

На правах рукописи

Риц

Франц Елизавета Александровна

**НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ
ИОНОСЕЛЕКТИВНОЙ МИКРОЧАСТИЦЫ**

01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Пермь – 2020

Работа выполнена на кафедре прикладной математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО КубГУ), г. Краснодар.

Научный руководитель: **Демёхин Евгений Афанасьевич**, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Зубарев Николай Михайлович**, доктор физико-математических наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН, ведущий научный сотрудник ФГБУН "Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук", г. Екатеринбург;

Алабужев Алексей Анатольевич, кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБУН "Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук" (филиал – "Институт механики сплошных сред УрО РАН"), старший научный сотрудник лаборатории вычислительной гидродинамики (г. Пермь).

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет", г. Ростов-на-Дону

Защита состоится **19 ноября 2020 г.** в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.036.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук (филиал – Институт механики сплошных сред УрО РАН) по адресу: 614013, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 1; тел: (342) 237-84-61; факс: (342) 237-84-87; сайт: www.icmm.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан « ____ » октября 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, доцент



/ А.Л. Зуев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Электрокинетические явления в настоящее время находят широкое применение. Это в первую очередь связано с последними разработками в области производства микромасштабных устройств и технологическими перспективами создания микрофлюидных «лабораторий на чипе». В большинстве подобных устройств имеется рабочая жидкость, которую необходимо приводить в движение.

Методы, которые используются на практике для приведения жидкости в движение в обычных масштабах, часто основаны на неустойчивости жидкости, вызванной инерцией. Однако в микромасштабах это явление подавляется вязкими силами. Таким образом, жидкость должна приводиться в движение не за счет турбулентности, а за счет сил молекулярной диффузии. В очень малых масштабах молекулярная диффузия происходит достаточно быстро. Однако в микрофлюидных устройствах с типичным размером в диапазоне от 10 до 100 мкм, для смешивания жидкостей с коэффициентом диффузии порядка 10^{-10} м²/с потребуется порядка 100 секунд. Возникает так же другое ограничение, связанное с тем, что управляемый давлением расход через каналы с малым поперечным сечением уменьшается по третьей или четвертой степени размера канала. Поэтому возникает потребность в новых способах прокачки, смешивания, манипуляции и разделения жидкостей в микромасштабах.

Электрокинетические явления предоставляют собой один из самых популярных и эффективных немеханических способов привести жидкость в движение в микро- и наномасштабах. Основная идея состоит в следующем: жидкость, в которой имеются ионы растворенного вещества (электролит), примыкает к заряженной твердой поверхности, в роли которой могут выступать стенки микроканала или находящиеся в электролите микрочастицы. Диффузионное облако противоположно заряженных ионов собирается около этой поверхности. Внешнее электрическое поле производит силу, действующую на заряженный диффузионный слой, что вызывает поток жидкости относительно частицы или твердой поверхности. Электрокинетическое течение около неподвижной поверхности называется электроосмотическим течением, а электрокинетическое движение взвешенных в жидкости частиц называется электрофорезом. Электроосмос и электрофорез имеют широкую область приложений в аналитической химии, в задачах смешивания жидкостей, в изменении теплопроводных свойств вещества, разделении частиц, движущихся в жидкости по размеру и другим свойствам.

Использование ионоселективных частиц, например в задачах смешивания жидкостей в микромасштабах, исследуется с недавних пор. Одним из важнейших преимуществ таких частиц в сравнении с хорошо изученными диэлектрическими частицами является значительно более высокая электрофоретическая скорость. В статье Мишук было показано, что проводящая электрический ток катионо-обменная частица может приобретать скорость в десятки раз выше по сравнению с диэлектрической частицей. В статье Daghighi было показано, насколько эффективными могут быть такие частицы при смешивании жидкостей.

Целью диссертационной работы является теоретическое исследование движения сферической ионоселективной микрочастицы в постоянном электрическом поле в широком диапазоне напряженностей электрического поля.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Сформулировать задачу о движении ионоселективной микрочастицы, проницаемой для одного типа ионов, в растворе бинарного электролита при наложении внешнего электрического поля.

2. Найти аналитическое решение задачи в предельном случае малой напряженности электрического поля; получить аналитическое соотношение между приложенной напряженностью электрического поля и скоростью микрочастицы.

3. Найти аналитическое решение задачи в предельном случае высокой напряженности электрического поля в каждом из вложенных друг в друга пограничных слоев и внешнем объеме электролита; получить аналитическое выражение для скорости электроосмотического скольжения на границе диффузионного слоя; получить выражение для электрофоретической скорости исходя из условия баланса сил, действующих на частицу.

4. Разработать численный алгоритм решения полной задачи в осесимметричной постановке и провести численное моделирование задачи для широкого диапазона параметров.

5. Изучить влияние поверхностного заряда частицы на решение задачи; установить границы применимости аналитических подходов для слабого и сильного электрического поля.

6. Определить основные бифуркационные переходы при изменении параметров задачи.

7. Провести апробацию полученных теоретических соотношений: сопоставить их с результатами, полученными при прямом численном моделировании задачи, а также провести сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

Научная новизна работы:

1. Получено асимптотическое решение задачи электрофореза ионоселективной микрочастицы в слабом электрическом поле.

2. В предельном случае малой напряженности электрического поля выведена зависимость электрофоретической скорости от напряженности электрического поля, которая является обобщением формулы Гельмгольца-Смолуховского для диэлектрической частицы (равновесный процесс) на ионоселективную частицу (неравновесный процесс).

3. Получено аналитическое разложение задачи для предельного случая большой напряженности электрического поля в каждом из пограничных слоев.

4. Обнаружено возникновение электрокинетической неустойчивости в области входящего потока катионов около сферической катионоселективной микрочастицы. Получен сценарий перехода течения от регулярного к хаотическому.

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в нахождении формулы электрофоретической скорости сферической ионоселективной микрочастицы в электрическом поле малой и большой напряженности.

Практическая значимость заключается в обнаружении эффекта электрокинетической неустойчивости, который может быть использован при создании новых микрофлюидных устройств, осуществляющих смешивание жидкостей в микромасштабах. Данные расчетов могут быть полезны для оценки эффективности использования электрокинетической неустойчивости при создании таких устройств.

Методология и методы исследования основаны на использовании основных положений механики сплошных сред. Аналитический подход основан на методе разложения по малому параметру, а также методе сращиваемых асимптотических разложений. Численное решение получено с использованием метода прямого численного моделирования и метода конечных разностей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Асимптотическое решение задачи электрофореза ионоселективной микрочастицы в слабом электрическом поле.

2. Обобщение формулы электрофоретической скорости Гельмгольца-Смолуховского для диэлектрических частиц (равновесный процесс) на ионоселективные (неравновесный процесс).

3. Аналитическое разложение задачи электрофореза ионоселективной микрочастицы в электрическом поле высокой напряженности, выполненное отдельно для каждого из тонких пограничных слоев.

4. Доказательство существования электрокинетической неустойчивости на поверхности ионообменной микрочастицы в области входящего потока катионов (для катионообменной микрочастицы).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием классических математических и численных методов. Достоверность результатов численного эксперимента подтверждается сходимостью решения при уменьшении размера сетки. Результаты, полученные с помощью численных и аналитических подходов, хорошо согласуются между собой и находятся в соответствии с результатами экспериментальных данных других авторов.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на одиннадцати научных конференциях:

1. Всероссийская конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям, г. Тюмень, 29-31 октября 2014 г.

2. Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes», г. Сочи, 25-30 мая 2015 г.

3. Международная конференция «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики», г. Санкт-Петербург, СПбГУ, 29 июня - 3 июля 2015 г.

4. Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes», г. Сочи, 23-28 мая 2017 г.

5. Международный симпозиум «Неравновесные процессы в сплошных средах», г. Пермь, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 15-18 мая 2017 г.

