

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



На правах рукописи

Рцц-

Франц Елизавета Александровна

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ИОНОСЕЛЕКТИВНОЙ МИКРОЧАСТИЦЫ

Специальность 01.02.05 —
«Механика жидкости, газа и плазмы»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук
Демёхин Евгений Афанасьевич

Краснодар — 2020

Оглавление

	Стр.
Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	6
Глава 1. Электрокинетические явления. Современное состояние проблемы, математическая формулировка и приложения	13
1.1 Краткий исторический обзор развития области. Приложения. . .	13
1.2 Обзор современных теоретических и экспериментальных работ .	15
1.3 Математическая постановка	20
1.3.1 Перенос ионов в электролите: диффузия, конвекция, электромиграция	20
1.4 Краевые условия	26
1.4.1 Краевые условия на твёрдой поверхности частицы	26
1.4.2 Краевые условия вдали от микрочастицы и начальные условия	27
Глава 2. Движение частицы в электрическом поле слабой напряжённости	29
2.1 Приближение нулевого порядка относительно напряженности электрического поля	31
2.1.1 Внутреннее разложение внутри дебаевского слоя	32
2.1.2 Внешнее разложение вдали от дебаевского слоя	33
2.2 Приближение первого порядка относительно напряженности электрического поля	35
2.2.1 Внутреннее разложение	35
2.2.2 Внешнее разложение	38
2.3 Электроосмотическое течение и скорость скольжения	39
2.4 Скорость электрофореза	42

Глава 3. Электрофоретическое движение частицы в электрическом поле сильной напряжённости	44
3.1 Решение в области пространственного заряда	47
3.1.1 Электростатическая часть	47
3.1.2 Гидродинамическая часть	52
3.2 Автомодельное решение в диффузионной области, скорость электроосмотического скольжения	55
3.3 Решение во внешней области электролита, электрофоретическая скорость	59
Глава 4. Результаты численного моделирования	63
4.1 Слабое электрическое поле	63
4.2 Умеренное и сильное электрическое поле	67
4.2.1 Электрокинетическая неустойчивость и переход к хаотическому режиму	75
4.3 Сравнение экспериментальных, численных и аналитических результатов	86
4.3.1 Слабое и умеренное электрическое поле	86
4.3.2 Сильное электрическое поле	88
Заключение	93
Список литературы	95
Список рисунков	104
Список таблиц	109
Приложение А. Численный алгоритм	110
А.1 Сетка	110
А.2 Решение уравнения Пуассона	111
А.3 Решение уравнения Стокса	116
А.4 Решение уравнений Нернста-Планка	124

Список сокращений и условных обозначений

Размерные величины отмечены тильдой сверху, а соответствующие им безразмерные величины без тильд (если не указано иное).

- \tilde{V} – объем жидкости;
- $\tilde{c}(x,y,z)$ – концентрация вещества;
- \tilde{c}_i – молярная концентрация i -го вида ионов;
- \tilde{n}_i – количество молей i -го вида ионов;
- \tilde{v}_i – подвижность i -го вида ионов;
- \tilde{D}_i – коэффициент диффузии i -го вида ионов, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;
- \tilde{D}^\pm – коэффициент диффузии катионов и анионов, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$;
- \tilde{c}_∞ – характерная концентрация ионов в объеме электролита, $\text{моль} \cdot \text{м}^3$;
- \tilde{c}^\pm – молярная концентрация ионов, $\text{моль} \cdot \text{м}^3$;
- z^\pm – зарядовые числа (валентность) положительно и отрицательно заряженных ионов;
- \tilde{t} – время, с;
- $\tilde{F} = 9,648 \times 10^4$ – постоянная Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- $\tilde{R} = 8,314$ – универсальная газовая постоянная, $\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- \tilde{T} – абсолютная температура, К;
- $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}\tilde{F}^{-1}$ – тепловой потенциал, В;
- $\tilde{\epsilon}_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\text{Кл В}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;
- $\tilde{\epsilon}$ – относительная диэлектрическая проницаемость жидкой среды;
- \tilde{P} – давление в жидкости, Па;
- $\tilde{\mu}$ – динамическая вязкость жидкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$;
- \tilde{f} – векторное поле объемных сил;
- \tilde{a} – радиус микрочастицы, м;
- $\tilde{\zeta}$ – дзета-потенциал, В;
- $\tilde{\Phi}$ – электрический потенциал, В;
- $\tilde{\lambda}_D = \left(\epsilon \tilde{\epsilon} \tilde{\Phi}_0 \tilde{c}_0^{-1} \tilde{F}^{-1} \right)^{1/2}$ – длина Дебая, м;
- \tilde{p} – концентрация положительных ионов в мембране, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$;
- $\kappa = \epsilon \tilde{\epsilon} \tilde{\Phi}_0^2 \tilde{\mu}^{-1} \tilde{D}^{-1}$ – безразмерный параметр, характеризующий физические свойства электролита;

- \mathbf{n} – единичный вектор внешней нормали к поверхности;
- \mathbf{s} – единичный касательный вектор к поверхности;
- r, θ, φ – сферическая система координат
- ψ – функция тока;
- \tilde{E}_∞ – напряженность внешнего электрического поля, В · м⁻¹;
- \tilde{j}_D – диффузионный поток ионов;
- \tilde{j}_C – конвективный поток ионов;
- \tilde{j}_E – электромиграционный поток ионов;
- j – суммарный поток ионов (электрический ток);
- U_∞ – скорость движения микрочастицы;

Введение

Актуальность и степень разработанности темы диссертации.

Электрокинетические явления в настоящее время находят широкое применение, что 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 скорость течения жидкости, вызванная градиентом давления, через каналы с малым поперечным сечением уменьшается очень быстро с уменьшением диаметра 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 хи-

мии, 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 микрочастиц в сравнении с хорошо изученными диэлектрическими частицами является значительно более высокая электрофоретическая скорость. В статье Мищук было показано, что проводящая электрический ток катионообменная частица может приобретать скорость в десятки раз выше, чем диэлектрическая частица в тех же условиях. В статье Daghighi было численно показано, насколько эффективными могут быть данного рода частицы в задаче смешивания жидкостей.

Целью данной работы является теоретическое исследование движения сферической ионоселективной микрочастицы в постоянном электрическом поле. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Сформулировать постановку задачи 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:

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 тонких 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 и практическая значимость работы 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 диссертационного 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 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 работы. 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. Международный симпозиум «Неравновесные процессы в сплошных средах», г. Пермь, 15-18 мая 2017 г.
5. Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes», г. Сочи, 23-28 мая 2017 г.
6. CEFIPRA Workshop: «Advances in Fluid Mechanics: Theoretical, Computational and Experimental Approaches», г. Бордо (Франция), Университет 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.

а также обсуждались на семинарах:

1. Семинар лаборатории TREFLE, I2M, Университета Бордо (Франция) под руководством профессора Сакира Амирудина, 18 января 2018 г.

2. Семинар кафедры электрохимии Кубанского государственного университета, 12 марта 2018 года.

3. Семинар кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета, 18 сентября 2019 года.

Личный вклад. Автору принадлежат: разработка аналитических решений задачи для предельных случаев малой и большой напряженности электрического поля, анализ результатов прямого численного моделирования, сравнение 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 публикаций.

Проведенные в работе исследования были частично поддержаны пятью грантами, в одном из которых соискатель является руководителем:

1. Российский фонд фундаментальных исследований, проект 19-48-233009 «Новые типы неустойчивости около ионоселективной микрочастицы при электрофорезе второго рода» (руководитель), 2019-2020 гг.

2. Российский фонд фундаментальных исследований, проект 19-48-233010 «Разработка нового типа микромиксера с использованием ионоселективной микрогранулы» (исполнитель), 2019-2020 гг.

3. Российский фонд фундаментальных исследований, проект 16-08-00643 «Движения частиц-янусов в постоянном и переменном электрических полях» (исполнитель), 2016-2018 гг.
4. Российский фонд фундаментальных исследований, проект 14-08-01171 «Исследование и создание математических моделей движения микро- и наночастиц в электрическом поле» (исполнитель), 2014-2016 гг.
5. Российский фонд фундаментальных исследований, проект 14-08-00789 «Математическое моделирование влияния тепловых эффектов на неустойчивости в микро- и наноканалах около ионоселективных поверхностей» (исполнитель), 2014-2016 гг.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 17 печатных изданиях [1–17], 4 из которых изданы в журналах, входящих в перечень ВАК [1–4] и 10 – в тезисах докладов.

1. Численное исследование движения микрочастицы с ионообменной поверхностью в электрическом поле / Калайдин Е.Н., Шелистов В.С., Франц Е.А., Куцепалов А.С., Демёхин Е.А. // Доклады Российской Академии наук. – 2015. – Т. 465. № 5. – С. 549–553.
2. Nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule for weak and moderate external electric fields / E.A. Frants, G.S. Ganchenko, V.S. Shelistov, S. Amiroudine, and E.A. Demekhin // Physics of Fluids. – 2018. – Vol. 30. – P. 022001.
3. The movement of an ion-exchange micro particle in a weak external electric field / Ganchenko G., Frants E., Shelistov V., Demekhin E. // Microgravity Science and Technology. – 2018. – Vol. 30(4). – P. 411-417.
4. Extreme nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule / G.S. Ganchenko, E.A. Frants, V.S. Shelistov, N.V. Nikitin, S. Amiroudine, E.A. Demekhin. // Physical Review Fluids. – 2019 – Vol. 4. – P. 043703.

Благодарность

Автор выражает благодарность своим научным руководителям, заведующему лабораторией «Электро- и гидродинамика микро- и наномасштабов», д.ф.-м.н. Демехину Е.А. и профессору Сакиру Амирудину из университета Бордо за руководство, помощь при проведении исследования и поддержку.

Автор благодарит Никитина Н.В., заведующего лабораторией общей аэродинамики НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова за помощь при создании численного алгоритма решения задачи.

Автор выражает благодарность ведущему и старшему научным сотрудникам лаборатории «Электро- и гидродинамика микро- и наномасштабов», к.ф.-м.н. Шелистову В.С. и к.ф.-м.н. Ганченко Г.С. за помощь в проведении исследования, обсуждение результатов и внимание к работе.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений. Полный объём диссертации составляет 126 страниц, включая 37 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 90 наименований.

Глава 1. Электрокинетические явления. Современное состояние проблемы, математическая формулировка и приложения

1.1 Краткий исторический обзор развития области. Приложения.

Электрокинетические явления относятся к старейшим областям наук о дисперсных системах и поверхностных явлениях, возникающих на границе раздела фаз. Открытие таких электрокинетических явлений как электрофорез и электроосмос породило концепцию двойного электрического слоя (ДЭС), который, в свою очередь, сыграл важную роль в понимании ряда вопросов коллоидной химии, а в настоящее время играет важную роль в микро- и нанофлюидике.

После создания в 1798 году А. Вольта первого стабильного источника электрического тока, последовало множество экспериментов с электрическим полем. Одними из них были эксперименты, проведенные в Москве Ф. Рейссом, который опубликовал свое открытие в 1809 году [18]. Это были два простых типа экспериментов, в первом из которых обнаружилось, что при помещении в U-образную трубку пробки из глины при подаче напряжения, уровень воды в одной части трубки повышается [19]. Во втором эксперименте, было обнаружено, что частицы кварцевого песка мигрировали в электрическом поле. Так были открыты явления электроосмоса и электрофореза соответственно.

После экспериментов Рейсса последовало множество экспериментов, в основном связанных с электроосмосом. Первые количественные эксперименты были проведены Г. Видеманом, чья первая работа [20] по электроосмосу была опубликована в 1852 году. Он исследовал электроосмос в трубках и обнаружил, например, что отношение массы переносимой воды к электрическому току не зависит от приложенного напряжения и радиуса трубки. Это находится в полном соответствии с уравнением Смолуховского, полученным около 60 лет спустя. Исследования Видемана были важным шагом к количественному пониманию электроосмоса.

Следующим важным шагом стала работа 1859 Г. Квинке [21], в которой он провел эксперимент, обратный электроосмосу. Он прокачивал воду через трубку и наблюдал разницу потенциалов между ее концами. Это явление было названо потенциалом протекания (или эффектом Квинке). Квинке обнаружил, что

величина разности потенциалов меняется для различных систем, но при этом имеет одинаковый знак. Последнее наблюдение вытекает из факта, что многие природные материалы на поверхности раздела фаз приобретают отрицательный заряд в водном растворе. Он также обнаружил, что разность потенциалов не зависит от поперечного сечения и толщины трубки и что потенциал протекания линейно зависит от приложенного давления. В результате Квинке постулировал существование пространственного заряда вне заряженной поверхности, знак которого был противоположен знаку заряда поверхности. Существование этого пространственного заряда было необходимым условием для качественного объяснения как электроосмоса, так и потенциала протекания. Введение пространственного заряда имело решающее значение для коллоидной науки и по сути означало открытие двойного электрического слоя (ДЭС). На основе идей Квинке о ДЭС в 1879 году Гельмгольц вывел количественную теорию электрокинетических явлений.

Модель ДЭС Квинке и Гельмгольца была очень примитивна. Согласно этой модели, ДЭС состоит из заряженной плоской поверхности и пространственного заряда со знаком, противоположным знаку заряда твердой поверхности.

Следующее важное открытие было сделано Дорном в статье [22], опубликованной в 1880 году. Его экспериментальная система состояла из вертикальной стеклянной трубки с электродами на двух вертикальных уровнях, заполненной водой и песчинками, которые оседали в трубке. Во время процесса оседания песчинок (седиментации), Дорн смог измерить разность потенциалов между двумя электродами. В настоящее время эта разность потенциалов называется потенциалом седиментации или эффектом Дорна.

Таким образом, к 1880 году были открыты четыре классических электрокинетических явления, а именно электрофорез, электроосмос, потенциал протекания (эффект Квинке) и потенциал седиментации (эффект Дорна).

