и доказан экспериментально на примере магнитных диполей в магнитных коллоидах [101]. В случае ионов, связанных только электростатическими силами, наиболее вероятная конфигурация определяется условием максимальности энергии связи. Очевидно, эта конфигурация — квадрат, в противоположных вершинах которого находятся однополярные ионы. Максимальный статический размер четырехионника по диагонали квадрата равен  $r_4 = (4\sqrt{2} - 2)r_B$ , где  $r_B$  — размер ионной пары (11). Вычисление констант скоростей реакций распада четырехионников (66), (67) в общем случае представляет довольно сложную задачу и, на наш взгляд, заслуживает отдельного рассмотрения.

Для линейной дипольной цепочки константу равновесия реакции (63), (67) можно оценить методом Фуосса — Краусса по формуле (19):

$$K_{40} = 4\pi \int_{R_{12}}^{r_{dd}} \exp\left(-\frac{U}{r_B T}\right) r^2 dr, \quad U = -\frac{2d_1 d_2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{r^3},$$

где  $R_{12}$  — минимальное расстояние сближения двух параллельных диполей, расположенных на одной прямой,  $U$  — их энергия взаимодействия.

При  $R_{12} \ll r_{dd}$  имеем приближенно

$$K_{40} \approx \frac{2\pi}{3} r_{dd}^3 \delta_4^6 \exp\left(\frac{2}{\delta_4^3}\right), \quad \delta_4 = \frac{R_{12}}{r_{dd}}. \quad (68)$$

Используя соотношение  $\alpha_{22}/k_4 = K_{40}$ , можно вычислить константу скорости диссоциации четырехионника

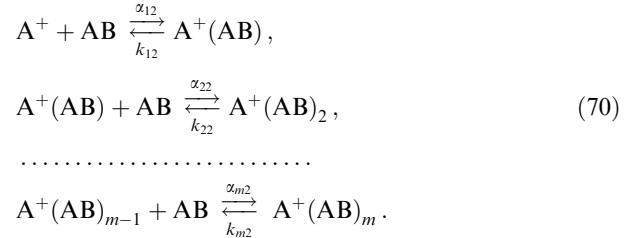
на два диполя

$$k_4 = \frac{\alpha_{22}}{K_{40}} = 1,5(D_1 + D_2)r_{dd}^{-2}\delta_4^{-6} \exp\left(-\frac{2}{\delta_4^3}\right). \quad (69)$$

Эта формула при соответствующем определении  $r_{dd}$  описывает скорость распада двухзвенной магнитной цепочки на два магнитных диполя.

### 3.6. Кинетика ионно-дипольных кластеров

В концентрированных растворах полярных жидкостей в полярных (например, бутолового спирта в трансформаторном масле) возможно образование так называемых ионно-дипольных кластеров типа  $A^+(AB)_m$ , где  $AB$  — полярная молекула (в том числе и ионная пара),  $m$  — число полярных молекул. Считается, что подобные структуры могут играть главную роль в развитии ЭГД-течений и образования специфических биполярных электродных структур [47, 58]. Кинетика образования ионно-дипольного кластера определяется последовательностью реакций



Здесь изменено обозначение констант реакций:  $\alpha_{i2}, k_{i2}$  — скорости рекомбинации и диссоциации в  $i$ -й реакции.

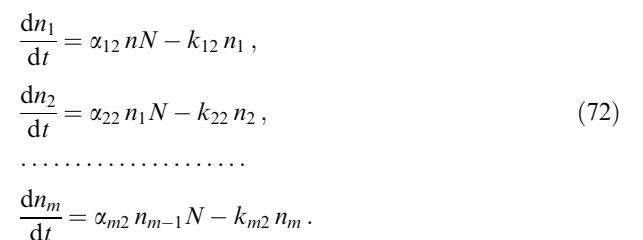
Для получения критерия существования ионно-дипольных кластеров будем считать, что диполи заполняют только первую координационную сферу около иона  $A^+$  и влиянием диполей в ионно-дипольном кластере на процессы диссоциации и рекомбинации в  $i$ -й реакции можно пренебречь. В этом случае согласно (56), (60) имеем

$$\alpha_{n2} = 2,7\pi(D_{n-1} + D_2)r_d, \quad (71)$$

$$k_{n2} = (D_{n-1} + D_2)r_B^{-2}\delta^{-7/2} \exp\left(-\frac{1}{\delta}\right), \quad \delta = \frac{R_{12}}{r_B}, \quad (72)$$