6. CEFIPRA Workshop: «Advances in Fluid Mechanics: Theoretical, Computational and Experimental Approaches», г. Бордо, 11-13 сентября 2017 г.

7. Международная конференция «Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность», г. Звенигород, 25 февраля - 4 марта 2018 г.

8. Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes», г. Сочи, 21-26 мая 2018 г.

9. Всероссийская конференция молодых ученых-механиков, г. Сочи, 4-14 сентября 2018 г.

10. Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes», г. Сочи, 20-25 мая 2019 г.

11. Всероссийская конференция «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики», г. Петергоф, 24-26 июня 2019 г.

Проведенные исследования были поддержаны пятью грантами, в одном из которых соискатель является руководителем: 1) проект РФФИ № 19-48-233009 «Новые типы неустойчивости около ионоселективной микрочастицы при электрофорезе второго рода» (руководитель), 2019-2020 гг; 2) проект РФФИ № 19-48-233010 «Разработка нового типа микромиксера с использованием ионоселективной микрогранулы», 2019-2020 гг.; 3) проект РФФИ № 16-08-00643 «Движение частиц-янусов в постоянном и переменном электрических полях», 2016-2018 гг.; 4) проект РФФИ № 14-08-01171 «Исследование и создание математических моделей движения микро- и наночастиц в электрическом поле» (исполнитель), 2014-2016 гг; 5) проект РФФИ № 14-08-00789 «Математическое моделирование влияния тепловых эффектов на неустойчивости в микро- и наноканалах около ионоселективных поверхностей», 2014-2016 гг.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 17 печатных изданиях [1–17], 4 из которых изданы в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 – в изданиях, входящих в базы Scopus и Web of Science).

Личный вклад автора заключается в разработке аналитических решений задачи для предельных случаев малой и большой напряженности электрического поля, анализе результатов прямого численного моделирования, сравнении этих результатов с аналитическими и экспериментальными данными других авторов. Постановка задачи, а также обсуждение и интерпретация результатов проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами публикации.

Основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения общим объемом 125 страниц. Список литературы включает 90 наименований. Текст диссертации содержит 37 рисунков и 3 таблицы.

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В **первой главе** приводится историческое описание исследований в данной области и их приложений, а также выводится математическая постановка задачи.

В **п. 1.1** дается история развития области и практические приложения.

В **п. 1.2** приводится обзор современных теоретических и экспериментальных исследований в данной области.

В **п. 1.3** дается математическая постановка задачи. Явление электрофореза описывается замкнутой системой нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных: уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Стокса. Обосновывается пренебрежение инерциальными членами и приближение ползущего течения для исчезающе малых чисел Рейнольдса. Проводится оценка числа Рейнольдса для типичных параметров задачи.

В **п. 1.4** приводятся краевые условия на поверхности ионоселективной микрочастицы и вдали от нее. Задача замыкается начальными условиями по времени. Производится переход к безразмерному виду; в качестве базисных параметров используется радиус частицы; в качестве характерной скорости – коэффициент диффузии, деленный на радиус; динамическая вязкость жидкости; термический электрический потенциал и равновесная молярная концентрация ионов в объеме электролита.

Вторая глава посвящена аналитическому решению задачи в слабом электрическом поле при $E_\infty \rightarrow 0$ (где E_∞ - напряженность электрического поля) для малой толщины двойного электрического слоя ($\nu \rightarrow 0$, где ν – безразмерное число Дебая). При нулевой напряженности внешнего электрического поля, $E_\infty = 0$, вследствие отрицательно заряженной поверхности (для катионообменной частицы) вокруг частицы образуется симметричное облако положительных ионов, рис. 1(а), которое носит название двойного электрического слоя (ДЭС). В случае приложения внешнего электрического поля, $E_\infty \neq 0$, облако теряет симметрию, возникает сила Кулона и электроосмотическая скорость, приводящая к движению частицы (электрофорезу) со скоростью U_∞ , рис. 1(б).

Задача решается методом сращиваемых асимптотических разложений. Концентрации ионов c^\pm , электрический потенциал Φ , компоненты скорости жидкости U и V , а также электрический ток j раскладываются по малому параметру E_∞ :

$$\begin{aligned} c^\pm &= c_0^\pm + E_\infty c_1^\pm + O(E_\infty^2); \quad \Phi = \Phi_0 + E_\infty \Phi_1 + O(E_\infty^2); \\ U &= U_0 + E_\infty U_1 + O(E_\infty^2); \quad V = V_0 + E_\infty V_1 + O(E_\infty^2); \\ j &= j_0 + E_\infty j_1 + O(E_\infty^2). \end{aligned} \quad (1)$$

В **пп. 2.1 и 2.2** рассматриваются первые два члена разложения – приближения нулевого и первого порядка относительно напряженности электрического поля, а также последовательно находится решение уравнения Пуассона и переноса ионов. В силу того, что в системах, описывающих приближения как нулевого, так и первого порядка, существует малый параметр при старшей производной в уравнении Пуассона, решения соответствующих систем проводилось на основании сингулярного асимптотического подхода при $\nu \ll 1$. Это потребовало разделения области решения на две – внутреннюю и внешнюю. Вблизи поверхности частицы используется внутреннее разложение, вводится растяжение переменной $\frac{\partial}{\partial r} =$

$\frac{r-1}{v} \frac{\partial}{\partial \eta}$, при $v \rightarrow 0$. Внешнее решение берется электронейтральным, $\rho = c^+ - c^- = 0$ или $c^+ = c^-$, в результате последовательного нахождения членов разложения находятся поля концентраций ионов и распределение электрического потенциала.

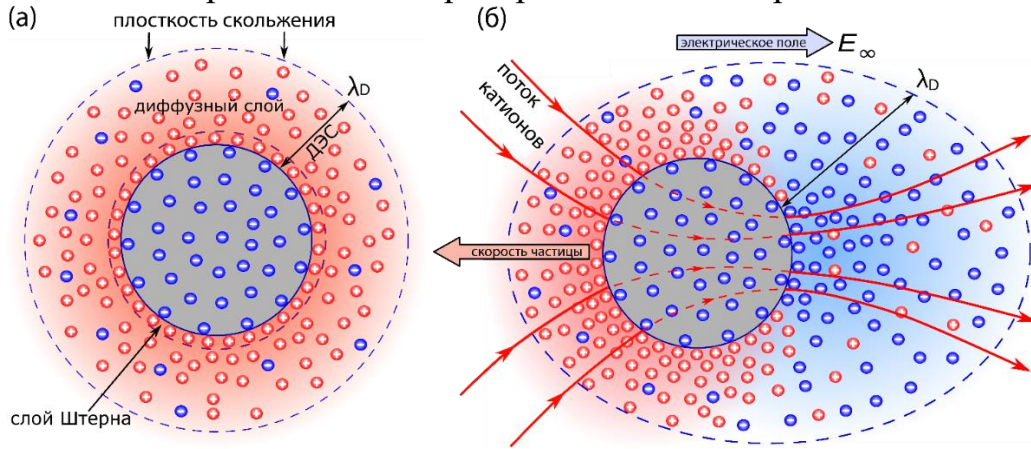


Рис. 1. (а) – Структура ДЭС при нулевой напряженности электрического поля, $E_\infty = 0$; (б) – структура ДЭС в электрическом поле с ненулевой напряженностью, $E_\infty \neq 0$.

В п. 2.3 рассматривается гидродинамическая задача электроосмотического течения вблизи поверхности частицы. Скорость электрофореза U_∞ находится в п. 2.4 при отсутствии инерции из баланса сил вязких напряжений и электростатических максвелловских напряжений. После соответствующих выкладок выводится следующая формула (где тильда обозначает размерную величину):

$$\tilde{U}_\infty = \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\zeta}}{2\tilde{\mu}} \left(1 - 0.11 \frac{\tilde{\zeta}\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\right) \tilde{E}_\infty \quad (2)$$

где $\tilde{\epsilon}$ – электрическая проницаемость среды; $\tilde{\zeta}$ – дзета-потенциал; $\tilde{\mu}$ – динамическая вязкость; \tilde{F} – постоянная Фарадея; \tilde{R} – универсальная газовая постоянная; \tilde{T} – абсолютная температура. Подчеркнем отличие выведенной формулы от известной формулы Гельмгольца-Смолуховского $\tilde{U}_\infty = \tilde{\epsilon}\tilde{\zeta}\tilde{E}_\infty/\tilde{\mu}$ для диэлектрических частиц.