Даже для Рейсса сразу стало ясно, что частицы глины, которые он использовал в эксперименте, были заряжены, но как возникает этот заряд, было непонятно. В 1886 году Я. Вант-Гофф показал, что осмотическое давление раствора одновалентной соли (такого как хлорид натрия) фактически было в два раза больше, чем ожидаемое значение для недиссоциированной соли. Таким образом, стало понятно, что в водных растворах происходит диссоциация солей на ионы. Эта концепция диссоциации электролитов, однако, была предложена ранее в 1884 году С. Аррениусом.

В 1910 году появилась новая теория строения ДЭС, высказанная Гуи [23]. Она включала диффузный слой пространственного заряда. В 1913 году Чепмен самостоятельно сформулировал эквивалентную теорию [24]. Смолуховский упомянул теорию Гуи в сноске, но не использовал эти знания. Нужно отметить, что теория электроосмоса Гельмгольца–Смолуховского не зависит от точной структуры диффузного слоя. В противном случае Гельмгольц и Смолуховский не смогли бы получить достаточно правильное выражение. Гельмгольц опубликовал свою теорию в 1879 году, а Смолуховский опубликовал улучшенную версию 1903 года [25]. Поэтому уравнения для скорости электроосмоса и электрофореза носят названия уравнения Гельмгольца–Смолуховского. Таким образом, теории Гельмгольца и Смолуховского предшествуют теории ДЭС Гуи.

Модель Гуи–Чепмена имеет важный параметр, характеризующий толщину диффузного слоя, который принято называть длиной Дебая. Она характеризует толщину ионной оболочки, окружающей в электролите каждую достаточно большую частицу и зависит от концентрации ионов и температуры.

Из-за недостатка знаний о структуре электрического двойного слоя Квинке, Гельмгольц и Смолуховский считали частицы электронейтральными, несмотря на то, что они мигрируют в электрическом поле. Позже многие ученые, одним из которых был Биллицер [26; 27] поняли, что диэлектрические частицы не могут быть электронейтральными.

1.2 Обзор современных теоретических и экспериментальных работ

Электрофорез – фундаментальное явление не только электрокинетики, но и теоретической физики. Значительные усилия были приложены для понимания этого явления, начиная с работ Смолуховского и Гельмгольца [25; 28]. Конечная цель этих работ заключается в нахождении зависимости скорости частицы от приложенного внешнего электрического поля. Такие знания необходимы, в частности, при проектировании новых методов характеристики, разделения и переноса частиц [29].

Скорость электрофореза сильно зависит как от физических свойств самой частицы, так и электролита, в котором она находится. Отличительные ре-

зультаты были получены для разного типа частиц, изученных в литературе: диэлектрических, металлических и ионоселективных (рис. 1.1).

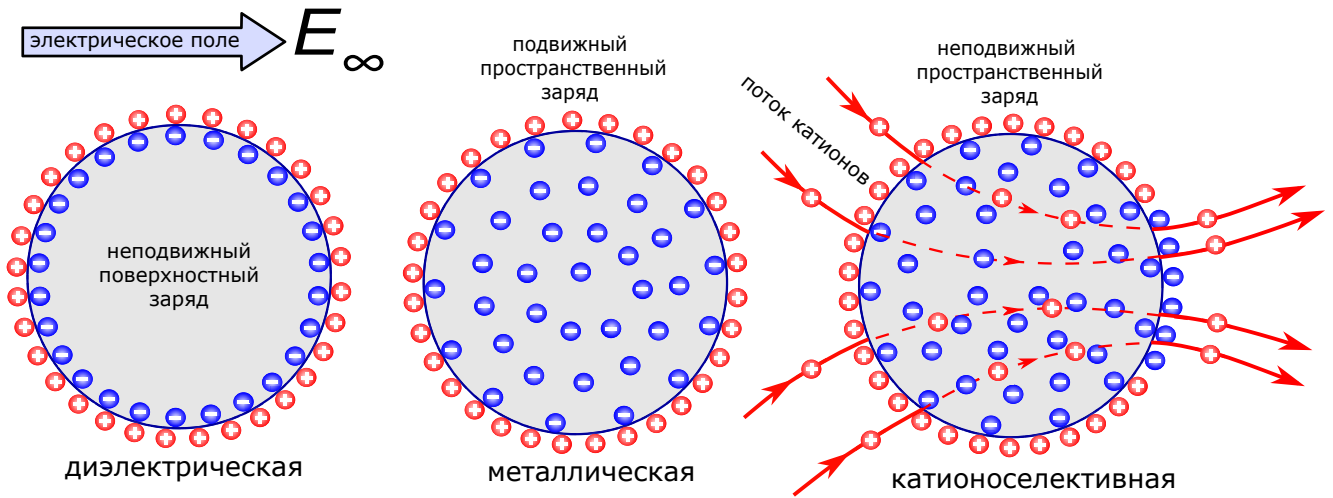


Рисунок 1.1 — Три типа частиц в растворе электролита под действием внешнего электрического поля.

Существует также сравнительно новый тип частиц для коллоидной науки – частицы Януса с неравномерно распределенными поверхностными и объемными свойствами в электрическом поле. В настоящее время они получили широкое распространение в электронных дисплеях, медицине и диагностике, химическом катализе.

Классический случай диэлектрических частиц изучается уже на протяжении более сотни лет. Математическое описание электрофореза частиц с тонким двойным электрическим слоем (ДЭС), образующимся около их поверхности, основано на классической теории ДЭС, разработанной Гельмгольцем и Смолуховским [25; 28]. Согласно их теории, скорость электрофореза может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\tilde{U}_\infty = \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\zeta}}{\tilde{\mu}}\tilde{E}_\infty, \quad (1.1)$$

то есть скорость электрофореза \tilde{U}_∞ линейно пропорциональна напряженности приложенного электрического поля \tilde{E}_∞ и дзета-потенциалу $\tilde{\zeta}$. При этом она не зависит от радиуса частицы \tilde{a} . Скорость также зависит от свойств электролита, а именно от диэлектрической проницаемости $\tilde{\epsilon}$ и динамической вязкости жидкости $\tilde{\mu}$.

Соотношение (1.1) описывает так называемый «линейный» электрофорез или электрофорез первого рода, так как скорость линейно зависит от напряженности электрического поля \tilde{E}_∞ . Эта формула справедлива для электрического

поля малой напряженности. При достаточно большой напряженности электрического поля справедливость этой формулы нарушается в силу нелинейности исходных уравнений.

Существует множество экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению движения диэлектрической частицы взвешенной в электролите под действием внешнего электрического поля. Эффекты поверхностной проводимости, конечной толщины ДЭС и поверхностного заряда были изучены Ван Дер Путом и др. [30], Ликлема [31]. Вирсема и др. [32] получили численное решение для сферической частицы. В предположении симметрии задачи, О'Брайен и Уайт [33] численно рассчитали зависимость электрофоретической мобильности частицы от дзета-потенциала на ее поверхности.

Среди современных работ, особого упоминания стоят теоретические исследования, проводимые научной группой Ярива. Хамед и Ярив [34] и Ярив [35] использовали разложение по малому параметру – напряженности электрического поля – для анализа стационарного электрокинетического потока около идеально поляризованной сферической наночастицы. Такой размер частицы означает, что длина Дебая сопоставима с радиусом частицы.

Ярив и Дэвис [36] использовали макромасштабную модель, предложенную Йоссифоном и др. [37] для анализа электрокинетического течения около диэлектрической поверхности для случая тонкого ДЭС (толщина слоя мала в сравнении с размером частицы). Авторы разработали и проанализировали электрокинетические эффекты, при которых поляризация изменяет распределение дзета-потенциала. Они обнаружили, что нелинейность оказывает замедляющий эффект, т.е. диэлектрические микрочастицы с увеличением внешнего поля будут двигаться медленнее, чем по теории Гельмгольца–Смолуховского.

Согласно теории Смолуховского, скорость частицы линейно зависит от величины дзета-потенциала (ур. (1.1)). Но эта зависимость действительна только для маленьких значений дзета-потенциала. Шнитцер и Ярив [38; 39] аналитически доказали, что это соотношение все еще действительно для умеренных значений дзета-потенциала, но перестает быть действительным для больших значений. В их следующей работе Шнитцер и Ярив [39] представили общий анализ электрокинетического переноса около сильно заряженной диэлектрической частицы в предположении тонкого ДЭС, который не ограничен случаем электрического поля низкой напряженности. В сильно нелинейном режиме для электрофоретической мобильности должна быть использована другая формула

(не формула Смолуховского). Шнитцер и др. [40] обобщили результаты работы [39] на случай больших значений дзета-потенциала, когда поверхностная проводимость становится значительной.

Во всех проблемах, связанных с диэлектрическими частицами, заряд на частице связан только с ДЭС. При этом влиянием электрического поля пренебрегают. Такие процессы Духин назвал процессами первого рода (Рубиншейн и Штильман [41] называют эти процессы допредельными). Так как влиянием электрического тока можно пренебречь, то эти процессы являются электрохимическим равновесием.

Электрокинетические явления для металлических частиц так же изучаются уже долгое время как теоретически, так и экспериментально [42–46]. Поведение металлических частиц очень сильно зависит от напряженности внешнего электрического поля. В слабом электрическом поле эти частицы ведут себя подобно диэлектрическим. Однако, в сильном электрическом поле они резко отличаются от диэлектрических. При достаточно большом внешнем поле возникает качественно новый эффект: электрический заряд в жидкости около металлической частицы создается проходящим через частицу электрическим током, а не поверхностным зарядом. Такие процессы в электрохимии называются неравновесными (в терминологии Духина это электрокинетические явления второго рода). При этом, согласно работам Духина, проявляется квадратичная зависимость скорости частицы от напряженности \tilde{E}_∞ , а также зависимость от радиуса частицы \tilde{a} . Последнее очень важно для практических приложений, так как позволяет сортировать частицы по размерам за счет приложения неравномерного электрического поля. В настоящее время отсутствует математическая модель, полностью описывающая движение металлических частиц.

Третьим типом частиц являются ионоселективные частицы. Электрокинетическое течение около ионоселективной частицы связано с неравновесным поведением пространственного заряда. Поверхность ионоселективной частицы позволяет одному типу ионов проникать через нее (проходить через частицу), что создает электрический ионный ток через частицу. При малой напряженности электрического поля поток ионов через поверхность частицы пренебрежимо мал и поэтому формируется квазиравновесный ДЭС. Электроосмос, связанный со скольжением электролита, которое является результатом действия тангенциальной составляющей электрического поля на пространственный заряд квазиравновесного ДЭС, называется электроосмосом первого рода [31]. Он похож на

классический электроосмос для диэлектрических частиц (рис. 2.1(а)). При увеличении внешнего электрического поля, поток ионов через поверхность ионоселективной частицы становится значительным и им уже нельзя пренебречь. Структура ДЭС на границе раздела трансформируется из квазиравновесной в неравновесную. Отличительная особенность этой новой структуры состоит в том, что к пространственному заряду квазиравновесного ДЭС добавляется зона расширенного пространственного заряда. Неравновесный электроосмос, связанный с зоной расширенного пространственного заряда, называется электроосмосом второго рода. Он описан в работах Духина и Мищук [47; 48]. Его возникновение связано с аналогичным действием тангенциальной компоненты электрического поля на расширенный пространственный заряд неравновесного ДЭС. В соответствии с третьим законом Ньютона электроосмос в конечном итоге приводит к движению микрочастицы и возникает электрофорез первого или второго рода соответственно (рис. 2.1(б)).

Экспериментальные исследования электрофореза и электроосмоса ионоселективной частицы проводились в работах Мищук и Тахистова [48], Бариновой и др. [46], Мищук и Бариновой [49], а так же Барани [50]. Основным результатом указанных работ состоит в том, что при переходе от электрофореза первого рода к электрофорезу второго рода линейная зависимость скорости электрофореза от напряженности электрического поля сменяется квадратичной:

$$\tilde{U}_\infty \sim \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{a}}{\tilde{\mu}} \tilde{E}_\infty^2, \quad (1.2)$$

Кроме того, возникает также зависимость скорости электрофореза от радиуса частицы \tilde{a} . В отличие от диэлектрической частицы, нелинейные эффекты увеличивают скорость электрофореза. Формула (1.2) была получена на основе анализа размерности.

Математическая формулировка задачи около ионоселективной плоской поверхности была проведена Рубинштейном и Штильманом [41]. Эта постановка успешно использовалась в работах Рубинштейна и Зальцмана [51], Зальцмана и Рубинштейна [52], Демехина и др. [53–55], Фама и др. [56], Друзгальски и др. [57] для теоретического исследования электрокинетических явлений около плоской ионоселективной поверхности. В отличие от плоской геометрии, искривленная граница раздела микрочастицы является одним из условий возникновения ряда нелинейных электрокинетических явлений [47]. Экспериментальные работы [48–50] посвящены электрокинетическим явлениям, возникающим око-

ло искривленной ионоселективной поверхности сферической частицы. В этих работах также даются оценочные соотношения (например для скорости электрофореза) для некоторых предельных случаев, однако многие теоретические аспекты движения таких частиц остаются неясными.

1.3 Математическая постановка

Электролит предполагается диэлектрической ньютоновской жидкостью, в которой диссоциированы ионы некоторого вещества (соль, кислота или щелочь). Примером такого электролита может служить дистиллированная вода с растворённой в ней поваренной солью, $NaCl$, которая легко диссоциирует на положительно заряженные ионы натрия Na^+ (катионы) и отрицательно заряженные ионы хлора Cl^- (анионы).