где  $R_{12}$  — минимальное расстояние, на которое сближаются ион  $A^+$  и диполь,  $r_d = \sqrt{2R_{13}r_B}$  — эффективный размер ионно-дипольного кластера,  $R_{13}$  — длина диполя.

Из (71) следует, что константы ассоциации всех реакций (70) одинаковы и равны константе  $K_{30}$ , описываемой формулой (61). Обозначим через  $N$  концентрацию дипольных молекул  $AB$ ,  $n$  — концентрацию свободных ионов  $A^+$ ,  $n_i$  — концентрацию ионно-дипольных комплексов  $A^+(AB)_i$ . Согласно химической кинетике концентрации  $n_i$  определяются следующей системой уравнений:



Из (72) следует, что характерное время прохождения  $i$ -й реакции

$$\tau_i = \frac{1}{k_{i2}} = \frac{r_d^2}{D_2 + D_{i-1}} \delta^{7/2} \exp\left(\frac{1}{\delta}\right). \quad (73)$$

При типичных значениях  $R_{12} \sim R_{13} \sim 7 \text{ \AA}$ ,  $r_B \sim 126 \text{ \AA}$ ,  $D_2 \sim 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  характерные времена  $\tau_i$  чрезвычайно малы ( $\tau_i \sim 10^{-4} \text{ с}$ ), поэтому в экспериментах распределение концентраций устанавливается практически мгновенно и зависит только от степени перемешивания раствора.

В равновесии из (72) имеем

$$n_1 = (K_{30}N)n, \quad n_i = (K_{30}N)n_{i-1} = (K_{30}N)^i n, \quad i \geq 2. \quad (74)$$

Отсюда видно, что при  $K_{30}N < 1$  равновесные концентрации ионно-дипольных кластеров, содержащих  $i$  диполей, убывают по геометрической прогрессии, а при  $K_{30}N > 1$  имеет место седиментационная неустойчивость. В этом случае ионно-дипольные комплексы эволюционируют в капельные макромолекулы, которые, слипаясь, выпадают в осадок. Наличие такой седиментационной неустойчивости часто наблюдается в экспериментах, что обуславливает плохую растворимость полярных жидкостей в неполярных.

#### 4. Заключение

В заключение сформулируем следующие выводы общего характера.

1. Имеется достаточно ясное представление о закономерностях электронной проводимости в аморфных неполярных средах и условиях перехода электронной проводимости в ионную.

2. Ионная электропроводность может быть неконтролируемой (за счет адсорбции из атмосферы кислорода, воды и др. примесей) либо контролируемой, когда в очищенную и высушеннную жидкость добавляют специальные ионизирующие добавки типа молекулярного йода, спиртов и т.д. Последний случай наиболее важен как с практической, так и с теоретической точек зрения. В частности, ионизация жидкости в этом случае происходит по механизму окислительно-восстановительных реакций в две стадии. В первой образуются молекулярные комплексы с последующим формированием ионных

пар (реакция характеризуется константой ионизации  $K_0$ ), во второй — распад ионных пар на свободные ионы (реакция характеризуется константой ассоциации  $K_2$ ).