Третья глава посвящена полуаналитическому решению задачи об электрофорезе ионоселективной частицы в сильном электрическом поле, $E_\infty \rightarrow \infty$. Основным отличием от ранее рассмотренного случая малой напряженности электрического поля, $E_\infty \rightarrow 0$, является изменение структуры электрически заряженной области вблизи частицы. В случае малых полей, как это проиллюстрировано на рис. 1, основой заряженного облака вокруг частицы является поверхностный заряд частицы и потоком ионов через нее можно пренебречь. При $E_\infty \rightarrow \infty$ ситуация кардинально меняется: теперь поверхностным зарядом можно пренебречь по отношению к заряду, который наносится ионами. Структура пограничных слоев разбирается в начале главы. На рис. 2 приведена геометрия тонких пограничных слоев разной природы вблизи микрочастицы.

Тонкий двойной электрический слой I около поверхности частицы толщиной $O(v)$, $v \rightarrow 0$, образован поверхностным зарядом частицы. Над ДЭС располагается так называемая зона пространственного заряда II, которая имеет толщину порядка $v^{\frac{2}{3}} \ln v$, что намного толще двойного электрического слоя I и, кроме того, слой II имеет намного больший заряд. Этот слой носит неравновесный характер и

образуется потоком входящих ионов. В зоне пространственного заряда концентрация соли очень мала, $K = c^+ + c^- \approx 0$ (поэтому в теории мембран он называется областью обедненного раствора или зоной обессоливания). Асимптотический анализ основан на пренебрежении влиянием двойного электрического слоя. Слои I, II и III заканчиваются в некоторых точках 1 и 1' на рисунке 2, где точка 1 соответствует углу $\theta \approx \theta_0$.

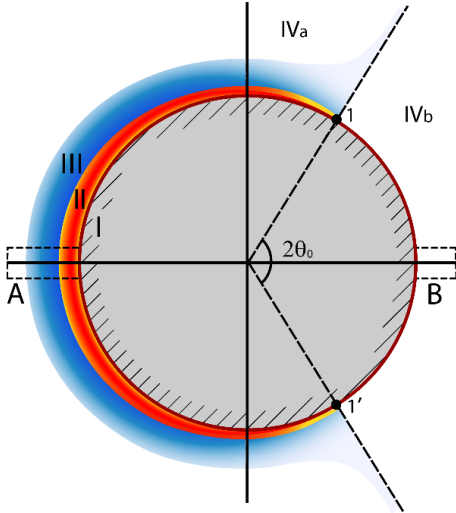


Рис. 2. Структура пограничных слоев около частицы. Обозначения I, II и III соответствуют тонким пограничным слоям, вложенным друг в друга: ДЭС, области пространственного заряда и диффузионному слою соответственно. IV соответствует электронейтральной внешней области электролита, где $K = 2$.

нахождению аналитического выражения для скорости электроосмотического скольжения, посвящен **п. 3.2**. Плотность заряда ρ в диффузионном слое равна нулю. Вышеуказанная структура существует только в области набегающего потока ионов, $\theta_0 < \theta < 180^\circ$, где $\theta_0 \approx 70 - 80^\circ$. Получить аналитическое выражение для толщины δ не удалось, однако она имеет порядок $O(E_\infty^{-1})$. Асимптотический анализ в зоне пространственного заряда и в области диффузионного слоя основывается на малости обоих слоев по сравнению с радиусом частицы. Два малых параметра задачи - ν и E_∞^{-1} могут быть объединены в один параметр χ с $O(1)$ следующим образом:

$$\chi = \frac{O(y_m)}{O(\delta)} = \nu^{\frac{2}{3}} E_\infty^{\frac{4}{3}}$$

Этот параметр является отношением характерной толщины области пространственного заряда к характерной толщине диффузионной области.

Во внешней области, анализ которой дан в **п. 3.3**, предполагается не только электронейтральность, т.е. $\rho = 0$, но и равновесность солевого раствора, т.е. $K = 2$. Электрофоретическая скорость находится исходя условия баланса сил вязких

В **п. 3.1** проводится решение в области пространственного заряда, в результате выводится аналитическая формула для толщины y_m области пространственного заряда:

$$y_m^3 = \frac{9}{8} \nu^2 \frac{\Delta\Phi^2}{j} \quad (3)$$

а также аналитические выражения для потенциала Φ и плотности заряда ρ (концентрация соли K при асимптотическом анализе полагается равной нулю). В уравнении (3) $\Delta\Phi$ обозначает падение потенциала внутри зоны пространственного заряда, а j – электрический ток через поверхность частицы:

$$j = c^+ \frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{\partial c^+}{\partial r}.$$

Так же отметим, что y_m имеет порядок $O(\nu^{\frac{2}{3}} E_\infty^{\frac{1}{3}})$.

Над зоной пространственного заряда располагается тонкий диффузионный слой толщины δ . Концентрация соли K в этом слое меняется от $K \approx 0$ (на границе с зоной пространственного заряда) до равновесного значения $K = 2$. Анализу этой области, а также

напряжений и электростатических максвелловских напряжений, действующих на частицу. Однако ее нахождение в аналитическом виде затруднено ввиду нелинейности системы уравнений, к которой приводит поиск автомодельного решения. Применяя теорему Г. Лиля, получаем выражение для электрофоретической скорости в следующем виде:

$$U_{\infty} = -\frac{1}{2} \int_0^{\pi} U_m(\theta) \sin^2 \theta d\theta \quad (4)$$

в котором при фиксированном параметре χ скорость является функцией переменной χ .

Среди наиболее существенных результатов этой главы следует упомянуть обнаружение отрыва диффузионного слоя при значении угла $\theta = \theta_0$ (этот результат был предсказан Левичем для других задач) и обнаружение неустойчивости слоистого стационарного решения при $\chi > 1,28$.

В четвертой главе рассмотрены результаты численного решения задачи для слабого, умеренного и сильного электрических полей.

В п. 4.1 рассматривается слабое электрическое поле. В частности, на рис. 3(а) представлены поля концентрации соли $K = c^+ + c^-$ при $E_{\infty} = 0.05$.

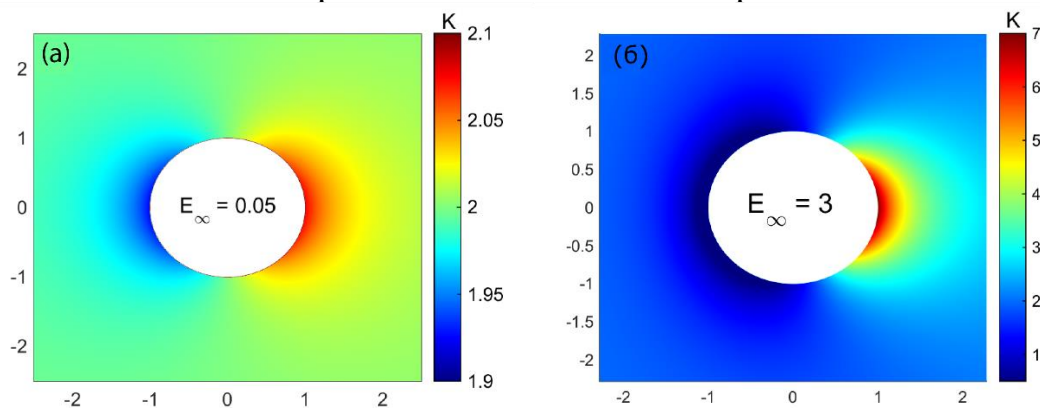


Рис. 3. Распределение концентрации соли $K = c^+ + c^-$ около микрочастицы при (а) слабом электрическом поле, $E_{\infty} = 0.05$ и (б) умеренном электрическом поле $E_{\infty} = 3$.