1.3.1 Перенос ионов в электролите: диффузия, конвекция, электромиграция

Предположим, что некоторое вещество растворено в объеме \tilde{V} жидкости. Обозначим замкнутую поверхность этого объема \tilde{S} . Концентрация вещества $\tilde{c}(x,y,z)$ зависит от точки пространства. Очевидно, что должен выполняться закон сохранения массы. Так как поток вещества $\tilde{\mathbf{j}}$ через поверхность \tilde{S} в общем случае не равен нулю, необходимо использовать следующее соотношение:

$$\int_{\tilde{S}} \tilde{\mathbf{j}} \mathbf{n} ds + \frac{\partial}{\partial t} \int_{\tilde{V}} \tilde{c}(x,y,z) dv = 0 \quad (1.3)$$

Согласно теореме Остроградского-Гаусса можно выразить интеграл по замкнутой поверхности через интеграл по объему следующим образом:

$$\int_{\tilde{S}} \tilde{\mathbf{j}} \mathbf{n} ds = \int_{\tilde{V}} \nabla \tilde{\mathbf{j}} dv \quad (1.4)$$

Таким образом, получаем:

$$\int_{\tilde{V}} \left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} + \nabla \tilde{\mathbf{j}} \right) dv = 0 \quad (1.5)$$

Это равенство должно выполняться для любого произвольного объема \tilde{V} , поэтому выражение под интегралом должно быть равно нулю:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} + \nabla \tilde{\mathbf{j}} = 0 \quad (1.6)$$

Теперь нужно определить поток $\tilde{\mathbf{j}}$ ионов вещества. Известно три механизма переноса ионов: диффузия, конвекция и электромиграция [58].

Диффузия имеет место в растворе электролита с двумя и более типами ионов, если существует градиент концентрации. Диффузия ионов в электролите – это следствие их броуновского движения, когда ионы движутся от области с высокой концентрацией в область с низкой.

Рассмотрим раствор электролита, в котором присутствует i видов ионов. Можно определить две основные единицы измерения концентрации – массовая и молярная концентрация, но в настоящей работе будет использована только одна из них – молярная концентрация \tilde{c}_i ,

$$\tilde{c}_i = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{V}} = \frac{\text{число молей ионов вида } i}{\text{объем раствора}} \quad (\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}) \quad (1.7)$$

Диффузионный поток ионов возникает из-за неоднородного распределения концентраций ионов в объёме электролита. При постоянной температуре и давлении этот поток описывается уравнением Фика:

$$\tilde{\mathbf{j}}_D = -\tilde{D}_i \nabla \tilde{c}_i \quad (1.8)$$

где \tilde{D}_i – коэффициент диффузии i -го вида иона (единица измерения $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Конвективный поток обусловлен переносом ионов движением жидкости и пропорционален скорости $\tilde{\mathbf{U}}$ движения жидкости:

$$\tilde{\mathbf{j}}_C = \tilde{\mathbf{U}} \tilde{c}_i \quad (1.9)$$

Электромиграционный поток обусловлен движением заряженных ионов, растворенных в жидкости, под действием электрического поля. Напряженность электрического поля пропорциональна градиенту электростатического потенциала $\tilde{\Phi}$ с обратным знаком.

Электромиграция пропорциональна произведению силы, действующей на ионы и концентрации ионов \tilde{c}_i . Фактор пропорциональности $\tilde{\nu}_i$ это свойство, характеризующее подвижность иона, называемое мобильностью [59], которую можно получить используя закон Нернста-Эйнштейна:

$$\tilde{\nu}_i = \frac{\tilde{D}_i}{\tilde{R}\tilde{T}} \quad (1.10)$$

где, \tilde{R} – универсальная газовая постоянная, \tilde{T} – абсолютная температура. В итоге получаем следующее выражение для электромиграционного потока:

$$\tilde{\mathbf{j}}_E = -z_i \tilde{F} \tilde{c}_i \tilde{\nu}_i \nabla \tilde{\Phi} \quad (1.11)$$

где z_i – зарядовое число i -го вида иона (валентность), \tilde{F} – постоянная Фарадея.

При объединении всех трех механизмов переноса получим суммарный поток:

$$\tilde{\mathbf{j}} = -\tilde{D}_i \nabla \tilde{c}_i - \tilde{\nu}_i z_i \tilde{F} \tilde{c}_i \nabla \tilde{\Phi} + \tilde{\mathbf{U}} \tilde{c}_i \quad (1.12)$$

Подставим $\tilde{\mathbf{j}}$ в уравнение (1.6), получим

$$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{t}} + \nabla \tilde{\mathbf{j}} = \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{t}} - \tilde{D}_i \nabla^2 \tilde{c}_i - \tilde{\nu}_i z_i \tilde{F} \nabla \cdot (\tilde{c}_i \nabla \tilde{\Phi}) + \nabla \cdot (\tilde{\mathbf{U}} \tilde{c}_i) \quad (1.13)$$

или в другом виде:

$$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{t}} + \nabla \cdot (\tilde{\mathbf{U}} \tilde{c}_i) = \tilde{D}_i \nabla^2 \tilde{c}_i + \frac{z_i \tilde{D}_i \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \nabla \cdot (\tilde{c}_i \nabla \tilde{\Phi}) \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) называется уравнением Нернста-Планка или уравнением переноса ионов. В общем случае, это уравнение должно быть дополнено источником членом, который отвечает за поток ионов вследствие химических реакций с образованием новых ионов. В данной работе ограничимся следующим предположением: химические реакции с образованием новых ионов происходят только на электродах, а так как рассматривается случай бесконечно удаленных электродов, то в объеме электролита источниковый член равен нулю.

Предполагается, что электролит симметричный, бинарный и одновалентный, то есть содержит только два типа ионов и зарядовые числа ионов равны по модулю ($z^+ = -z^- = 1$), коэффициенты диффузии катионов и анионов равны ($\tilde{D}^+ = \tilde{D}^- = \tilde{D}$). Жидкость рассматривается как несжимаемая, имеет динамическую вязкость $\tilde{\mu}$ и электрическую проводимость $\tilde{\epsilon}$. Тогда перенос ионов в

электролите описывается следующими уравнениями относительно концентраций положительно (\tilde{c}^+) и отрицательно (\tilde{c}^-) заряженных ионов:

$$\frac{\partial \tilde{c}^\pm}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{U}} \cdot \nabla \tilde{c}^\pm = \tilde{D} \left(\pm \frac{\tilde{F}}{\tilde{RT}} \nabla \cdot (\tilde{c}^\pm \nabla \tilde{\Phi}) + \nabla^2 \tilde{c}^\pm \right), \quad (1.15)$$

Так как в задаче имеется электрическое поле, система должна включать уравнение электростатики, которая описывается уравнением Пуассона:

$$\tilde{\epsilon} \nabla^2 \tilde{\Phi} = -\tilde{F}(\tilde{c}^+ - \tilde{c}^-). \quad (1.16)$$

где $\tilde{\epsilon}$ – электрическая проницаемость среды, $\tilde{F}(\tilde{c}^+ - \tilde{c}^-)$ – плотность электрического заряда.

Запишем теперь уравнение Навье-Стокса, описывающее движение вязкой жидкости, в общем виде:

$$\tilde{\rho} \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{U}}}{\partial \tilde{t}} + (\tilde{\mathbf{U}} \cdot \nabla) \tilde{\mathbf{U}} \right) - \nabla \tilde{P} + \tilde{\mu} \nabla^2 \tilde{\mathbf{U}} + \tilde{\mathbf{f}} = 0 \quad (1.17)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{U}} = 0, \quad (1.18)$$

где $\tilde{\mathbf{f}}$ – векторное поле объемных сил, \tilde{P} – давление.

Упростим это уравнение в соответствии с условиями задачи. Оценим число Рейнольдса. В нашем случае характерной длиной выступает радиус микро-частицы. Из экспериментальной работы [48], посвященной электроосмосу второго рода около ионоселективных частиц, следует, что электроосмотическая скорость около достаточно крупной частицы радиусом 210 мкм в электрическом поле 1000 В/м достигает $3,5 \cdot 10^{-4}$ м/с. Тогда число Рейнольдса оценивается как $Re \approx 0.08$, что является пренебрежимо малым значением, а значит инерциальными членами в уравнении Навье-Стокса можно пренебречь и взять уравнение в приближении Стокса [60–62]. В качестве объемной силы выступает электрическая сила, действующая на жидкость, которая равна $\tilde{F}(\tilde{c}^+ - \tilde{c}^-) \nabla \tilde{\Phi}$ [58]. Таким образом, уравнение для гидродинамики жидкости с учетом объемной электрической силы примет вид:

$$-\nabla \tilde{P} + \tilde{\mu} \nabla^2 \tilde{\mathbf{U}} = \tilde{F}(\tilde{c}^+ - \tilde{c}^-) \nabla \tilde{\Phi}, \quad (1.19)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{U}} = 0 \quad (1.20)$$

Система уравнений была преобразована в безразмерную форму. Для перехода к безразмерному виду были использованы следующие характерные величины:

\tilde{a} :	характерная длина (радиус частицы);
\tilde{a}^2/\tilde{D} :	характерное время;
\tilde{D}/\tilde{a} :	характерная скорость;
$\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$:	термический потенциал;
\tilde{c}_∞ :	равновесная концентрация ионов вдали от частицы.
$\tilde{\mu}\tilde{D}/\tilde{a}^2$:	характерное давление;

Характерные значения физических величин задачи приведены в таблице 1.

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	$\tilde{\Phi}_0$	$2,569 \times 10^{-2}$ м ² · кг/с ³ · А
Радиус частицы	\tilde{a}	5×10^{-6} м
Коэффициент диффузии ионов	\tilde{D}	$1,994 \times 10^{-9}$ м ² /с
Динамическая вязкость	$\tilde{\mu}$	$8,93 \times 10^{-4}$ кг/м · с
Абсолютная электр. проницаемость	$\tilde{\epsilon}$	$7,08 \times 10^{-10}$ с ⁴ · А ² / м ³ · кг
Концентрация	\tilde{c}_∞	0,1 моль/м ³
Длина Дебая	$\tilde{\lambda}_D$	$4,34 \cdot 10^{-8}$ м
Напряженность электрического поля	\tilde{E}_∞	$10^2 - 10^4$ В/м

Таблица 1 — Физические свойства электролита для хлорида натрия, $NaCl$

При обезразмеривании системы возникают два дополнительных параметра: ν — число Дебая, которое является отношением длины Дебая $\tilde{\lambda}_D$ к радиусу частицы \tilde{a} ($\nu \ll 1$ — малый параметр задачи),

$$\nu = \frac{\tilde{\lambda}_D}{\tilde{a}}, \quad \tilde{\lambda}_D = \left(\frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\Phi}_0}{\tilde{F}\tilde{c}_\infty} \right)^{\frac{1}{2}},$$

и κ — коэффициент, связывающий гидродинамическую и электростатическую части задачи

$$\kappa = \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\Phi}_0^2}{\tilde{\mu}\tilde{D}}.$$

Параметр κ характеризует физические свойства раствора электролита и не изменяется для данного электролита.

В конечном итоге, система уравнений в безразмерной форме имеет вид:

$$\frac{\partial c^\pm}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla c^\pm = \pm \nabla \cdot (c^\pm \nabla \Phi) + \nabla^2 c^\pm, \quad (1.21)$$

$$\mathbf{v}^2 \nabla^2 \Phi = c^- - c^+, \quad (1.22)$$

$$-\nabla P + \nabla^2 \mathbf{U} = (c^+ - c^-) \frac{\varkappa}{\mathbf{v}^2} \nabla \Phi = -\varkappa \nabla^2 \Phi \nabla \Phi, \quad (1.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0. \quad (1.24)$$

Так как предполагается, что микрочастица имеет сферическую форму, удобно проводить исследование в сферической системе координат, начало отсчета которой находится в центре частицы, т.е. движение рассматривается в системе координат, связанной с частицей. Постановка задачи для сферических координат (r, θ) в осесимметричном случае (нет зависимости от азимутального угла) запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^+}{\partial t} + U \frac{1}{r} \frac{\partial c^+}{\partial \theta} + V \frac{\partial c^+}{\partial r} = & \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \right] + \\ & + \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c^+}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c^+}{\partial r} \right) \right], \quad (1.25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^-}{\partial t} + U \frac{1}{r} \frac{\partial c^-}{\partial \theta} + V \frac{\partial c^-}{\partial r} = & - \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta c^- \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 c^- \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \right] + \\ & + \left[\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c^-}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c^-}{\partial r} \right) \right], \quad (1.26) \end{aligned}$$

$$\frac{\mathbf{v}^2}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right) \right] = c^- - c^+; \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} + \frac{\text{ctg } \theta}{r^2} \frac{\partial U}{\partial \theta} - \frac{u}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial V}{\partial \theta} = \\ = (c^+ - c^-) \frac{1}{r} \frac{\varkappa}{\mathbf{v}^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}; \quad (1.28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} - \frac{2V}{r^2} + \frac{\text{ctg } \theta}{r^2} \frac{\partial V}{\partial \theta} - \frac{2U}{r^2} \text{ctg } \theta - \frac{2}{r^2} \frac{\partial U}{\partial \theta} = \\ = (c^+ - c^-) \frac{1}{r} \frac{\varkappa}{\mathbf{v}^2} \frac{\partial \Phi}{\partial r}. \quad (1.29) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta r U) + \frac{\partial}{\partial r} (\sin \theta r^2 V) = 0. \quad (1.30)$$

1.4 Краевые условия

Уравнения (1.25)–(1.30) должны быть дополнены краевыми условиями на поверхности самой микрочастицы и вдали от нее.