3. Осознана существенная роль процессов комплексообразования в ионной электропроводности жидких диэлектриков. Типы ионных реакций комплексообразования и соответствующие скорости реакций (диссоциации и рекомбинации) суммированы в табл. 5. Из таблицы видно, что скорости диссоциации ионных комплексов подчиняются закону Аррениуса  $k = k_0 \exp(-E_A/k_B T)$ , где  $E_A$  — энергия связи между взаимодействующими компонентами на минимальном расстоянии друг от друга. Следует отметить, что это расстояние является определяющим для вычисления скоростей диссоциации и его необходимо рассчитывать с учетом взаимодействия заряженных компонент с окружающей средой (сольватации). Очевидно, в этом случае эффективный размер иона значительно больше его эффективного радиуса без учета сольватации (радиуса свободных ионов). Это может быть причиной расхождения в расчетах констант скоростей реакций статистическими методами (например, методом статистических сумм [102]) и кинетическими методами. В настоящее время это обстоятельство осознано, например локальная поляризация среды является главным фактором в расчетах подвижности как электронов [103], так и ионов [104].

Обратим внимание на то, что формулы для коэффициентов рекомбинации также имеют одну и ту же структуру: константа, умноженная на сумму коэффициентов диффузии и на эффективный размер комплекса.

4. Константы ионизации  $K_0$ , ассоциации ионных пар  $K_2$  и ионных тройников  $K_3$  можно измерять по данным низковольтной омической проводимости при титровании диэлектрика его насыщенным раствором.

5. В неполярных средах при концентрации ионных пар  $N_0$ , удовлетворяющих условиям  $K_{30}N_0 \ll 1$ , электропроводность осуществляется только моногионами, при  $K_{30}N_0 \leq 1$  — моно- и комплексными ионами, а при  $K_{30}N_0 > 1$  имеет место седиментационная неустойчивость раствора.

6. Актуален вопрос об учете влияния внешнего высоковольтного поля на диссоциационно-рекомбинационные процессы. Совершенно ясно, что теория Онзагера является ограниченной, т.е. справедливой в пределе точечных ионов. Поправки на случай ионов конечных размеров показывают, что внешнее поле усиливает скорость рекомбинации ионов (в теории Онзагера внеш-

Таблица 5. Типы реакций комплексообразования и соответствующие им скорости реакций

Реакция	Коэффициент рекомбинации $\alpha$	Скорость диссоциации $k$	Характерный размер ионных комплексов	Малый параметр
$A^+B^- \rightleftharpoons A^+B^-$	$8\pi(D_1 + D_2)r_B$	$\frac{D_1 + D_2}{4r_B^2} \delta^{-4} \exp\left(-\frac{2}{\delta}\right)$	$r_B = \frac{e^2}{8\pi\epsilon k_B T}$	$\delta = \frac{R_{12}}{r_B}$
$A^+B^- + A^+ \rightleftharpoons A^+B^-A^+$	$2,7\pi(D_1 + D_2)r_d$	$\frac{D_1 + D_2}{r_B^2} \delta^{-7/2} \exp\left(-\frac{1}{\delta}\right)$	$r_d = \sqrt{2\delta} r_B$	$\delta = \frac{R_{12}}{r_B}$
$A^+B^- + A^+B^- \rightleftharpoons A^+B^-A^+B^-$	$4\pi(D_1 + D_2)r_{dd}$	$\frac{1,5(D_1 + D_2)}{r_{dd}^2} \delta_4^{-6} \exp\left(-\frac{2}{\delta_4^3}\right)$	$r_{dd} = \left(\frac{d_0^2}{4\pi\epsilon k_B T}\right)^{1/3} = (2R_{12}^2 r_B)^{1/3}$	$\delta_4 = \frac{R_{12}}{r_{dd}}$
$A^+(AB)_{n-1} + AB \rightleftharpoons A^+(AB)_n$	$2,7\pi(D_{n-1} + D_2)r_d$	$\frac{D_{n-1} + D_2}{r_B^2} \delta^{-7/2} \exp\left(-\frac{1}{\delta}\right)$	$r_d = \sqrt{2\delta} r_B$	$\delta = \frac{R_{12}}{r_B}$

нее поле не влияет на рекомбинацию), а скорость диссоциации имеет более сложную зависимость от напряженности внешнего электрического поля и существенно отличается от фактора Онзагера.