Как видно из рисунка, зависимость концентрации соли является симметричной. Образуются два облака электронейтрального раствора справа и слева от частицы (обедненный, $K < 2$, и обогащенный раствор, $K > 2$). Их распределение хорошо описывается асимптотическими формулами главы 2. При этом заряд в ДЭС распределяется равномерно по углу и имеет положительное значение (для катионообменной мембраны), как видно из рис. 4(а).

При увеличении напряженности E_{∞} до значения $E_{\infty} = 3$ (рис. 3(б)) облака обедненного и обогащенного электролита начинают терять свою симметрию. Вблизи поверхности частицы в области входящих ионов образуется зона значительно пониженной концентрации, в то время как вблизи поверхности в области выходящих ионов облако с повышенной концентрацией начинает вытягиваться в направлении потока.

Распределение пространственного заряда на рис. 4(б) при $E_{\infty} = 3$ также теряет симметрию описанную для малых E_{∞} . Вблизи поверхности в области входящего потока ионов плотность заряда возрастает, тогда как в области выходящего потока ионов заряд становится отрицательным.

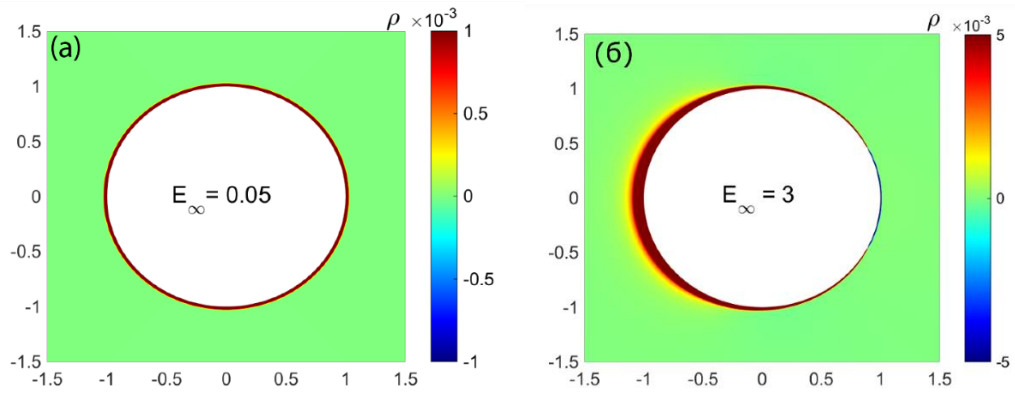


Рис. 4. Распределение пространственного заряда $\rho = c^+ - c^-$ около микрочастицы в слабом электрическом поле, (а) $E_\infty = 0.05$, и (б) $E_\infty = 3$.

В п. 4.2 представлены численные результаты для умеренных и сильных электрических полей.

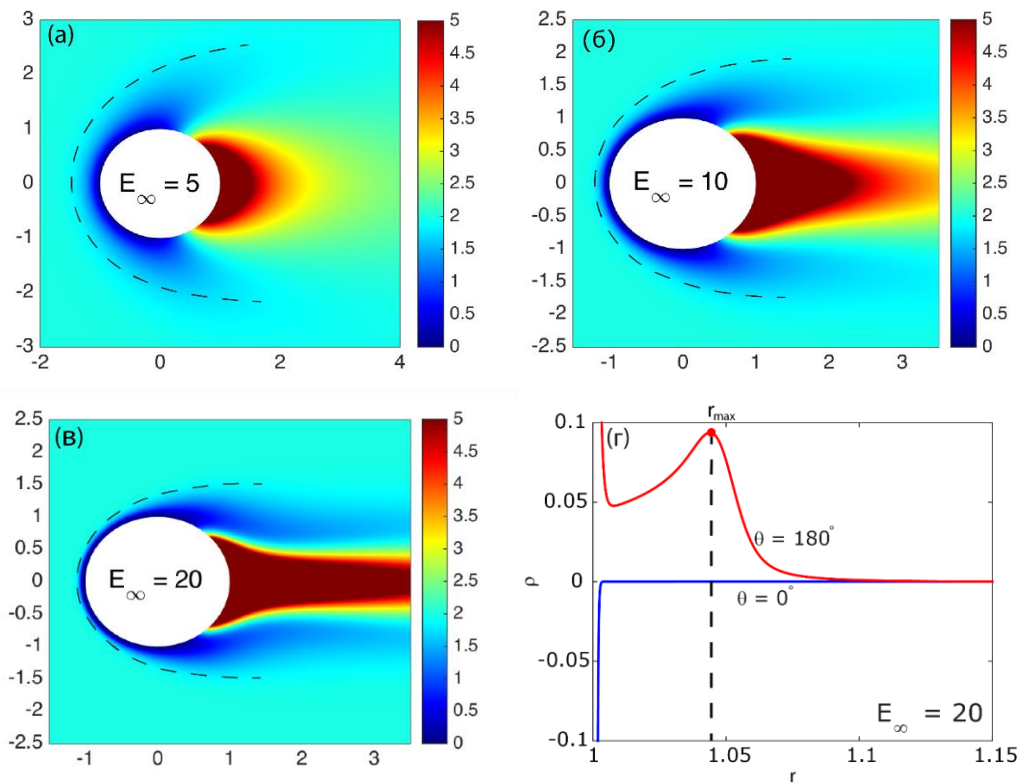


Рис. 5. Поле концентрации (электрической проводимости $K = c^+ + c^-$) для: (а) $E_\infty = 5$, (б) $E_\infty = 10$, (в) $E_\infty = 20$. (г) Сечение плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ около поверхности частицы.

На рис. 5 (а) показано распределение концентрации K при умеренном электрическом поле. При дальнейшем увеличении напряженности электрического поля, на рис. 5 (б) и (в) зона повышенной концентрации в области выходящего потока ионов формирует при $E_\infty = 20$ струю соли сильно повышенной концентрации, в несколько раз превышающей равновесную концентрацию. На переднем фронте частицы (область входящих ионов) формируется зона обессоливания, где $K \approx 0$. Как и предсказывает теория из главы 2, за зоной обессоливания образуется тонкий пограничный электронейтральный диффузионный слой. Асимптотический анализ главы 2 предсказывает отрыв пограничного слоя при увеличении угла θ до $\theta = \theta_0 \approx 70 - 75^\circ$ (см. штриховую

линию на рис. 5). На рис. 5(г) показано, что в передней области частицы (соответствует $\theta = 180^\circ$) в зоне обессоливания пространственный заряд ρ деформируется и в конечном итоге имеет максимум на некотором расстоянии от поверхности частицы. Такой заряд в электрохимии называется отошедшим.

Теоретическое распределение функции тока Ψ показано на рис. 6 (а), (б) и (в) для разных напряженностей электрического поля. Оно показывает образование так называемого электроконвективного вихря Духина-Мищук при $\theta \approx \theta_0$. Интенсивность вихря увеличивается с ростом E_∞ . Результаты находятся в хорошем качественном соответствии с экспериментами Мищук и Тахистова (рис. 6(г)). Причиной образования тороидального вихря является неоднородность распределения заряда на поверхности и, как следствие, неоднородность скорости скольжения на поверхности частицы.