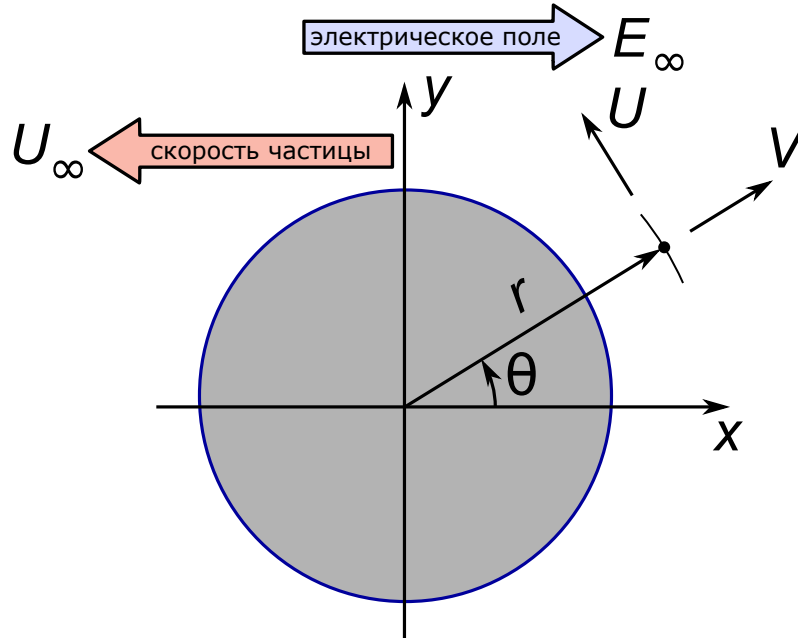


Рисунок 1.2 — Схема задачи в системе координат неподвижной частицы.

1.4.1 Краевые условия на твёрдой поверхности частицы

Для определенности предполагаем, что частица является катионообменной, то есть поток анионов через ее поверхность равен нулю. На поверхности частицы при $r = 1$ краевые условия задаются следующим образом:

$$r = 1 : \quad c^+ = p; \quad c^- \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{\partial c^-}{\partial r} = 0; \quad \Phi = 0; \quad \mathbf{U} = \mathbf{0}. \quad (1.31)$$

Первое краевое условие в (1.31) было впервые введено в работе Рубинштейна и Штильмана [41] (оно также описано в работе Рубинштейна и Зальцмана [52]). Для лучшего понимания этого граничного условия нужно рассмотреть структуру мембраны. Катионообменная мембрана – это органический полимер, состоящий из матричного каркаса и пор. Внутри каркаса анионы (суммарная концентрация которых равна c_a) фиксированы и неподвижны [59]. Это создает

некоторый фиксированный заряд мембраны, плотность которого можно считать однородной внутри мембраны и равной некоторой константе ($c_a = p$), величина которой зависит от типа (материала) ионоселективной мембраны. Когда мембрана помещается в раствор электролита без внешнего электрического поля, поры заполняются электролитом и ионы противоположного знака (c^+) накапливаются в них. Их суммарный заряд практически равен величине заряда мембраны. Таким образом, заряд мембраны в целом экранируется изнутри. С увеличением плотности заряда $p \gg 1$ мембрана приближается к состоянию идеально селективной. Тогда можно считать, что поток анионов (c^-) через поверхность мембраны полностью отсутствует, а концентрация катионов не отличается от концентрации внутри мембраны ($c^+ = p$). В работах по изучению плоских мембран [51–57] было показано, что решение практически не зависит от величины p , если $p > 3$.

Второе граничное условие в (1.31) означает отсутствие потока ионов через поверхность частицы. Третье условие задает постоянный потенциал на поверхности, который, вообще говоря, должен быть равен константе. В данной задаче можно без потери общности задать его равным нулю. Последнее условие в (1.31) означает условие прилипания жидкости на твердой поверхности.

Отметим, что так как положительно заряженные ионы могут проходить сквозь поверхность частицы, их поток создает электрический ток через поверхность,

$$r = 1 : \quad j = c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial c^+}{\partial r}. \quad (1.32)$$

Катионы не должны накапливаться внутри частицы, поэтому интеграл от плотности электрического тока по поверхности должен быть равен нулю

$$\int_0^\pi j \sin \theta d\theta = 0. \quad (1.33)$$

1.4.2 Краевые условия вдали от микрочастицы и начальные условия

На значительном расстоянии от частицы, при $r \rightarrow \infty$, раствор электролита является электронейтральным, а концентрация ионов – равновесной. Напря-

женность электрического поля стремится к внешнему значению E_∞ , скорость жидкости стремится к электрофоретической скорости U_∞ , т.е.

$$c^\pm \rightarrow 1; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial r} \rightarrow -E_\infty \cos \theta; \quad U \rightarrow -U_\infty \sin \theta; \quad V \rightarrow U_\infty \cos \theta. \quad (1.34)$$

Система замыкается наложением условий на концентрацию положительно и отрицательно заряженных ионов в начальный момент времени:

$$t = 0 : \quad c^+ = c^- = 1 \quad (1.35)$$

Глава 2. Движение частицы в электрическом поле слабой напряжённости

Экспериментально было замечено, что при малых напряженностях E_∞ внешнего электрического поля ионоселективная частица качественно ведет себя аналогично диэлектрическим непроницаемым частицам и ее электрофоретическая скорость пропорциональна напряженности внешнего электрического поля ($U_\infty \sim E_\infty$).

Анализ поведения ионоселективной частицы начнем с асимптотического анализа для малой напряженности электрического поля, т.е. когда $E_\infty \ll 1$. При этом разложение неизвестных функций в ряд по E_∞ будет регулярным.

$$f = f_0 + E_\infty f_1 + E_\infty^2 f_2 + \dots$$

В то же время в задаче имеется другой малый параметр – число Дебая ν . При этом анализ при $\nu \ll 1$ приводит к сингулярному разложению, так как ν стоит перед старшей производной в уравнении Пуассона (1.22). Физически это связано с формированием тонкого ДЭС. Сингулярное разложение подразумевает разделение области решения на две: внутреннюю (соответствует тонкому слою, в котором функции резко меняются) и внешнюю с последующим сращиванием решений на границе [63].

Опишем физический механизм образования тонких пограничных слоев, возникающих около катионообменной частицы. Так как катионообменная частица представляет собой мембрану, в структуре которой присутствует дефицит катионов, она в целом имеет отрицательный заряд. При помещении ее в жидкость ионы положительного знака будут притягиваться, чтобы компенсировать этот заряд. Положительные ионы соберутся около частицы в форме хорошо упорядоченного и неподвижного слоя. Этот слой называется слоем Штерна. Однако этот слой положительных ионов компенсирует поверхностный заряд лишь частично. Оставшийся заряд притягивает дополнительные ионы из электролита, так что вокруг частицы образуется второй слой. Этот слой находится дальше от поверхности частицы, сила притяжения катионов ослабевает с расстоянием. Поэтому второй слой, который называется диффузным или слоем Гуи-Чепмена, намного менее упорядочен и является подвижным. Оба этих слоя вместе образуют структуру, которая называется ДЭС. На границе раздела жидкости

и твердого тела ДЭС возникает всегда, даже в отсутствие внешнего приложенного электрического поля (рис. 2.1).

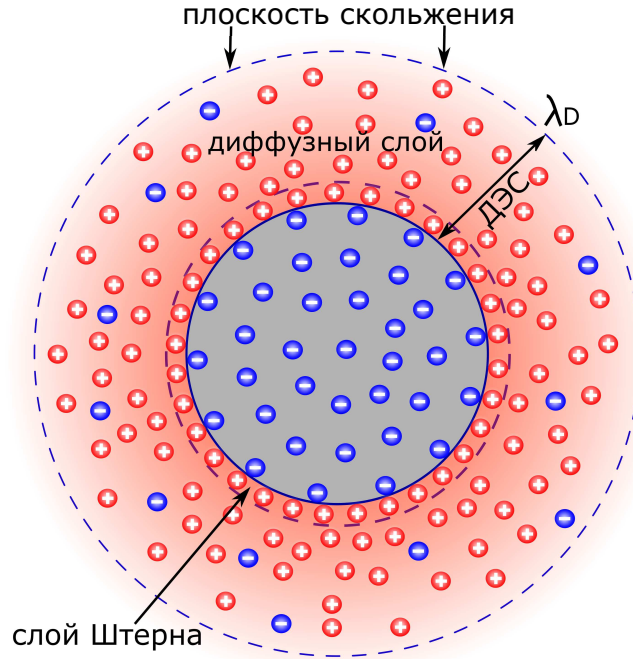


Рисунок 2.1 — Структура двойного электрического слоя.

Такую структуру ДЭС называют равновесной, так как она не связана с протеканием электрического тока. При наложении внешнего электрического поля структура ДЭС меняется. В слабом электрическом поле она не претерпевает существенных качественных изменений, так как ток, протекающий через частицу, пренебрежимо мал.

Наличие двух малых параметров в задаче требует установления соотношения между ними. В нашем случае естественно возникает соотношение $\nu/E_\infty \ll 1$, что позволяет в начале рассмотреть регулярное разложение по E_∞ и для каждого приближения отдельно провести анализ при $\nu \ll 1$.

Целью асимптотического исследования является описание стационарных режимов, поэтому далее в этом пункте будет рассмотрен случай $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ и полученные выводы будут относиться к этому случаю, если отдельно не сказано иное.

Произведем асимптотическое разложение при $\nu \rightarrow 0$ (малые числа Дебая) для слабого электрического поля, $E_\infty \rightarrow 0$.

2.1 Приближение нулевого порядка относительно напряженности электрического поля

В случае полного отсутствия внешнего электрического поля ($E_\infty = 0$) движение частицы, равно как и электрический ток, отсутствуют, поэтому разложения основных функций можно представить в виде:

$$c^\pm = c_0^\pm + E_\infty c_1^\pm + O(E_\infty^2), \quad \Phi = \Phi_0 + E_\infty \Phi_1 + O(E_\infty^2), \quad (2.1)$$

$$U = E_\infty U_1 + O(E_\infty^2), \quad V = E_\infty V_1 + O(E_\infty^2), \quad j = E_\infty j_1 + O(E_\infty^2). \quad (2.2)$$

Скорость частицы U_∞ также является неизвестным параметром и в соответствии с экспериментальными наблюдениями можно положить, что $U_\infty = O(E_\infty)$ при $E_\infty \ll 1$. Эта скорость будет найдена в конце анализа из условия баланса сил, действующих на частицу. Используя разложения (2.1) – (2.2) после их подстановки в систему (1.21) – (1.24) можно поочередно решать системы начиная с нулевого приближения и далее переходя к слагаемым более высокого порядка малости относительно E_∞ . Основным результатом данного раздела является поиск скорости частицы U_∞ , а для этой цели будет достаточно рассмотреть только нулевое и первое приближения.

В приближении нулевого порядка, после подстановки разложений (2.1) – (2.2) в систему (1.21) – (1.24), остаются только члены нулевого порядка относительно E_∞ . Уравнения (1.21) – (1.24) в приближении нулевого порядка принимают вид:

$$\frac{\partial c_0^\pm}{\partial t} = \pm \nabla \cdot (c_0^\pm \nabla \Phi_0) + \nabla^2 c_0^\pm \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}^2 \nabla^2 \Phi_0 = c_0^- - c_0^+ \quad (2.4)$$

$$r = 1 : \quad c_0^+ = p, \quad c_0^- \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} - \frac{\partial c_0^-}{\partial r} = 0, \quad \Phi_0 = 0, \quad (2.5)$$

$$r \rightarrow \infty : \quad c_0^+ \rightarrow 1, \quad c_0^- \rightarrow 1, \quad \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} \rightarrow 0. \quad (2.6)$$

Уравнения последней системы не содержат напряженности E_∞ приложенного электрического поля, следовательно, решение не зависит от угла θ и $\partial \Phi_0 / \partial \theta = 0$. После применения операторов Лапласа и дивергенции в сферических координатах, получим:

$$\pm \nabla \cdot (c_0^\pm \nabla \Phi_0) + \nabla^2 c_0^\pm = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\pm r^2 c_0^\pm \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_0^\pm}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.8)$$

$$\nu^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} \right) = c_0^- - c_0^+ \quad (2.9)$$

с теми же граничными условиями (2.5) и (2.6).

Решение этой системы будет проводиться на основании сингулярного асимптотического подхода при $\nu \ll 1$. И, как было сказано ранее, потребует разделения областей на внутреннюю и внешнюю. Общие идеи метода сращиваемых асимптотических разложений изложены в работах [63; 64].

2.1.1 Внутреннее разложение внутри дебаевского слоя

Чтобы найти внутреннее разложение, необходимо произвести растяжение тонкой области ДЭС около поверхности частицы при $r = 1$ с помощью замены переменной, $z = \frac{r-1}{\nu}$. Тогда

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.10)$$

Причем оказывается, что $\frac{\partial}{\partial \theta} \ll \frac{\partial}{\partial r}$, а значит система существенно упрощается при отбрасывании слагаемых более высокого порядка по ν . Система для внутреннего разложения имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\bar{c}_0^+ \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial z} + \frac{\partial \bar{c}_0^+}{\partial z} \right) = 0, \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(-\bar{c}_0^- \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial z} + \frac{\partial \bar{c}_0^-}{\partial z} \right) = 0, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\Phi}_0}{\partial z^2} = \bar{c}_0^- - \bar{c}_0^+, \quad (2.13)$$

$$z = 0 : \quad \bar{\Phi}_0 = 0, \quad \bar{c}_0^+ = p, \quad -\bar{c}_0^- \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial z} + \frac{\partial \bar{c}_0^-}{\partial z} = 0. \quad (2.14)$$

здесь и в дальнейшем верхней чертой обозначено внутреннее решение (решение во внутренней области ДЭС). В приближении тонкого слоя во внутреннем решении нет влияния сферической геометрии, поэтому система и решение совпадает

со случаем плоской геометрии, рассмотренным в работе [52]:

$$\bar{\Phi}_0 = \zeta + 2 \ln \left(\frac{e^{-\zeta/2} + 1 + (e^{-\zeta/2} - 1)e^{-z\sqrt{K_0^\infty}}}{e^{-\zeta/2} + 1 - (e^{-\zeta/2} - 1)e^{-z\sqrt{K_0^\infty}}} \right), \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial z} = \frac{4\sqrt{2} e^{-z\sqrt{K_0^\infty}} (e^{-\zeta} - 1)}{e^{-2z\sqrt{K_0^\infty}} (e^{-\zeta/2} - 1)^2 - (e^{-\zeta/2} + 1)^2}, \quad (2.16)$$

$$\bar{c}_0^+ = \frac{K_0^\infty}{2} \left(\frac{e^{-\zeta/2} + 1 - (e^{-\zeta/2} - 1)e^{-z\sqrt{K_0^\infty}}}{e^{-\zeta/2} + 1 + (e^{-\zeta/2} - 1)e^{-z\sqrt{K_0^\infty}}} \right)^2, \quad (2.17)$$

$$\bar{c}_0^- = \frac{K_0^\infty}{2} \left(\frac{e^{-\zeta/2} + 1 + (e^{-\zeta/2} - 1)e^{-z\sqrt{K_0^\infty}}}{e^{-\zeta/2} + 1 - (e^{-\zeta/2} - 1)e^{-z\sqrt{K_0^\infty}}} \right)^2. \quad (2.18)$$

Неизвестные константы K_0^∞ и ζ должны быть определены из условия срачивания внутреннего и внешнего решений. Идея срачивания заключается в том, что внутреннее и внешнее решения должны согласовываться в переходном (перекрывающемся) регионе, где $O(\nu) \ll z \ll +\infty$ [63; 64]. Это условие состоит в том, что внешний предел внутреннего решения должен быть равен внутреннему пределу внешнего решения:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \text{solution}_{inner} = \lim_{r \rightarrow 1} \text{solution}_{outer} \quad (2.19)$$

Условия срачивания внутреннего и внешнего решений выглядят следующим образом:

$$K_0|_{r=1} = \bar{K}_0|_{z \rightarrow \infty} = \bar{K}_0^\infty \quad (2.20)$$

$$\Phi_0|_{r=1} = \bar{\Phi}_0|_{z \rightarrow \infty} = \zeta \quad (2.21)$$

$$\rho_0|_{r=1} = \bar{\rho}_0|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.22)$$

где $\rho_0 = c_0^+ - c_0^-$ и $K_0 = c_0^+ + c_0^-$.