7. Полное представление о закономерностях электропроводности жидкых диэлектриков невозможно без учета контактных процессов на границе раздела жидкий диэлектрик – электрод, таких как формирование двойного электрического слоя, влияние поверхности раздела на диссоциационно-рекомбинационные процессы в приповерхностной области (посредством сил изображения и т.д.), эмиссия электронов с микроострийковых неоднородностей, окислительно-восстановительные процессы как инжекционного типа, так и по разрядке ионов и, наконец, влияние адсорбционных пленок на электронный обмен между электродом и ионной компонентой. Эти вопросы в настоящее время вызывают большой интерес и ознакомление с ними требует отдельного рассмотрения.

Выражаю благодарность А.Е. Кузько за помощь в проведении экспериментов.

Работа поддержанна грантом РФФИ № 00-02-17955.

## Список литературы

1. Сканави Г И *Физика диэлектриков: область слабых полей* (М.: Физматгиз, 1949)
2. Сканави Г И *Физика диэлектриков: область сильных полей* (М.: Физматгиз, 1958)
3. Адамчевский И *Электрическая проводимость жидких диэлектриков* (Л.: Энергия, 1972)
4. Thomson J J, Thomson G P *Conduction of Electricity through Gases* Vol. 1 3rd ed. (Cambridge: Univ. Press, 1928)
5. Никурадзе А *Жидкие диэлектрики* (М.-Л.: ОНТИ НКТМ, 1936)
6. Felici N J *Direct Current A* **2** 147 (1971)
7. Остроумов Г А *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей* (М.: Наука, 1979)
8. Болога М К, Гросу Ф П, Кожухарь И А *Электроконвекция и теплообмен* (Кишинев: Штиинца, 1977)
9. Томилов А П и др. *Электрохимия органических соединений* (Л.: Химия, 1968)
10. Davis H T, Brown R G *Adv. Chem. Phys. Non-simple Liqu.* **31** 329 (1975)
11. Levine J, Sanders T M (Jr) *Phys. Rev. Lett.* **8** 159 (1962)
12. Levine J L, Sanders T M (Jr) *Phys. Rev.* **154** 138 (1967)
13. Ferrell R A *Phys. Rev.* **108** 167 (1957)
14. Kuper C G *Phys. Rev.* **122** 1007 (1961)
15. Tyndall A M *The Mobility of Positive Ions in Gases* (Cambridge: The Univ. Press, 1938)
16. Cohen M H, Lekner J *Phys. Rev.* **158** 305 (1967)
17. Lekner J *Phys. Rev.* **158** 130 (1967)
18. Harrison H R, Springett B E *Chem. Phys. Lett.* **10** 418 (1971)
19. Jahneke J A, Silver M *Chem. Phys. Lett.* **19** 231 (1973)
20. Springett B E, Jortner J, Cohen M H J. *Chem. Phys.* **48** 2720 (1968)
21. Miller L S, Howe S, Spear W E *Phys. Rev.* **166** 871 (1968)
22. Bakale G, Schmidt W F Z. *Naturforsch.* **28** 511 (1973)
23. Minday R M, Schmidt L D, Davis H T J. *Phys. Chem.* **76** 443 (1972)
24. Davis H T, Schmidt W F, Brown R G, in *Electrons in Fluids: the Nature of Metal-Ammonia Solutions* (Eds J Jortner, N R Kestner) (Berlin: Springer, 1973) p. 393
25. Bakale G, Schmidt W F *Chem. Phys. Lett.* **22** 164 (1973)
26. Holroyd R A, Allen M J. *Chem. Phys.* **54** 5014 (1971)
27. Holroyd R A, Dichter B F, Schwartz H A J. *Phys. Chem.* **76** 3794 (1972)
28. Holroyd R A J. *Chem. Phys.* **57** 3007 (1972)
29. Beck G, Thomas J K *Chem. Phys. Lett.* **13** 295 (1972)
30. Beck G, Thomas J K J. *Chem. Phys.* **57** 3649 (1972)
31. Beck G, Thomas J K J. *Chem. Phys.* **60** 1705 (1974)
32. Allen A O, Holroyd R A J. *Phys. Chem.* **78** 796 (1974)
33. Измайлов Н А *Электрохимия растворов* (М.: Химия, 1966)
34. Даниэльс Ф, Олберти Р *Физическая химия* (М.: Мир, 1978)
35. Gallagher T J *Simple Dielectric Liquids. Mobility, Conduction, and Breakdown* (Oxford: Clarendon Press, 1975)
36. Onsager L *J. Chem. Phys.* **2** 599 (1934)
37. Smoluchowski M *Phys. Z.* **17** 593 (1916)
38. Blumentrits A *Ann. Phys. (Leipzig)* **1** 195 (1929)