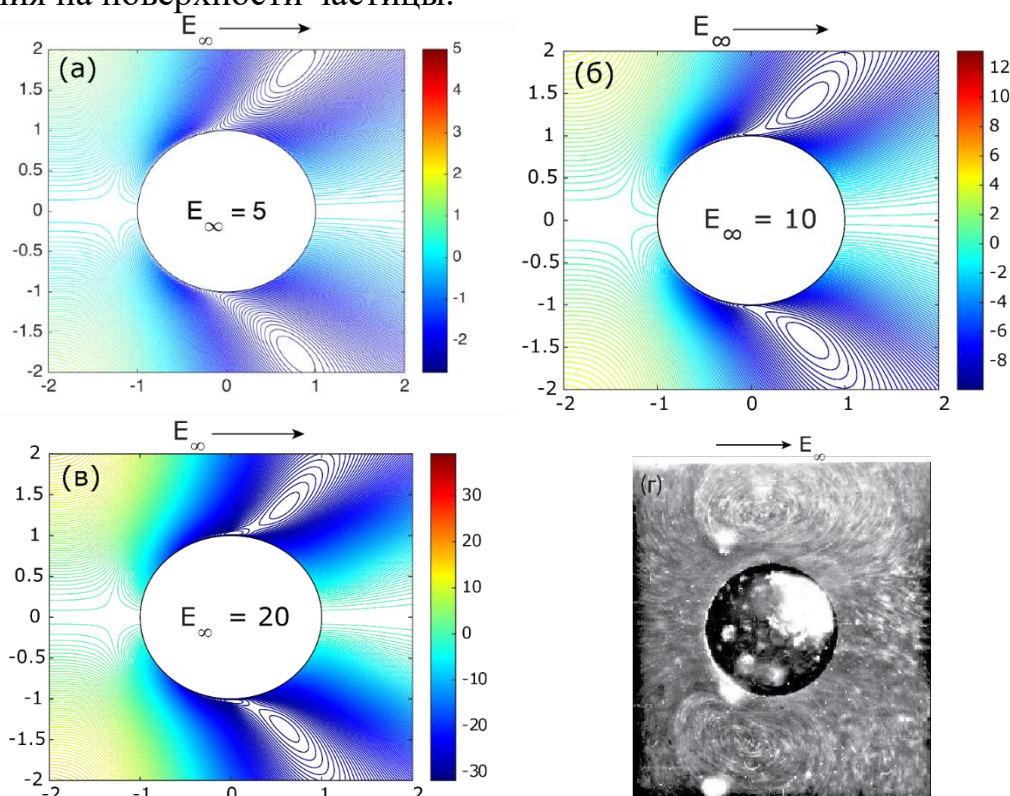


Рис. 6. Теоретическое распределение функции тока Ψ для: (а) $E_\infty = 5$, (б) $E_\infty = 10$, (в) $E_\infty = 20$. (г) картина электрокинетического течения из эксперимента С.С. Духина около катионоселективной частицы радиусом 1 мм при $E_\infty = 100$ В/см, что соответствует безразмерной напряженности электрического поля $E_\infty = 200$ и числу Дебая $\nu \approx 8.68 \cdot 10^{-5}$.

В п. 4.2 также описан интересный и ранее не известный для малых частиц феномен потери устойчивости решения при нулевых числах Рейнольдса (см рис. 7). Когда внешнее электрическое поле становится больше определенного критического значения, $E_\infty > E_\infty^*$, численное решение нестационарной задачи не выходит при $t \rightarrow \infty$ на некоторое стационарное решение. Малые, наложенные на начальные данные возмущения, имитирующие внешний шум, нарастают и решение $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ сменяется некоторым нестационарным решением: таким образом проявляется электрокинетическая неустойчивость. В плоских мембранах эта неустойчивость была открыта Рубинштейном и Зальцманом. Для катионообменной мембраны эта неустойчивость проявляется на той стороне поверхности, через

которую ионы входят в частицу. Противоположная сторона поверхности является устойчивой.

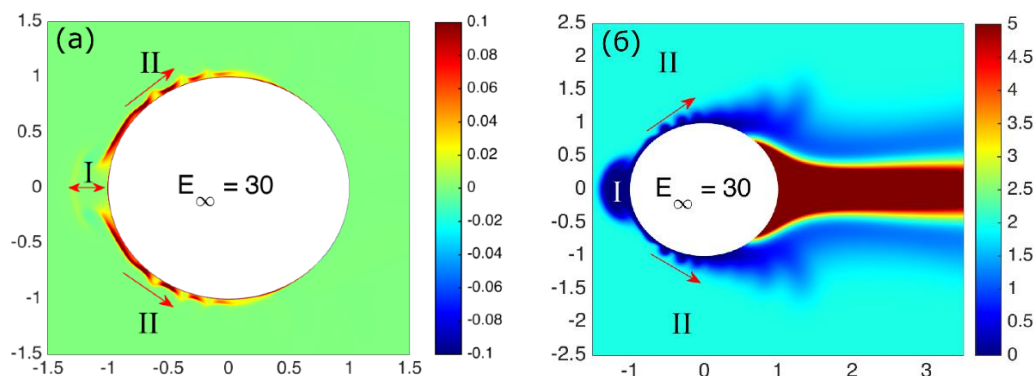


Рис. 7. (а) распределение плотности заряда, $\rho = c^+ - c^-$, и (б) электрическая проводимость, $K = c^+ + c^-$, при $E_\infty = 30$. I и II – области стоячей и бегущей волн, соответственно. Стрелки показывают направление их распространения.

Рис. 8(а) представляет собой небольшую окрестность зоны пространственного заряда, которая сравнивается с распределением пространственного заряда, полученным ранее для плоской мембраны (рис. 8(б)). В обоих случаях происходит возникновение «шипов» с пониженной плотностью заряда. Примечательно, что угол их раскрытия практически не отличается и близок к 120° .

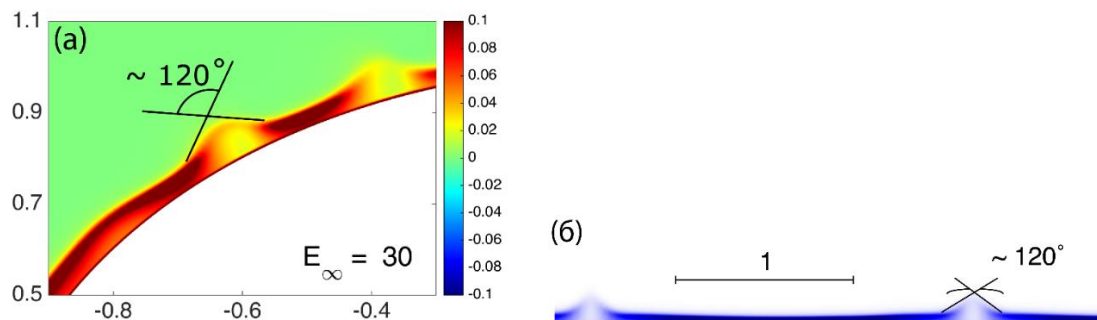


Рис. 8. (а) увеличение области I рис. 7а, (б) шипы для на поверхности плоской мембраны. Нормальная к мембране координата сильно сжата относительно направления вдоль мембраны.

Три фактора делают рассматриваемый нами случай более сложным, чем случай плоской мембраны: 1) стационарное решение не является одномерным; 2) имеет место конвекция соли и жидкости; 3) обе поверхности, соответствующие входящему и выходящему потокам ионов, являются частями одной поверхности, а место их разделения $\theta = \theta_0$ является особой точкой (см. аналитическое решение).

В п. 4.3 результаты прямого численного моделирования и полуаналитического анализа сравнивались с экспериментальными данными. Были проанализированы экспериментальные данные из работ Барани и др., Мищук и Тахистова, Мищук и Духина, Мищук и Бариновой. В этих работах радиус катионообменной частицы, \tilde{a} , изменяется в диапазоне от 0.5 до 600 $\mu\text{м}$; концентрация раствора NaCl, для которой делались сравнения, составляет 10^{-4} моль/л. Напряженность внешнего электрического поля находится в пределах от 1 В/м до 100 кВ/м. Кроме того, ионообменные частицы в экспериментах были изготовлены из различных типов материала.