2.1.2 Внешнее разложение вдали от дебаевского слоя

Во внешнем разложении, вообще говоря, производные $\frac{\partial}{\partial \theta}$ имеют такой же порядок, что и $\frac{\partial}{\partial r}$, но для нулевого приближения задача (1.21) – (1.24) однородна по θ , а значит решение можно искать при $\frac{\partial}{\partial \theta} = 0$. В таком случае система

(1.21) – (1.24) в нулевом приближении для внешнего разложения принимает вид:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 c_0^+ \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + r^2 \frac{\partial c_0^+}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 c_0^- \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + r^2 \frac{\partial c_0^-}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.24)$$

$$c_0^- - c_0^+ = 0 \quad (2.25)$$

Складывая и вычитая уравнения (2.23) и (2.24), получим

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 (c_0^+ - c_0^-) \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + r^2 \frac{\partial (c_0^+ + c_0^-)}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 (c_0^+ + c_0^-) \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + r^2 \frac{\partial (c_0^+ - c_0^-)}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.27)$$

Для удобства решения задачи произведем замену переменных: $c_0^+ - c_0^- = \rho_0$ и $c_0^+ + c_0^- = K_0$, тогда

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + r^2 \frac{\partial K_0}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.28)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 K_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + r^2 \frac{\partial \rho_0}{\partial r} \right) = 0. \quad (2.29)$$

Из уравнения (2.25) следует что $\rho_0 \equiv 0$. Это означает отсутствие заряда во внешней области электролита. Тогда уравнения (2.28) – (2.1.2) можно переписать в виде:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial K_0}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 K_0 \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.31)$$

Граничные условия при $r = 1$ имеют вид:

$$K_0 = \overline{K_0^\infty}, \quad \Phi_0 = \zeta \quad (2.32)$$

Граничные условия при $r \rightarrow \infty$ имеют вид:

$$K_0 \rightarrow 2, \quad \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} \rightarrow 0 \quad (2.33)$$

Из решения во внутренней области и условий сращивания разложений (2.20) – (2.22) получаем следующее решение:

$$\rho_0 \equiv 0, \quad K_0 \equiv 2, \quad \Phi_0 \equiv \zeta, \quad \zeta = \ln p \quad (2.34)$$

2.2 Приближение первого порядка относительно напряженности электрического поля

Приближение первого порядка относительно E_∞ описывается следующей системой:

$$\mathbf{U}_1 \cdot \nabla c_0^\pm = \pm \nabla \cdot (c_0^\pm \nabla \Phi_1 + c_1^\pm \nabla \Phi_0) + \nabla^2 c_1^\pm, \quad (2.35)$$

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi_1 = c_1^- - c_1^+, \quad (2.36)$$

$$-\nabla P_1 + \nabla^2 \mathbf{U}_1 = -\varkappa (\nabla^2 \Phi_0 \nabla \Phi_1 + \nabla^2 \Phi_1 \nabla \Phi_0), \quad \nabla \cdot \mathbf{U}_1 = 0 \quad (2.37)$$

с граничными условиями:

$$r = 1 : \quad c_1^+ = 0, \quad c_1^- \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + c_0^- \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} - \frac{\partial c_1^-}{\partial r} = 0, \quad \Phi_1 = 0, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{U}_1 = 0, \quad (2.39)$$

$$r \rightarrow \infty : \quad c_1^+ \rightarrow 0, \quad c_1^- \rightarrow 0, \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \rightarrow -\cos \theta, \quad (2.40)$$

$$U_1 \rightarrow -\left(\frac{U_\infty}{E_\infty}\right) \sin \theta, \quad V_1 \rightarrow \left(\frac{U_\infty}{E_\infty}\right) \cos \theta. \quad (2.41)$$

В отличие от системы, описанной в предыдущем пункте, решение системы в приближении первого порядка зависит от E_∞ , распределение заряда внутри ДЭС будет неоднородным относительно угла θ (рис. 2.1(б)). Следовательно, формируется электроосмотический поток около частицы ($\mathbf{U}_1 \neq 0$ в окрестности поверхности частицы). Отметим, что система (2.35) – (2.41) представляет собой линейную систему уравнений с учетом ранее полученных функций c_0^+ , c_0^- , Φ_0 .

2.2.1 Внутреннее разложение

Система (2.35) – (2.38) относительно переменной $z = \frac{r-1}{\nu}$ во внутреннем разложении может быть упрощена с помощью отбрасывания слагаемых более высокого порядка малости по ν . В результате система принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{c_0^+ \partial z} + \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{c_1^+ \partial z} + \frac{\partial \bar{c}_1^+}{\partial z} \right) = 0, \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\overline{c_0} \frac{\partial \overline{\Phi_1}}{\partial z} + \overline{c_1} \frac{\partial \overline{\Phi_0}}{\partial z} - \frac{\partial \overline{c_1^-}}{\partial z} \right) = 0, \quad (2.43)$$

или после интегрирования, использования условия (2.38) и определения j_1

$$\overline{c_0^+} \frac{\partial \overline{\Phi_1}}{\partial z} + \overline{c_1^+} \frac{\partial \overline{\Phi_0}}{\partial z} + \frac{\partial \overline{c_1^+}}{\partial z} = \nu j_1 \rightarrow 0 \quad (2.44)$$

$$\overline{c_0^-} \frac{\partial \overline{\Phi_1}}{\partial z} + \overline{c_1^-} \frac{\partial \overline{\Phi_0}}{\partial z} - \frac{\partial \overline{c_1^-}}{\partial z} = 0 \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial^2 \overline{\Phi_1}}{\partial z^2} = \overline{c_1^-} - \overline{c_1^+} \quad (2.46)$$

$$z = 0 : \quad \overline{c_1^+} = 0, \quad \overline{\Phi_1} = 0, \quad (2.47)$$

Из внешнего электронейтрального решения сразу можно положить, что

$$z \rightarrow \infty : \quad \overline{c_1^+} - \overline{c_1^-} \rightarrow 0. \quad (2.48)$$

Отметим, что неизвестные переменные в системе зависят от угла θ , но эта зависимость параметрическая. Для единственности решения системы (2.44) – (2.47) необходимо задать четыре граничных условия (два на функцию Φ и по одному для c^+ и c^-), но граничных условий (2.47) – (2.48) только три. Четвертое граничное условие будет определено из условия сращивания внешнего разложения с внутренним.

Введем новые переменные:

$$\overline{E_0} = \frac{\partial \overline{\Phi_0}}{\partial z}, \quad \overline{E_1} = \frac{\partial \overline{\Phi_1}}{\partial z}, \quad \overline{\rho_1} = \overline{c_1^+} - \overline{c_1^-}, \quad \overline{K_1} = \overline{c_1^+} + \overline{c_1^-}. \quad (2.49)$$

Складывая и вычитая уравнения (2.42) и (2.43), а также используя новые переменные, получим следующую систему:

$$\overline{K_0} \overline{E_1} + \overline{K_1} \overline{E_0} + \frac{\partial \overline{\rho_1}}{\partial z} = 0, \quad (2.50)$$

$$\overline{\rho_0} \overline{E_1} + \overline{\rho_1} \overline{E_0} + \frac{\partial \overline{K_1}}{\partial z} = 0, \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial \overline{E_1}}{\partial z} = -\overline{\rho_1}. \quad (2.52)$$

Уравнение (2.51) может быть представлено в форме,

$$\frac{\partial \overline{K_1}}{\partial z} = \frac{\partial \overline{E_0}}{\partial z} \overline{E_1} + \frac{\partial \overline{E_1}}{\partial z} \overline{E_0} = \frac{\partial \overline{E_1} \overline{E_0}}{\partial z}, \quad (2.53)$$

после однократного интегрирования получим,

$$\overline{K}_1 = \overline{E}_1 \overline{E}_0 + A, \quad (2.54)$$

где A – константа интегрирования. При $z \rightarrow \infty$ функция $\overline{E}_0 \rightarrow 0$ и, следовательно,

$$A = \overline{K}_1|_{z \rightarrow \infty} \equiv \overline{K}_1^\infty. \quad (2.55)$$

Подставляя (2.54) и (2.55) в (2.53), получим дифференциальное уравнение второго порядка,

$$\frac{\partial^2 \overline{E}_1}{\partial z^2} - (\overline{E}_0^2 + \overline{K}_0) \overline{E}_1 = \overline{K}_1^\infty \overline{E}_0. \quad (2.56)$$

Граничные условия (2.47) – (2.48) на частице могут быть преобразованы в следующие:

$$z = 0 : \quad \frac{\partial \overline{E}_1}{\partial z} - \overline{E}_0 \overline{E}_1 = \overline{K}_1^\infty, \quad z \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial \overline{E}_1}{\partial z} \rightarrow 0 \quad (2.57)$$

После введения новой неизвестной функции $F(z) = \overline{E}_1 / \overline{K}_1^\infty$, краевая задача (2.56) – (2.57) превращается в следующую:

$$\frac{d^2 F}{dz^2} - (\overline{E}_0^2 + \overline{K}_0) F = E_0, \quad (2.58)$$

$$z = 0 : \quad \frac{dF}{dz} - \overline{E}_0 F = 1, \quad z \rightarrow \infty : \quad \frac{dF}{dz} \rightarrow 0. \quad (2.59)$$

Интегрируя $\overline{E}_1 = \overline{K}_1^\infty F$ в пределах от нуля до бесконечности и используя краевые условия (2.47), получим,

$$\int_0^\infty \frac{\partial \overline{\Phi}_1}{\partial z} dz = \overline{\Phi}_1|_{z \rightarrow \infty} - \overline{\Phi}_1|_{z=0} = \overline{\Phi}_1|_{z \rightarrow \infty} = \overline{K}_1^\infty \int_0^\infty F dz,$$

таким образом

$$\overline{\Phi}_1|_{z \rightarrow \infty} = \overline{K}_1^\infty \int_0^\infty F dz.$$

Решение системы (2.58) – (2.59) приводит к следующему выражению:

$$\int_0^\infty F dz = -\frac{1}{2}, \quad (2.60)$$

Условия сращивания разложений накладывают следующее равенство на границе между внутренним и внешним разложениями:

$$z \rightarrow \infty : \quad \overline{K_1} = -2\overline{\Phi_1}. \quad (2.61)$$

Решение для внутреннего разложения не приводится в явном виде, так как оно получено численно с помощью интегрирования уравнений (2.58) – (2.59).

2.2.2 Внешнее разложение

Система (2.35) – (2.41) относительно $K_1 = c_1^+ + c_1^-$ вместе с условием сращивания разложений (2.61) превращается в следующую:

$$\mathbf{U}_1 \cdot \nabla K_0 = \nabla^2 K_1, \quad \nabla \cdot (K_0 \nabla \Phi_1 + K_1 \nabla \Phi_0) = 0, \quad (2.62)$$

$$r = 1 : \quad K_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} + K_0 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} - \frac{\partial K_1}{\partial r} = 0, \quad (2.63)$$

$$2\Phi_1 = -K_1, \quad (2.64)$$

$$r \rightarrow \infty : \quad K_1 \rightarrow 0, \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \rightarrow -\cos \theta. \quad (2.65)$$

Принимая во внимание, что $K_0 \equiv 2$ и $\Phi_0 \equiv \zeta$, получим,

$$\nabla^2 K_1 = 0, \quad \nabla^2 \Phi_1 = 0, \quad (2.66)$$

$$r = 1 : \quad 2 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} = \frac{\partial K_1}{\partial r}, \quad 2\Phi_1 = -K_1, \quad (2.67)$$

$$r \rightarrow \infty : \quad K_1 \rightarrow 0, \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \rightarrow -\cos \theta. \quad (2.68)$$

Решение системы (2.66) – (2.68) может быть легко найдено:

$$\Phi_1 = \left(-r + \frac{1}{4r^2} \right) \cos \theta, \quad K_1 = \frac{3}{2r^2} \cos \theta. \quad (2.69)$$

На границе (при $r = 1$) справедливы следующие соотношения:

$$r = 1 : \quad \Phi_1 = -\frac{3}{4} \cos \theta, \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} = \frac{3}{4} \sin \theta, \quad K_1 = \frac{3}{2} \cos \theta. \quad (2.70)$$

Электрический ток $j(\theta)$ на поверхности частицы при $r = 1$:

$$\begin{aligned} j = j_1 E_\infty &= \frac{E_\infty}{2} \left(\frac{\partial K_1}{\partial r} + K_0 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} + K_1 \frac{\partial \Phi_0}{\partial r} \right) \Big|_{r=1} + O(E_\infty^2) = \\ &= -3 E_\infty \cos \theta + O(E_\infty^2). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Таким образом, в первом приближении электрический ток симметричен относительно оси y . Кроме того j исчезает на полюсах частицы при $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$.