39. Falkenhagen H *Phys. Z.* **32** 353 (1931)
40. Wien M *Phys. Z.* **29** 751 (1928)
41. Bjerrum N K. *Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **7** 9 (1926)
42. Onsager L, Fuoss R M *J. Chem. Phys.* **36** 2689 (1932)
43. Krauss C, Fuoss R J. *Am. Chem. Soc.* **55** 21 (1933)
44. Debye P *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **82** 265 (1942)
45. Copenhafer D T, Krause C J. *Am. Chem. Soc.* **73** 4557 (1951)
46. Fuoss R *J. Am. Chem. Soc.* **80** 5069 (1958)
47. Стишков Ю К, Остапенко А А *Электрогидродинамические течения в жидкых диэлектриках* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1989)
48. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979)
49. Zhakin A I *Electrohydrodynamics: Basic Concepts, Problems and Applications* (Kursk: Technical Univ. Press, 1996)
50. Жакин А И *Физико-химическая гидродинамика многокомпонентных и дисперсных сред* (Курск: Изд-во КГТУ, 1999)
51. Zhakin A I, in *Electrohydrodynamics* (CISM Courses and Lectures, No. 380, Ed. A Castellanos) (Wien: Springer, 1998) p. 83
52. Langevin P *Ann. Chim. Phys.* **28** 433 (1903)
53. Смирнов Б М *Введение в физику плазмы* (М.: Наука, 1975)
54. Gemant A *Phys. Z.* **29** 289 (1928)
55. Gemant A *Elektrophysik der Isolierstoffe* (Berlin: J. Springer, 1930)
56. Durant P, Fournie P, in *Proc. Lancaster Conf., Lancaster, UK, 1970*, p. 142
57. Felici N J *Direct Current B* **2** 90 (1971)
58. Рычков Ю М, Стишков Ю К *Кolloидный журнал*. **6** 1204 (1978)
59. Мицкевич П К, Казацкая Л С *Электронная обработка материалов* (2) 51 (1968)
60. Жакин А И, Федоненко А И *Электронная обработка материалов* (4) 41 (1983)
61. Жакин А И, Тарапов И Е, Федоненко А И *Электронная обработка материалов* (5) 37 (1983)
62. Zahnh M, Chatelon H J. *Appl. Phys.* **48** 1797 (1977)
63. Жданов С И, Грачева И П *Электрохимия жидких кристаллов* (М.: Химия, 1979)
64. Felici N J, Lacroix J C J. *Electrostat.* **5** 135 (1978)
65. Atten P, Lacroix J C J. *Electrostat.* **5** 439 (1978)
66. Little R P, Whithney W T J. *Appl. Phys.* **34** 2430 (1963)
67. Литвинов Е А, Месяц Г А, Прокуровский Д И *УФН* **139** 265 (1983)
68. Месяц Г А *УФН* **165** 601 (1995)
69. Жакин А И *Магнитная гидродинамика* **18** (2) 70 (1982)
70. Федоненко А И, Жакин А И *Магнитная гидродинамика* **18** (3) 74 (1982)
71. Косвинцев С Р, Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Пермь: ПГУ, 1993)
72. Voinov M, Dunnett J J. *Am. Electrochem. Soc.* **120** 922 (1973)
73. Atten P, in *Electrohydrodynamics* (CISM Courses and Lectures, No. 380, Ed. A Castellanos) (Wien: Springer, 1998) p. 213
74. Жакин А И *Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа* (4) 3 (1986)
75. Жакин А И *Электронная обработка материалов* (2) 48 (1988)
76. Жакин А И, в кн. *Гидромеханика и теплообмен в невесомости* (Под ред. В.И. Полежаева) (Новосибирск: СО АН СССР, 1988) с. 45
77. Castellanos A, in *Electrohydrodynamics* (CISM Courses and Lectures, No. 380, Ed. A Castellanos) (Wien: Springer, 1998) p. 1
78. Adamczewski I *Ann. Phys. (Leipzig)* **8** 309 (1937)
79. Grovski O, Terlecki I *Acta Phys. Pol.* **18** 185 (1959)
80. Grovski O *Nature* **194** 173 (1962)
81. Hummel A, Allen A O, Watson F (Jr) *J. Chem. Phys.* **44** 3431 (1966)
82. Schmidt W Z. *Naturforsch.* **236** 126 (1968)
83. Secker P E, Lewis T J Br. *J. Appl. Phys.* **16** 1649 (1965)
84. Gray E, Lewis T J Br. *J. Appl. Phys.* **16** 1049 (1965)
85. Belmont M R, Secker P E J. *Phys. D: Appl. Phys.* **5** 2212 (1972)
86. Schmidt W, Allen A J. *Chem. Phys.* **52** 4788 (1970)
87. LeBlanc O J. *Chem. Phys.* **30** 1443 (1959)