В таблице 1 представлены размерные физические величины, которые наиболее близки к экспериментальным значениям. Следует отметить, что в

экспериментальных работах встречается довольно широкий диапазон концентраций электролита от 0.01 до 1 моль/м³. Тем не менее, при таких низких концентрациях электролит все еще можно считать сильно разбавленным и изменениями в динамической вязкости $\tilde{\mu}$ и абсолютной электрической проницаемости $\tilde{\epsilon}$ по сравнению с обычной водой можно пренебречь.

Параметр	Символ	Значение
Постоянная Фарадея	\tilde{F}	96485,33 А·с/моль
Универсальная газовая постоянная	\tilde{R}	8,314 м ² ·кг/с ² ·К·моль
Абсолютная температура	\tilde{T}	298,15 К
Термический потенциал	$\tilde{\Phi}_0$	2,569·10 ⁻² м ² ·кг/с ³ ·А
Радиус частицы	\tilde{a}	5·10 ⁻⁷ – 6·10 ⁻⁵ м
Коэффициент диффузии ионов	\tilde{D}	1,994·10 ⁻⁹ м ² /с
Динамическая вязкость	$\tilde{\mu}$	8,93·10 ⁻⁴ кг/м·с
Абсолютная электрическая проницаемость	$\tilde{\epsilon}$	7,08·10 ⁻¹⁰ с ⁴ ·А ² /м ³ ·кг
Концентрация	\tilde{c}_∞	0,1 моль/м ³
Длина Дебая	$\tilde{\lambda}_D$	4,34 · 10 ⁻⁸ м
Напряженность электрического поля	\tilde{E}_∞	1 – 10 ⁵ В/м

Таблица 1. Физические свойства электролита для раствора NaCl.

Зависимость скорости частицы от электрического поля имеет большой практический интерес, поэтому сравнение производилось именно для электрофоретической скорости и подвижности микрочастицы.

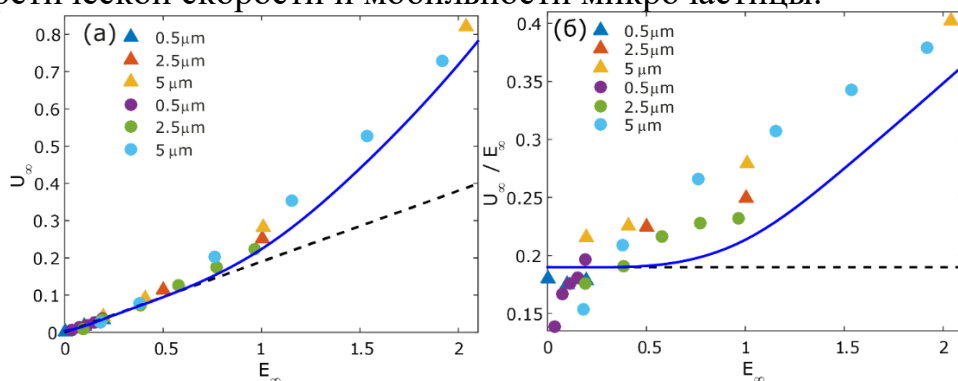


Рис. 9. Сравнение теоретической скорости частицы (а) и ее подвижности (б) в электрическом поле слабой напряженности с экспериментами. Сплошная линия соответствует численному решению, пунктирная линия - аналитическому. Экспериментальные данные из работы Мищук и др. отмечены круглыми маркерами; треугольными маркерами отмечены данные из работы Барани.

На рис. 9 проведено сравнение аналитической скорости (2) и численных результатов для скорости электрофореза и подвижности частицы в случае малой напряженности электрического поля. При напряженности $E_\infty < 1$ результаты имеют хорошее соответствие экспериментальным данными.

На рис. 10 производится сравнение скорости частицы, нормализованной к параметру χ в случае высокой напряженности электрического поля. В целом сравнение аналитического и численного подхода дает хорошее соответствие результатов, за исключением малых значений параметра χ , что соответствует

малой напряженности электрического поля. Это расхождение ожидаемо, так как аналитическое решение получено в предположении $E_\infty \rightarrow \infty$.

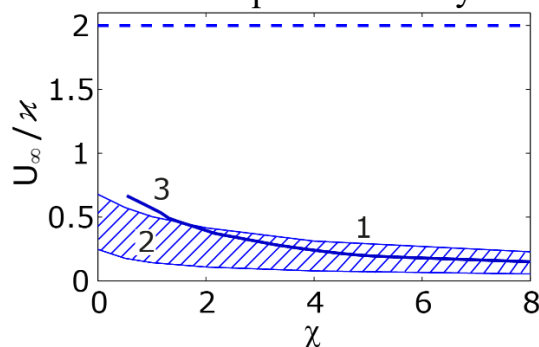


Рис. 10. Электрофоретическая скорость, отнесенная к параметру κ как функция переменной $\chi = \nu^{\frac{2}{3}} E_\infty^{\frac{4}{3}}$. Кривые 1 и 2 – предсказания проведенного полуаналитического анализа: 1 соответствует $\kappa = 0.1$, и 2 соответствует $\kappa = 1$. Кривая 3 соответствует численному моделированию для $\kappa = 0.26$ и $\nu = 0.002$; пунктирная линия соответствует формуле Духина.

Сравнение теоретической скорости электроосмотического скольжения с результатами экспериментов Мищук и Тахистова, приведенные на рис. 11, так же показывает неплохое соответствие. Здесь следует отметить, что угол отсчитывается в противоположном направлении для соответствия экспериментальным данным. При значении угла около 120° , который соответствует углу θ_0 в нашей постановке, происходит исчезновение скорости электроосмотического скольжения, где происходит отрыв диффузионного слоя.

высокой III напряженности электрического поля.

На рис. 12 представлена нормированная экспериментальная и теоретическая электрофоретическая скорость U_∞/E_∞^2 как функция от универсальной переменной χ . Вертикальные пунктирные линии представляют условные границы зон малой I, средней II и

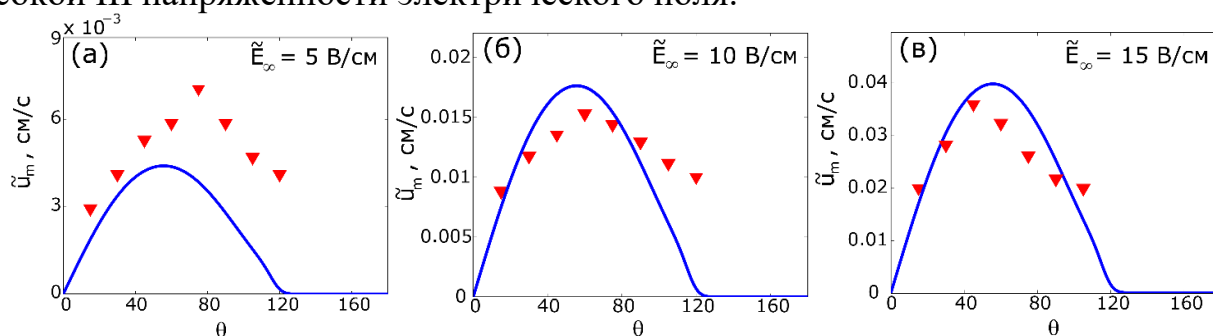


Рис. 11. Сравнение скорости электроосмотического скольжения. Сплошная линия соответствует результатам численного моделирования, маркеры - экспериментам Мищук и др.

Численное моделирование не работает при достаточно большом электрическом поле, и на рис. 12 сплошная линия обрывается при $\chi \approx 8$. Между тем, полуаналитическое решение дополняет прямое численное моделирование и может быть расширено на любое произвольно большое значение параметра χ . Несоответствие между аналитическими и численными решениями при малых значениях χ составляет почти два раза, но с ростом χ эта разница быстро уменьшается практически до нуля. При $\chi > 8$ работает только аналитический метод, который очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для большей наглядности все экспериментальные точки так же были представлены в безразмерных логарифмических координатах, U_∞ от E_∞ , см. рис. 13. Область электрофореза первого рода I хорошо видна, когда скорость пропорциональна E_∞ . После переходной области II возникает область сильно нелинейного электрофореза III, предсказанная Духиным. Согласно формуле

Духина, $U_\infty = 2\kappa E_\infty^2$, что соответствует линии 3 на рисунке 13. Видно отклонение экспериментальных данных от предсказаний формулы Духина. Зависимость $u_\infty \sim const_2 E_\infty^{\frac{4}{3}}$ гораздо лучше соответствует экспериментальным данным.