Таким образом, мы можем выписать приближение первого порядка для функций K и Φ согласно разложению (2.1):

$$K = K_0 + K_1 E_\infty = 2 + \frac{3}{2r^2} E_\infty \cos \theta \quad (2.72)$$

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 E_\infty = \zeta + \left(-r + \frac{1}{4r^2} \right) E_\infty \cos \theta \quad (2.73)$$

Приближение для ρ явным образом выписывать не будем, но отметим, что разложение внутри ДЭС (нулевого порядка) может быть получено из уравнений (2.17) – (2.18), а во внешней области $\rho = 0$. Это будет использовано в главе 4 для сравнения с результатами численного моделирования.

2.3 Электроосмотическое течение и скорость скольжения

Из решения в предыдущем пункте было показано, что электростатическая задача может быть решена независимо от гидродинамической части.

Теперь можно решить уравнение Стокса (2.37) с граничными условиями (2.40) и (2.41). Для внутреннего разложения система (2.37) имеет вид:

$$-\nu^2 \frac{\partial \bar{P}_1}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 \bar{U}_1}{\partial z^2} = -\varkappa \left(\frac{\partial^2 \bar{\Phi}_0}{\partial z^2} \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} \right), \quad \frac{\partial \bar{P}_1}{\partial z} = \frac{\varkappa}{\nu^2} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial z} \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial z} \right), \quad \bar{V}_1 = 0, \quad (2.74)$$

вместе с граничными условиями:

$$z = 0 : \quad \bar{U}_1 = 0, \quad z \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial \bar{U}_1}{\partial z} = 0. \quad (2.75)$$

После исключения давления \bar{P}_1 из системы, можно получить следующее уравнение:

$$\frac{\partial^2 \bar{U}_1}{\partial z^2} = -\varkappa \frac{\partial^2 \bar{\Phi}_0}{\partial z^2} \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} + \varkappa \frac{\partial^2 \bar{\Phi}_1}{\partial \theta \partial z} \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial z}, \quad (2.76)$$

После интегрирования этого выражения и использования второго граничного условия (2.75), получим

$$\frac{\partial \bar{U}_1}{\partial z} = -\varkappa \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial z} \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} - 2\varkappa \int_z^\infty \frac{\partial^2 \bar{\Phi}_1}{\partial \theta \partial s} \frac{\partial \bar{\Phi}_0}{\partial s} ds.$$

Второе интегрирование относительно z приведет к следующему соотношению:

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial \bar{U}_1}{\partial z} dz = -\varkappa \left(\bar{\Phi}_0 \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} \right|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_0 \frac{\partial^2 \bar{\Phi}_1}{\partial \theta \partial z} dz \right) - 2\varkappa \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^{\infty} \int_z^{\infty} \bar{E}_1 \bar{E}_0 ds dz.$$

Принимая в расчет, что $\bar{U}_1|_{z=0} = 0$, $\bar{\Phi}_0|_{z=0} = 0$ и $\bar{\Phi}_0|_{z \rightarrow \infty} \rightarrow \zeta$, найдем следующее выражение для скорости скольжения \bar{U}_s :

$$\begin{aligned} \bar{U}_s = \bar{U}_1|_{z \rightarrow \infty} &= -\varkappa \zeta \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} \right|_{z \rightarrow \infty} + \varkappa \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_0 \frac{\partial^2 \bar{\Phi}_1}{\partial \theta \partial s} ds - 2\varkappa \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^{\infty} \int_z^{\infty} \bar{E}_1 \bar{E}_0 ds = \\ &= -\varkappa \zeta \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} \right|_{z \rightarrow \infty} + \varkappa \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\int_0^{\infty} \bar{\Phi}_0 \bar{E}_1 ds - 2 \int_0^{\infty} \int_z^{\infty} \bar{E}_1 \bar{E}_0 ds dz \right] = \\ &= -2\varkappa \left[\frac{\zeta}{2} + \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_0 F ds - 2 \int_0^{\infty} \int_z^{\infty} F \bar{E}_0 ds dz \right] \left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} \right|_{z \rightarrow \infty}. \end{aligned}$$

Из уравнения (2.70):

$$\left. \frac{\partial \bar{\Phi}_1}{\partial \theta} \right|_{z \rightarrow \infty} = \left. \frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} \right|_{r=1} = \frac{3}{4} \sin \theta$$

обозначив интегралы:

$$S_1 = \int_0^{\infty} \bar{\Phi}_0 F ds, \quad S_2 = -2 \int_0^{\infty} \int_z^{\infty} F \bar{E}_0 ds dz,$$

скорость скольжения равна:

$$U_s = -\varkappa \zeta \delta(p) \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right|_{r=1} \quad (2.77)$$

В нашем случае уравнение превращается в:

$$U_s = -\frac{3}{4} \zeta \varkappa \sin \theta \delta(p). \quad (2.78)$$

Здесь $\delta(p) = 1 + 2(S_1 + S_2)/\zeta$ функция p , которая была рассчитана численно. Можно дать приближение функции $\delta(p)$ с помощью простого аналитического выражения

$$\delta \approx 1 - 0.11 \ln(p) = 1 - 0.11 \zeta. \quad (2.79)$$

Внешнее решение для поля скорости описывается системой

$$-\nabla P_1 + \nabla^2 \mathbf{U}_1 = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{U}_1 = 0 \quad (2.80)$$

с граничными условиями

$$r = 1 : \quad V_1 = 0, \quad U_1 = U_s = -\frac{3}{2}\varkappa \delta \sin \theta, \quad (2.81)$$

$$r \rightarrow \infty : \quad U_1 = -\frac{U_\infty}{E_\infty} \sin \theta, \quad V_1 = \frac{U_\infty}{E_\infty} \cos \theta. \quad (2.82)$$

После введения функции тока Ψ в сферических координатах,

$$U = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r}, \quad V = \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{r^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \quad (2.83)$$

и соответствующих преобразований, система (2.80) – (2.82) превращается в следующую

$$\nabla^4 \Psi_1 = 0, \quad (2.84)$$

$$r = 1 : \quad \Psi_1 = 0, \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial r} = \frac{3}{4}\varkappa \zeta \delta \sin^2 \theta, \quad (2.85)$$

$$r \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial \theta} = r^2 \frac{U_\infty}{E_\infty} \sin \theta \cos \theta, \quad \frac{\partial \Psi_1}{\partial r} = r \frac{U_\infty}{E_\infty} \sin^2 \theta. \quad (2.86)$$

Общее решение уравнения (2.84) имеет следующий вид:

$$\Psi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n r^{n+3} + B_n r^{n+1} + C_n r^{2-n} + D_n r^{-n}] Q_n(\cos \theta), \quad (2.87)$$

где Q_n – полиномы Гегенбауэра (см. [65; 66]), коэффициенты A_n , B_n , C_n и D_n могут быть найдены из граничных условий (2.85) – (2.86). Решение системы (2.84) – (2.86) имеет вид:

$$\Psi_1 = \left[\left(-r^2 + \frac{3}{2}r - \frac{1}{2r} \right) \frac{U_\infty}{E_\infty} - \varkappa \frac{3}{4} \zeta \delta \left(r - \frac{1}{r} \right) \right] Q_1(\cos \theta), \quad (2.88)$$

где Q_1 – первый многочлен Гегенбауэра

$$Q_1(\cos \theta) = \frac{1}{2}(\cos^2 \theta - 1).$$

2.4 Скорость электрофореза

Чтобы найти скорость электрофореза U_∞ , формулировка (1.25) – (1.30) должна быть дополнена наложением условия нулевой действующей на частицу силы [65;66]. Баланс сил вязких напряжений F_V и максвелловских напряжений F_M на поверхности частицы Σ имеет вид:

$$F_V + F_M = \int_{\Sigma} (-P\mathbf{n} + \underbrace{\tau_{nn}\mathbf{n} + \tau_{nl}\mathbf{l}}_{\text{вязкие напряжения}} + \underbrace{\tau_{nn}^M\mathbf{n} + \tau_{nl}^M\mathbf{l}}_{\text{напряжения Максвелла-Вагнера}}) d\sigma = 0 \quad (2.89)$$

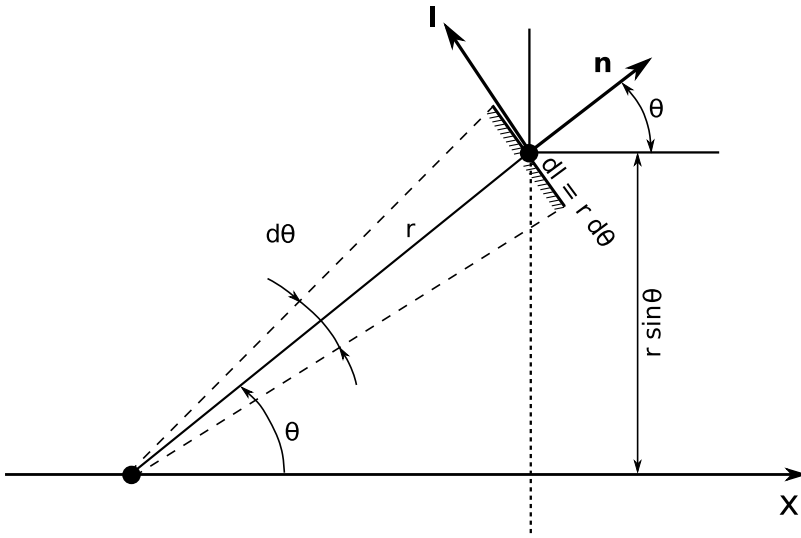


Рисунок 2.2 — Геометрия проекций нормальных и тангенциальных векторов к поверхности частицы $r = 1$.

Проекция нормального единичного вектора \mathbf{n} на ось x это $n_x = \cos \theta$, а проекция касательного единичного вектора \mathbf{l} это $l_x = -\sin \theta$, см. рис. 2.2. Следовательно,

$$\tau_{nn}\mathbf{n} = \tau_{rr}n_x + \tau_{r\theta}l_x; \quad \tau_{nn}^M\mathbf{n} = \tau_{rr}^M n_x + \tau_{r\theta}^M l_x \quad (2.90)$$

$$n_x = \cos \theta, \quad l_x = -\sin \theta, \quad d\sigma = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta, \quad dl = r d\theta,$$

$$\tau_{rr} = 2\frac{\partial V}{\partial r}, \quad \tau_{r\theta} = \frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial \theta} + \frac{\partial U}{\partial r} - \frac{U}{r}, \quad (2.91)$$

$$\tau_{rr}^M = \frac{\varkappa}{2} \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2 - \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right)^2 \right], \quad \tau_{r\theta}^M = \varkappa \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}. \quad (2.92)$$

После подстановки (2.83), (2.90) – (2.92) в (2.89) и после простых многочисленных преобразований, получим выражение для вязких и максвелловских напряжений:

$$F_V = \pi \int_0^\pi \left(-\sin \theta \frac{\partial^3 \Psi}{\partial r^3} - \sin \theta \frac{\partial^3 \Psi}{\partial r \partial \theta^2} + 2 \sin \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + 5 \cos \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \theta} - 4 \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} - 8 \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) d\theta, \quad (2.93)$$

$$F_M = -\pi \varkappa \int_0^\pi \left(\cos \theta \sin \theta \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2 + \sin^2 \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \sin^2 \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} \right) d\theta. \quad (2.94)$$

Баланс вязких и электрических сил должен выполняться на любой замкнутой кривой вокруг частицы. Но удобнее его брать на границе ДЭС, что соответствует внешнему решению. Тогда

$$F_V + F_M = \pi \left(3\varkappa \zeta \delta - 6 \frac{U_\infty}{E_\infty} \right) = 0. \quad (2.95)$$

Электрофоретическая скорость находится из этого выражения, а именно,

$$U_\infty = \varkappa \frac{\zeta \delta}{2} E_\infty, \quad (2.96)$$

Учитывая выражение (2.79), получим

$$U_\infty = \frac{1}{2} \varkappa \zeta (1 - 0.11 \zeta) E_\infty. \quad (2.97)$$

Это же выражение в размерной форме имеет вид:

$$\tilde{U}_\infty = \frac{\tilde{\varepsilon} \tilde{\zeta}}{2 \tilde{\mu}} \left(1 - 0.11 \frac{\tilde{\zeta} \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \right) \tilde{E}_\infty. \quad (2.98)$$

Подчеркнем, что эта формула отличается от известной формулы Гельмгольца-Смолуховского,

$$U_\infty = \varkappa \zeta E_\infty, \quad (2.99)$$

которая в размерной форме имеет вид:

$$\tilde{U}_\infty = \frac{\tilde{\varepsilon} \tilde{\zeta} \tilde{E}_\infty}{\tilde{\mu}}. \quad (2.100)$$

Глава 3. Электрофоретическое движение частицы в электрическом поле сильной напряжённости

Как было отмечено ранее, теория Смолуховского предсказывает линейный рост скорости частицы с увеличением ζ -потенциала. Однако эта зависимость была выведена в предположении малых величин дзета-потенциала и слабого электрического поля и становится неверной при достаточно большой величине дзета-потенциала [38; 39].

В электрическом поле высокой напряженности электрический ток, проходящий через частицу, становится существенным и ДЭС качественно меняет свою структуру, приобретая неравновесное состояние (рис. 3.1).