88. Chong P, Inishi Y *Tech. Rep. Osaka Univ.* **10** 545 (1960)
89. Terlecki I *Nature* **194** 172 (1962)
90. Minday R M, Schmidt L D, Davis H T *J. Chem. Phys.* **54** 3112 (1971)
91. Brignell J E, Buttle A *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** 1560 (1971)
92. Essex V, Secker P E *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1** 63 (1968)
93. Essex V, Secker P E *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2** 1107 (1969)
94. Taylor R, House H, in *Proc. of the 4th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Dublin, Ireland, July 25–27, 1972* (Dublin: The Conference, 1972) p. 1
95. Сажин Б И, Шуваев В П *Электрохимия* **2** 831 (1966)
96. Dikarev B et al., in *Proc. of 1999 IEEE 13th Intern. Conf. on Dielectric Liquids (ICDL'99), Nara, Japan, July 20–25, 1999* (Piscataway, NJ: IEEE, 1999) p. 33
97. Карасев Г Г *Электронная обработка материалов* (4) 37 (1986)
98. Жакин А И и др. *Изв. Курского гос. техн. унив.* (7) 58 (2001)
99. Pontiga F, Castellanos A *IEEE Trans. Ind. Appl.* **32** 816 (1996)
100. Gennes P G, Pincus P A *Phys. Kondens. Mater.* **11** 189 (1970)
101. Шлиомис М И *УФН* **112** 427 (1974)
102. Цянь Сюэ-Сень *Физическая механика* (Перевод с китайского под ред. Р Г Баранцева) (М.: Мир, 1965)
103. Atrazhev V M, Timoshkin I V, in *Proc. of 1996 IEEE 12th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Rome, Italy, July 15–19, 1996* (New York: IEEE, 1996) p. 41
104. Khrapak A G, Volykhin K F, in *Proc. 12th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids* (Rome, Italy, 1996) p. 29

## Ionic conductivity and complexation in liquid dielectrics

**A.I. Zhakin**

*Kursk State Technical University,  
ul. 50 Let Oktyabrya 94, 305040 Kursk, Russian Federation  
Tel. (7-0712) 56-05 90. Fax (7-0712) 56-18 85  
E-mail: zhakin@mail.ru*

Electronic and ionic conductivity in non-polar liquids is reviewed. Theoretical results on ionic complexation (ion pairs and triplets, dipole-dipole chains, ion-dipole clusters) in liquid dielectrics in an intense external electric field are considered, and the relation between the complexation process and ionic conductivity is discussed. Experimental results supporting the possibility of complexation are presented and compared with theoretical calculations. Onsager's theory about the effect of an intense external electric field on ion pair dissociation is corrected for the finite size of ions.

PACS numbers: **51.50.+v**, 66.10.Ed, 82.30.Fi

Bibliography — 104 references

*Received 12 November 2001, revised 30 May 2002*