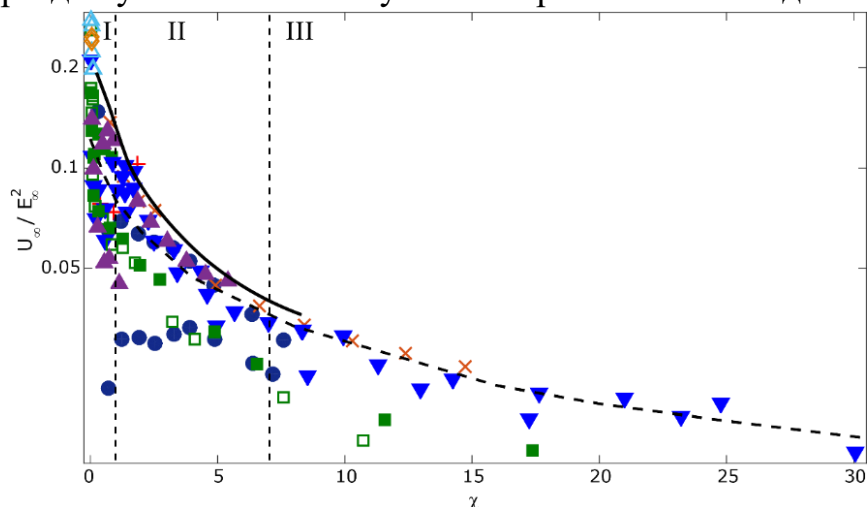


Рис. 12. Сравнение теоретической и экспериментальной скорости электрофореза. Маркеры для экспериментальных точек даны в таблице 2. Сплошная линия соответствует результатам численного моделирования при $\nu = 0.002$, а пунктирная линия – полуаналитическому анализу.

Маркер	Радиус	\vec{E}_∞
+	600 мкм	2.5 - 8 кВ/м
•	375 мкм	2.5 - 30 кВ/м
▼	250 мкм	0.5 - 100 кВ/м
×	112.5 мкм	10 - 90 кВ/м
■	100 мкм	0.5 - 100 кВ/м
▽	62.5 мкм	15 - 90 кВ/м
□	50 мкм	0.5 - 100 кВ/м
▲	25 мкм	2.5 - 90 кВ/м
△	5 мкм	1 - 10 кВ/м
◇	2.5 мкм	1 - 10 кВ/м
◆	0.5 мкм	0.2 - 10 кВ/м

Таблица 2. Соответствие маркеров параметрам экспериментов.

Как было показано ранее, все полуаналитическое решение и, в частности, электрофоретическая скорость, сильно зависят от явления диффузии-конвекции в диффузионном слое. К сожалению, не удалось вывести простое аналитическое выражение, связывающее скорость ионоселективной частицы с напряженностью приложенного электрического поля. В подходе Духина, влиянием диффузионного слоя пренебрегается и нет зависимости от χ . Это может быть основной причиной несоответствия между предсказанием Духина и экспериментами. В экспериментах, изображенных на рис. 12, можно видеть, что U_∞ не является постоянной при $\chi \rightarrow \infty$, а уменьшается при увеличении χ , что находится в полном соответствии с полуаналитическим подходом. Выражение для скорости можно также представить в следующей форме: $U_\infty \sim E_\infty^{\frac{4}{3}}$. Оно находится в хорошем соответствии с данными экспериментов.

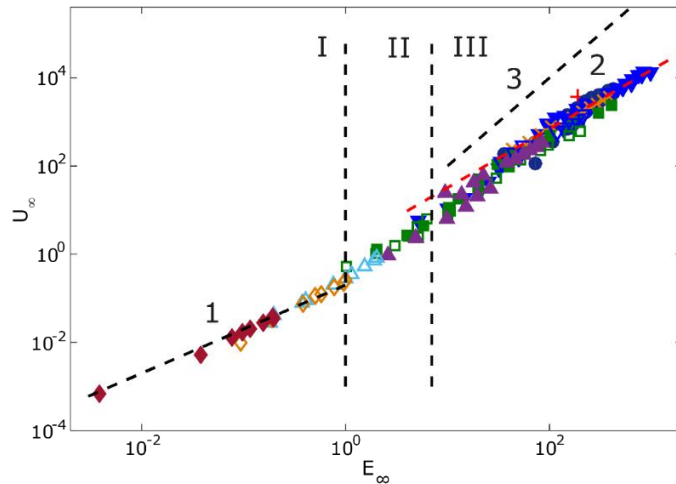


Рис. 13. Экспериментальная безразмерная скорость U_∞ как функция от E_∞ . I, II и III – области электрофореза первого рода, переходная область и область электрофореза второго рода соответственно. Линии 1, 2 и 3 обозначают $U_\infty \sim \text{const}_1 E_\infty$, $U_\infty \sim \text{const}_1 E_\infty^{\frac{3}{4}}$, $U_\infty \sim \text{const}_1 E_\infty^2$, соответственно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Получено аналитическое решение задачи для двух предельных случаев: электрического поля малой ($E_\infty \rightarrow 0$) и высокой ($E_\infty \rightarrow \infty$) напряженности. Аналитическое решение основано на том факте, что толщина двойного электрического слоя мала по сравнению с радиусом микрочастицы, что означает $\nu \rightarrow 0$.

Для случая слабого электрического поля был использован метод сращиваемых асимптотических разложений. В результате исследуемая область была разбита на две области: внутреннюю и внешнюю. Для каждой области были получены решения нулевого и первого порядка для распределений плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$, электрической проводимости $K = c^+ + c^-$ и потенциала Φ . Из решения гидродинамической части задачи получена аналитическая зависимость скорости частицы от напряженности электрического поля, которая показывает линейный отклик и является аналогом формулы Гельмгольца-Смолуховского для диэлектрических частиц.

Для случая сильного электрического поля был использован полуаналитический подход. Основное отличие от случая слабого электрического поля заключается в формировании сложной структуры вложенных друг в друга слоев вблизи частицы. На границе раздела твердое тело/жидкость формируется тонкий ($O(\nu), \nu \rightarrow 0$) двойной электрический слой. За ним следует зона пространственного заряда толщиной порядка $\nu^{\frac{2}{3}} \ln \nu$, заряд в котором значительно превосходит заряд в ДЭС ($\rho > 0$). Этот слой имеет неравновесную природу, так как формируется потоком входящих ионов. Концентрация соли K в зоне пространственного заряда очень низкая $K \approx 0$ (соответствует зоне обессоливания). За зоной пространственного заряда формируется тонкий электронейтральный ($\rho \approx 0$) диффузионный слой, концентрация соли K в котором изменяется от $K \approx 0$ на границе с зоной пространственного заряда до равновесного значения $K = 2$ в электролите. Все три слоя зависят от угла и исчезают в точке $\theta = \theta_0$. В этой точке происходит разделение области входящего и выходящего потока катионов.

Асимптотический анализ при $E_\infty \rightarrow \infty$ основан на пренебрежении влиянием двойного электрического слоя. Для области пространственного заряда удалось получить полностью аналитическое решение и формулу для оценки толщины этого слоя, который имеет порядок $O(v^{\frac{2}{3}} E_\infty^{\frac{1}{3}})$. Решение в области диффузионного слоя привело к сложной нелинейной системе, которая была решена численно. Не удалось получить аналитическое выражение для толщины δ этого слоя, но оказалось, что она имеет порядок $O(E_\infty^{-1})$. Во внешней электронейтральной области электролита с равновесной концентрацией ионов было получено аналитическое решение.