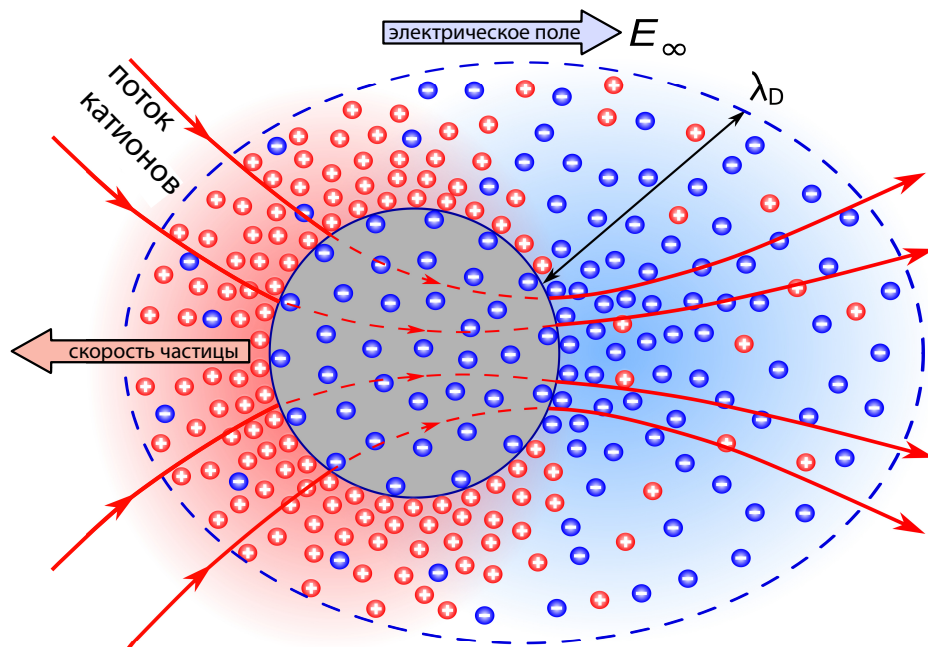


Рисунок 3.1 — Структура неравновесного ДЭС около катионоселективной частицы в сильном электрическом поле.

На рис. 3.1 проиллюстрировано, что происходит при наложении достаточно сильного электрического поля. Сначала рассмотрим область слева от частицы. Катионы движутся в направлении электрического поля (слева направо). При достижении ими поверхности частицы с левой стороны, они входят в нее и выходят с обратной стороны, таким образом создавая положительный электрический ток через частицу. В то же время, анионы движутся в противоположном направлении, то есть в направлении от поверхности частицы. Таким образом, в

этой области создается пониженная концентрация как катионов, так и анионов, то есть происходит локальное обессоливание электролита.

Катионы не задерживаются внутри частицы несмотря на силу притяжения к отрицательно заряженным функциональным группам материала частицы, так как сила приложенного внешнего электрического поля значительно превосходит силы притяжения между ионами разных знаков. Таким образом, механизм электромиграции является доминирующим. В области справа от частицы происходит выход катионов, которые продолжают движение в направлении от частицы, т.е. концентрация катионов здесь повышена. Анионы, в свою очередь, движутся по направлению к поверхности частицы, а так как они не могут проходить сквозь нее, часть из них «прилипает» к поверхности частицы, несмотря на силы отталкивания с отрицательно заряженной частицей. Остальные анионы обходят частицу и продолжают движение справа налево. Таким образом, в области справа от частицы имеется повышенная концентрация как анионов, так и катионов.

Для классического случая плоской ионообменной мембраны, области входящего и выходящего потока ионов разделены слоем электролита (например см. рис. 1 в [52]). Интересная особенность задачи со сферической ионоselectивной частицей состоит в том, что топология задачи меняется. Обе области расположены на одной поверхности, причем потоки входящих и исходящих ионов разделяются точками 1 и 1' (соответствует углу θ_0), в которых электрический ток исчезает, $j(\theta_0) = 0$ (рис. 3.2). Эти точки отделяют ДЭС с положительным зарядом для области входящего потока и ДЭС с отрицательным зарядом для области выходящего потока ионов. Зона пространственного заряда существует только для области входящего потока и исчезает при приближении к точке $\theta = \theta_0$. Электроосмотическая скорость на границе зоны пространственного заряда создает тонкий диффузионный слой. При $\theta = \theta_0$ ожидается отрыв диффузионного пограничного слоя (см. Левича [67]).

Оценим толщину тонких внутренних слоев при $\nu \rightarrow 0$ и $E_\infty \rightarrow \infty$, не рассматривая вопрос взаимосвязи между порядком ν и E_∞ . Толщина ДЭС оценивается как $O(\nu)$, оценка толщины зоны пространственного заряда y_m , взятая из [51], равна $y_m = O(\nu^{2/3} E_\infty^{1/3})$. В дальнейшем будет показано, что толщина диффузионного слоя δ оценивается как $O(E_\infty^{-1})$. Отметим, что все три оценки толщины слоев намного меньше чем радиус частицы. Толщина ДЭС в свою очередь намного меньше, чем толщина зоны пространственного заряда y_m (это

верно если $E_\infty \leq O(\nu^{-2})$ и y_m/δ имеет порядок $O(\nu^{2/3} E_\infty^{4/3})$ (рис. 3.2). В дальнейшем будет показано, что оба слоя имеют одинаковый порядок величины, а последнее отношение равно $O(1)$.

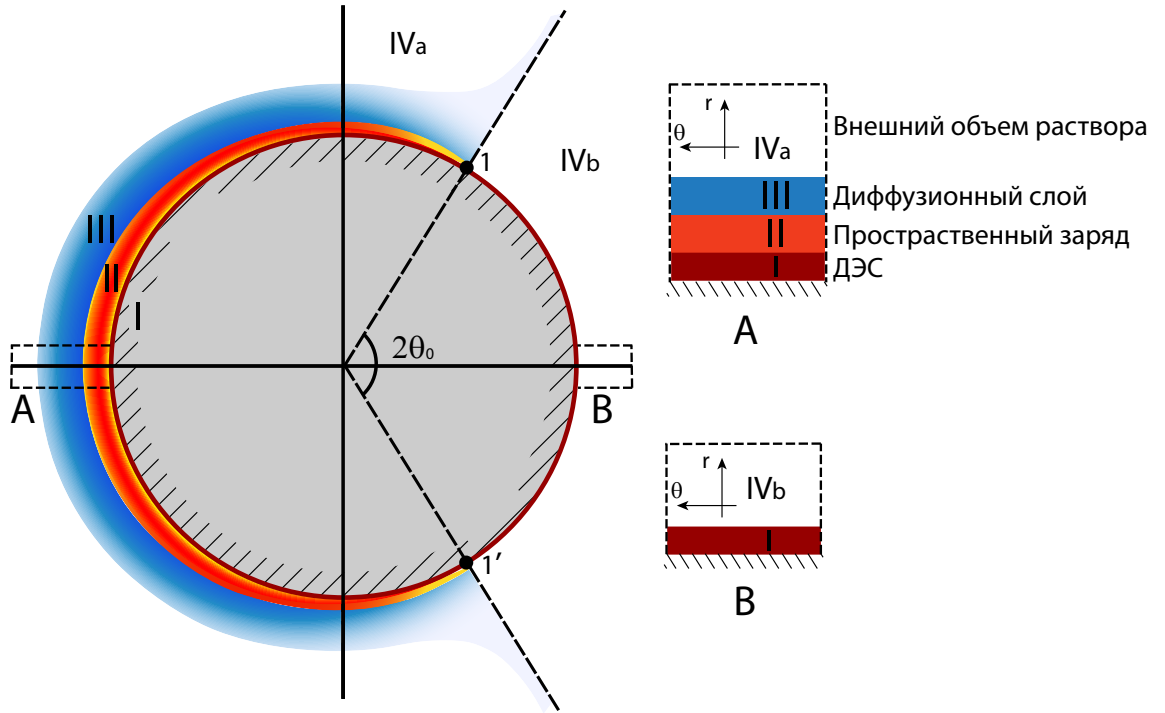


Рисунок 3.2 — Схема расположения тонких слоев около поверхности частицы. I , II и III соответствуют тонким пограничным слоям, вложенным друг в друга: ДЭС, области пространственного заряда, диффузионному слою соответственно. IV соответствует электронейтральной внешней области электролита, где $K = 2$. Точки 1 и $1'$ разделяют области входящего и выходящего потока ионов. Вставка А: типичная структура области входящего потока. Вставка В: типичная структура области выходящего потока.

Для удобства введем новую переменную, которая будет отсчитываться от границы раздела между жидкостью и поверхностью частицы: $y = r - 1$. На рис. 3.2 исследуемая область $0 < y < \infty$ и $0 < \theta < 180^\circ$ разделена на несколько подобластей. Тонкие слои I , II и III описываются внутренним решением, в то время как внешнее решение связано с областью IV . I — область ДЭС расположена сразу за границей раздела сред; II — зона пространственного заряда толщиной y_m , расположена над ДЭС; III — диффузионный слой толщиной δ дополняет пограничные слои, вложенные друг в друга; IV — электронейтральная внешняя область электролита с равновесной электрической проводимостью $K = 2$.

Отметим, что струя с высокой электрической проводимостью, формирующаяся в области выходящего потока ионов (см. рис. 4.9(а)), где адвекция ионов соли становится сравнимой с диффузией, не рассматривается в качестве особого случая в модели. Подобный вид сингулярности дальнего поля был обнаружен для случая сильно заряженной коллоидной частицы [40]. Наиболее ранний анализ системы Нернста-Планка-Пуассона производилась в работах Феличи [68; 69]. Асимптотический анализ для краевых задач системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона был проведен в работах Уртенова [70; 71], а в работе [72] была произведена декомпозиция системы.

3.1 Решение в области пространственного заряда

3.1.1 Электростатическая часть

Рассмотрим теперь случай высокой напряженности электрического поля, $E_\infty \rightarrow \infty$. Электрический заряд создается за счет «прилипания» катионов при неравновесном потоке ионов через частицу. Первым формируется слой около заряженной поверхности (дебаевский слой), а за ним формируется зона пространственного заряда, причем влияние этой зоны существенно сильнее, чем влияние ДЭС. Таким образом, при асимптотическом анализе ДЭС можно пренебречь. Интересно, что поведение в зоне пространственного заряда также может быть описано уравнением коронного заряда.

Так как толщина области пространственного заряда мала по сравнению с радиусом частицы, то примем $r \approx 1$. Решение может быть рассмотрено как независящее от времени, т.е. $\partial/\partial t = 0$ и изменение решения относительно радиального направления происходят намного сильнее, чем в угловом направлении, поэтому можно пренебречь производными по θ , т.е. $\partial/\partial r \gg \partial/\partial \theta$.

Все эти соображения можно вывести, если произвести растяжения переменных в каждом из тонких слоев, как это было сделано в предыдущей главе. Однако в данном случае, из-за сложной структуры вложенных слоев, удобнее не вводить множество растянутых переменных, а оперировать в обычной системе (r, θ) лишь составляя уравнения, применимые в соответствующих областях.

Таким образом, из уравнений Нернста-Планка и Пуассона получим следующую систему:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c^\pm}{\partial r} \pm r^2 c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) &= 0 \\ \frac{\nu^2}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \right] &= c^- - c^+ \end{aligned}$$

Так как было принято, что внутри области пространственного заряда влияние сферической геометрии незначительно, то получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial c^\pm}{\partial r} \pm c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) &= 0 \\ \nu^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \right] &= c^- - c^+ \end{aligned}$$

Обозначим $\frac{\partial \Phi}{\partial r} = E$. Тогда система переписется в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(c^+ E + \frac{\partial c^+}{\partial r} \right) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial r} \left(c^- E - \frac{\partial c^-}{\partial r} \right) &= 0 \\ \nu^2 \frac{\partial E}{\partial r} &= c^- - c^+ \end{aligned} \tag{3.1}$$

Из граничного условия (1.31) следует, что:

$$c^- E - \frac{\partial c^-}{\partial r} = 0, \tag{3.2}$$

а из условия (1.32) получим:

$$c^+ E + \frac{\partial c^+}{\partial r} = j \tag{3.3}$$

Складывая и вычитая уравнения (3.2) и (3.3), получим:

$$(c^+ + c^-)E + \frac{\partial}{\partial r}(c^+ - c^-) = j \tag{3.4}$$

$$(c^+ - c^-)E + \frac{\partial}{\partial r}(c^+ + c^-) = j \tag{3.5}$$

Сделаем следующую подстановку для уравнений (3.2) и (3.3), которая следует из уравнения (3.1):

$$c^+ - c^- = -\nu^2 \frac{\partial E}{\partial r} \tag{3.6}$$

Введем новую переменную $y = r - 1$, тогда $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial y}$, а уравнения (3.2) и (3.3) запишутся в следующем виде:

$$(c^+ + c^-)E - \nu^2 \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} = j \quad (3.7)$$

$$-\nu^2 \frac{\partial E}{\partial y} E + \frac{d}{dy}(c^+ + c^-) = j \quad \text{или} \quad j = \frac{d}{dy} \left(-\frac{1}{2} \nu^2 E^2 + c^+ + c^- \right) \quad (3.8)$$

Из уравнения (3.8) с помощью однократного интегрирования получим:

$$-\frac{1}{2} \nu^2 E^2 + c^+ + c^- = j(y - y_m) \quad (3.9)$$

где y_m – неизвестная константа интегрирования. Выразив $c^+ + c^-$ из уравнения (3.9), получим:

$$c^+ + c^- = j(y - y_m) + \frac{1}{2} \nu^2 E^2 \quad (3.10)$$

В результате подстановки (3.10) в выражение (3.7), получим:

$$\left(j(y - y_m) + \frac{1}{2} \nu^2 E^2 \right) E - \nu^2 \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} = j.$$

После преобразований выражение запишется в виде:

$$\nu^2 \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \left(j(y_m - y) - \frac{1}{2} \nu^2 E^2 \right) E + j = 0. \quad (3.11)$$

Так как $\nu \rightarrow 0$ и $\frac{d}{dy} = O(1)$, первый член в (3.11) имеет больший порядок малости. В то же время нельзя пренебречь членом $\frac{1}{2} \nu^2 E^3$, потому что $E > O(\ln \frac{1}{\nu})$ означает, что $E \rightarrow \infty$. Из (3.8) следует, что $j = O(1)$ и можно пренебречь j относительно второго члена в уравнении (3.11). В результате получим следующее кубическое алгебраическое уравнение:

$$\left(j(y_m - y) - \frac{1}{2} \nu^2 E^2 \right) E = 0, \quad (3.12)$$

которое ранее было получено и проанализировано для случая плоских мембран Уртеновым [70–72].