Из аналитического решения также следует отрыв диффузионного слоя при значении угла $\theta = \theta_0$ (этот результат был предсказан Левичем для других задач). Аналитическое решение задачи дополняется ее прямым численным моделированием, основанным на методе конечных разностей. Численное моделирование показало хорошее согласие с аналитическими результатами.

На переднем фронте частицы (в области входящего потока катионов) образуется зона обессоливания, где $K \approx 0$. Как предсказывает теория, на краю зоны обессоливания образуется тонкий электрически нейтральный диффузионный слой. Асимптотический анализ предсказывает отрыв пограничного слоя при значении $\theta_0 \approx 70 - 75^\circ$, что подтверждается результатами численного моделирования. Также было обнаружено, что в области входящего потока катионов пространственный заряд при увеличении напряженности поля деформируется и достигает максимального значения на определенном расстоянии от частицы (это так называемый отошедший заряд).

Распределение функции тока Ψ показывает образование известного электроконвективного вихря Духина-Мищук при $\theta \approx \theta_0$. Интенсивность вихря возрастает с увеличением напряженности E_∞ . Полученные результаты качественно хорошо согласуются с экспериментами Мищук и Тахистова. Причиной образования тороидального вихря является неоднородность распределения заряда на поверхности и, как следствие, неоднородность скорости скольжения по поверхности частицы.

Численное моделирование подтвердило интересное и неизвестное до сих пор явление потери устойчивости решения для малых частиц при нулевом числе Рейнольдса. Когда внешнее электрическое поле превышает определенное критическое значение, $E_\infty > E_\infty^*$, численное решение нестационарной задачи не достигает стационарного решения при $t \rightarrow \infty$. Небольшие возмущения, накладываемые на исходные данные, моделирующие рост внешнего шума, приводят к нестационарному решению: проявляется электрокинетическая неустойчивость. Для плоских мембран эта неустойчивость была открыта Рубинштейном и Зальцманом. Для катионообменной частицы эта неустойчивость проявляется на той стороне поверхности, через которую ионы попадают в частицу. Противоположная сторона поверхности устойчива.

Результаты численного моделирования и полуаналитического анализа были сопоставлены с экспериментальными данными. Проанализированы экспериментальные данные из работ Барани и др., Мищук и Тахистовой, Мищук и

Духина, Мищук и Барина. Радиус катионообменной частицы варьируется от 0,5 до 600 мкм; концентрация раствора NaCl, для которого проводились сравнения, составляет 10^{-4} моль/л. Напряженность внешнего электрического поля изменяется от 1 В/м до 90 кВ/м. Кроме того, ионообменные частицы, использованные в экспериментах, были изготовлены из различных материалов. Зависимость скорости частицы в электрическом поле представляет большой практический интерес, поэтому проводится сравнение электрофоретической скорости и мобильности частицы. Сравнение с экспериментальными работами дает хорошее согласие как для слабого, так и для сильного электрического поля. В частности, было показано, что для сильного электрического поля формула Духина $U_{\infty} = 2\kappa E_{\infty}^2$ показывает отклонение от экспериментальных данных. В настоящей работе показано, что $U_{\infty} \sim E_{\infty}^{\frac{4}{3}}$ очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Калайдин Е.Н., Шелистов В.С., Франц Е.А., Куцепалов А.С., Демёхин Е.А. Численное исследование движения микрочастицы с ионообменной поверхностью в электрическом поле // Доклады Российской Академии наук. — 2015. — Т. 465. — С. 549–553. (ВАК)

2. Frants E.A., Ganchenko G.S., Shelistov V.S., Amiroudine S., Demekhin E.A. Nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule for weak and moderate external electric fields // Physics of Fluids. — 2018. — Vol. 30. — P. 022001. (WoS, Scopus)

3. Ganchenko G., Frants E., Shelistov V., Demekhin E. The movement of an ion-exchange micro particle in a weak external electric field // Microgravity Science and Technology. — 2018. — Vol. 30, no. 4. — Pp. 411–417. (Scopus)

4. Ganchenko G.S., Frants E.A., Shelistov V.S., Nikitin N.V., Amiroudine S., Demekhin E.A. Extreme nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule // Physical Review Fluids. — 2019. — Vol. 4. — P. 043703. (WoS, Scopus)

5. Куцепалов А.С., Шелистов В.С., Франц Е.А., Демёхин Е.А. Моделирование движения сферической микрогранулы в сильном электрическом поле // Экологический вестник научных центров ЧЭС. — 2015. — Т. 1. — С. 63–69.

6. Франц Е.А., Кирий В.А., Шелистов В.С., Куцепалов А.С., Демёхин Е.А. Уточнение формулы скорости электроосмотического скольжения Рубинштейна-Зальцмана // Экологический вестник научных центров ЧЭС. — 2015. — Т. 3. — С. 79–83.

7. Куцепалов А.С., Шелистов В.С., Франц Е.А., Трухачева Е.С. Численный метод решения задачи о движении микрогранулы в сильном электрическом поле // Наука Кубани. — 2015. — Т. 2. — С. 10–16.

8. Куцепалов А.С., Франц Е.А. Математическое моделирование электрофореза в случае сильного электрического поля // Тезисы XV Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. — 2014.

9. Frants E., Shelistov V., Wang S.-C., Demekhin E. Self-focusing of an electric field near the poles of a charge-selective micro-particle // Proceedings of the International Conference: Ion transport in organic and inorganic membranes. — 2015.

10. Куцепалов А.С., Франц Е.А., Шелистов В.С., Трухачёва Е.С. Вихревое движение электролита в окрестности проводящей микрочастицы, увлекаемой электрическим полем // В сборнике тезисов конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики». — 2015.

11. Демехин Е.А., Ганченко Г.С., Шелистов В.С., Франц Е.А. Исследование движения ионообменной микрочастицы в слабом электрическом поле // В сборнике: Неравновесные процессы в сплошных средах Материалы международного симпозиума. В 2-х томах. — 2017.

12. Frants E., Ganchenko G., Shelistov V., Demekhin E. Asymptotic and numerical investigation of electrophoresis in a weak electric field // Proceedings of the International Conference: Ion transport in organic and inorganic membranes. — 2017.

13. Франц Е.А., Ганченко Г.С., Шелистов В.С., Никитин Н.В., Демехин Е.А. Влияние электроосмотических эффектов на движение взвешенных в электролите микрочастиц // Сборник: Материалы XXIII Международной конференции «Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность». — 2018.

14. Франц Е.А., Шелистов В.С., Ганченко Г.С. Об устойчивости движения электролита в окрестности полупроницаемой микрочастицы // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых-механиков. — 2018.

15. Франц Е.А., Шелистов В.С., Ганченко Г.С. Моделирование неравновесного электрофореза и возможности его применения для решения технологических задач // Материалы Всероссийской конференции молодых ученых-механиков. — 2018.

16. Frants E., Ganchenko G., Shelistov V., Manrikian A. Electrophoresis of ion-selective particle in a moderate and strong electric field // Proceedings of the International Conference: Ion transport in organic and inorganic membranes. — 2018.

17. Shelistov V., Frants E., Ganchenko G. On the features of electrophoresis of charge-selective particles // Proceedings of the International Conference: Ion transport in organic and inorganic membranes. — 2019.

18. Франц Е.А., Ганченко Г.С., Шелистов В.С., Демехин Е.А. Электрокинетическая неустойчивость около ионоселективной микрочастицы при электрофорезе второго рода // Сборник докладов XII Международной конференции "Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики" — 2019.

Подписано в печать . . . 2020 г. Формат 60×90/16.

Усл. печ. л. 1.15. Тираж 100 экз. Заказ № _____

Типография Копи-Принт

350020, г. Краснодар, ул. Красная, д. 176, корпус 4, оф. 3