Первое тривиальное решение $E_1 = 0$ имеет смысл только если $y > y_m$. При решении уравнения

$$-\frac{1}{2} \nu^2 E^2 + j(y_m - y) = 0$$

получим еще два корня: E_2 и E_3 , которые определяются следующим образом:

$$E_2 = -\frac{1}{\nu} \sqrt{2j(y_m - y)}, \quad E_3 = \frac{1}{\nu} \sqrt{2j(y_m - y)}$$

При этом $E_2 < 0$ не имеет физического смысла. Таким образом, получаем что:

$$\begin{cases} E = \frac{1}{\nu} \sqrt{2j(y_m - y)}, & 0 < y < y_m \\ E = 0, & y \geq y_m \end{cases} \quad (3.13)$$

На рис. 3.3(a) представлена схематичная диаграмма бифуркации решения уравнения (3.12).

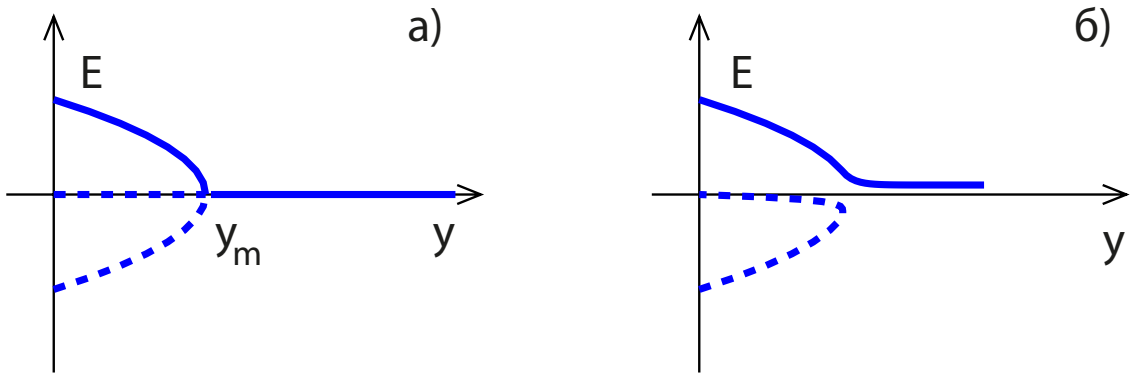


Рисунок 3.3 — Схематичные диаграммы бифуркации. (а) Решение уравнения (3.12) имеет неидеальную бифуркацию типа вилки, которая структурно неустойчива [73] (б) В решении уравнения (3.11) для малых, но конечных значений ν , этот тип бифуркации разрушается. Сплошная линия соответствует решению, которое имеет физический смысл.

Из системы выше следует, что константа интегрирования y_m является границей зоны пространственного заряда, так как при $y \geq y_m$ $E = \frac{\partial \Phi}{\partial y} = 0$, что означает электронейтральность в данной области электролита.

Рассмотрим подробнее решение (3.13) внутри области пространственного заряда, то есть при $0 < y < y_m$.

$$\nu \frac{d\Phi}{dy} = \sqrt{2} \sqrt{j(y_m - y)}$$

Проинтегрировав по переменной y , получим:

$$\nu \int_0^y \frac{d\Phi}{dy} dy = \sqrt{2} \int_0^y \sqrt{j(y_m - y)} dy$$

$$\begin{aligned} \nu(\Phi(y) - \underbrace{\Phi(0)}_{=0}) &= -\frac{2\sqrt{2}}{3j}(j(y_m - y))^{3/2} \Big|_0^y = -\frac{2\sqrt{2}}{3j}(j(y_m - y))^{3/2} + \frac{2\sqrt{2}}{3j}(jy_m)^{3/2} \\ \nu\Phi &= \frac{2\sqrt{2}}{3j}(jy_m)^{3/2} - \frac{2\sqrt{2}}{3j}(j(y_m - y))^{3/2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Если $y = y_m$, уравнение выше превращается в следующее:

$$\nu\Delta\Phi = \frac{2\sqrt{2}}{3}j^{1/2}y_m^{3/2} \quad \Rightarrow \quad y_m^3 = \frac{9}{8}\nu^2\frac{\Delta\Phi^2}{j} \quad (3.15)$$

Здесь $\Delta\Phi = \Phi(y_m) - \Phi(0)$ – падение потенциала в зоне пространственного заряда. Из уравнения (3.15) толщина области пространственного заряда y_m выражается следующим образом:

$$y_m = \sqrt[3]{\frac{9}{8}\nu^2\frac{\Delta\Phi^2}{j}} \quad (3.16)$$

Можно найти ρ и K (или c^+ и c^-). Из (3.1) получаем $\rho = -\nu^2\frac{\partial E}{\partial y}$, а из (3.9) получаем $K = j(y - y_m) + \frac{1}{2}\nu^2 E^2$. Подставим E в выражения для ρ и K :

$$\begin{aligned} \rho &= -\nu^2\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{\nu}\sqrt{2j(y_m - y)}\right) = -\nu\sqrt{2}\frac{\partial}{\partial y}\left((jy_m - jy)^{1/2}\right) = \\ &= -\nu\sqrt{2}\frac{1}{2}(-j)(jy_m - jy)^{-1/2} = \frac{\nu\sqrt{j}}{\sqrt{2}}(y_m - y)^{-1/2} \end{aligned}$$

$$K = j(y - y_m) + \frac{1}{2}\nu^2\frac{1}{\nu^2}(2j(y_m - y)) + j(y_m - y) = 0$$

В итоге получим:

$$\begin{cases} \rho = c^+ - c^- = \frac{\nu\sqrt{j}}{\sqrt{2}}(y_m - y)^{-1/2} \\ K = c^+ + c^- = 0 \end{cases}$$

Из системы выше можно выразить концентрации положительно и отрицательно заряженных ионов:

$$c^+ = \frac{\nu\sqrt{j}}{2\sqrt{2}}(y_m - y)^{-1/2} \quad \text{и} \quad c^- = -\frac{\nu\sqrt{j}}{2\sqrt{2}}(y_m - y)^{-1/2}$$

3.1.2 Гидродинамическая часть

Запишем уравнение Стокса в сферических координатах в соответствии со следующими предположениями: $\frac{\partial}{\partial \theta} \ll \frac{\partial}{\partial y}$ и $V \ll U$. Получим:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \rho \frac{1}{r} \kappa \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}$$

$$-\frac{\partial P}{\partial r} = \rho \frac{1}{r} \kappa \frac{\partial \Phi}{\partial r}$$

Произведем замену переменной: $X = \pi - \theta$, тогда $\frac{\partial}{\partial X} = -\frac{\partial}{\partial \theta}$. Как и в предыдущем пункте $y = r - 1$, тогда $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial y}$. Также из предыдущего пункта (ур. (3.1)) $\rho = -\nu^2 \frac{\partial E}{\partial y}$ и $r \approx 1$ принимается внутри ДЭС. С учетом этого, уравнение Стокса переписывается в следующем виде:

$$-\frac{\partial P}{\partial X} = \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \kappa \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial X} \quad (3.17)$$

$$-\frac{\partial P}{\partial y} = \kappa \frac{\partial E}{\partial y} E \quad (3.18)$$

Из уравнения (3.18) можно выразить давление:

$$P = \int \kappa E \frac{\partial E}{\partial y} dy = \frac{1}{2} \kappa \int \frac{\partial E^2}{\partial y} dy = \frac{1}{2} \kappa E^2 + c.$$

Подставим P в уравнение (3.17), получим:

$$-\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\kappa}{2} E^2 + c \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \kappa \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial X}$$

или после преобразований:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial X} - \frac{1}{2} \frac{\partial E^2}{\partial X}$$

Отсюда, чтобы найти скорость U , нужно дважды проинтегрировать уравнение выше.

$$\frac{1}{\kappa} \int_y^{y_m(X)} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} dy = \int_y^{y_m(X)} \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial X} dy - \frac{1}{2} \int_y^{y_m(X)} \frac{\partial E^2}{\partial X} dy \quad (3.19)$$

Ранее при исследовании электростатической части задачи мы считали, что j и y_m – константы. Однако на самом же деле эти величины – медленно изменяющиеся функции угла θ . При анализе электростатической части это не влияло на решение, в то время как для гидродинамической части это становится важным, так как в противном случае получается что $U \equiv 0$. Поэтому в уравнении (3.19) верхний предел интегрирования зависит от $X = \pi - \theta$.

В уравнение (3.19) подставим выражения для Φ и E , найденные в предыдущем пункте:

$$\Phi = \frac{1}{\nu} \frac{2\sqrt{2}}{3j} \left[(jy_m)^{3/2} - (j(y_m - y))^{3/2} \right], \quad E = \frac{\sqrt{2}}{\nu} \sqrt{j(y_m - y)}$$

уравнение (3.19) превратится в следующее:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varkappa} \int_y^{y_m(X)} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} dy &= \frac{4}{3\nu^2} \int_y^{y_m(X)} \frac{\partial}{\partial y} (\sqrt{j(y_m - y)}) \frac{\partial}{\partial X} \left((jy_m)^{3/2} - (j(y_m - y))^{3/2} \right) dy - \\ &\quad - \frac{1}{\nu^2} \int_y^{y_m(X)} \frac{\partial}{\partial X} (j(y_m - y)) dy \end{aligned}$$

Рассмотрим первый интеграл. После первого интегрирования получим:

$$\frac{1}{\varkappa} \int_y^{y_m(X)} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} dy = \frac{1}{\varkappa} \left(\underbrace{\frac{\partial U}{\partial y}(y_m)}_{=0} - \frac{\partial U}{\partial y}(y) \right) = -\frac{1}{\varkappa} \frac{\partial U}{\partial y}$$

После второго интегрирования:

$$-\frac{1}{\varkappa} \int_0^{y_m(X)} \frac{\partial U}{\partial y} dy = -\frac{1}{\varkappa} (U(y_m) - \underbrace{U(0)}_{=0}) = -\frac{1}{\varkappa} U_m$$

где $U_m = U(y_m)$ – скорость скольжения жидкости на границе области пространственного заряда. После вычисления интегралов в правой части получим формулу аналогичную той, что получена для плоской мембраны:

$$\frac{1}{\varkappa} U_m = \frac{1}{8} \Delta \Phi^2 \frac{1}{j} \frac{\partial j}{\partial X} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial X} \Delta \Phi^2 \quad (3.20)$$

В отличие от случая плоской мембраны, для частицы необходимо учитывать и касательную компоненту скорости V , которую можно получить из

уравнения неразрывности:

$$\frac{\partial}{\partial y}(V \sin X) - \frac{\partial}{\partial X}(U \sin X) = 0$$

Проинтегрируем это уравнение внутри области пространственного заряда:

$$\int_0^{y_m(X)} \frac{\partial}{\partial y}(V \sin X) dy - \int_0^{y_m(X)} \frac{\partial}{\partial X}(U \sin X) dy = 0$$

$$V(y_m(X)) \sin X - V(0) \sin X = \frac{\partial}{\partial X} \left(\int_0^{y_m(X)} U \sin X dy \right) - \\ - U(y_m(x)) \sin X \frac{\partial}{\partial X} y_m(X) + U(0) \sin X \frac{\partial}{\partial X}(0)$$

Из граничных условий $U(0) = V(0) = 0$ и $V(y_m) = V_m$, $U(y_m) = U_m$, тогда:

$$V_m \sin X = \frac{\partial U_m}{\partial X} \sin X y_m - U_m \sin X \frac{\partial y_m}{\partial X}$$

или:

$$V_m + U_m \frac{\partial y_m}{\partial X} = \frac{1}{\sin X} \frac{\partial}{\partial X} (U_m \sin X y_m) \quad (3.21)$$

Из уравнения (3.20) выразим U_m :

$$U_m = \frac{\varkappa}{8} \Delta \Phi^2 \frac{1}{j} \frac{\partial j}{\partial X} + \frac{\varkappa}{2} \frac{\partial}{\partial X} \Delta \Phi^2 \quad (3.22)$$

Из уравнения (3.15) при $y = y_m$:

$$y_m^3 = \frac{9}{8} \nu^2 \frac{\Delta \Phi^2}{j} \quad \text{или} \quad \Delta \Phi^2 = \frac{8}{9} \frac{1}{\nu^2} y_m^3 j$$

Подставим в уравнение (3.22) выражение для $\Delta \Phi^2$:

$$U_m = \frac{\varkappa}{8} \frac{8}{9} \frac{1}{\nu^2} y_m^3 j \frac{1}{j} \frac{\partial j}{\partial X} + \frac{\varkappa}{2} \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{8}{9} \frac{1}{\nu^2} y_m^3 j \right) = \frac{\varkappa}{\nu^2} \left(\frac{1}{9} y_m^3 \frac{\partial j}{\partial X} + \frac{4}{9} j \frac{\partial y_m^3}{\partial X} \right)$$

После преобразований, уравнение выше примет вид:

$$U_m = \frac{\varkappa}{\nu^2} \left(\frac{1}{9} y_m^3 \frac{\partial j}{\partial X} + \frac{4}{3} y_m^2 j \frac{\partial y_m}{\partial X} \right) \quad (3.23)$$

Касательную компоненту скорости можно найти, подставив выражение (3.23) для U_m в формулу (3.21):

$$V_m + U_m \frac{\partial y_m}{\partial X} = \frac{\varkappa}{\nu^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial X} \left[\sin X \left(\frac{1}{9} y_m^4 \frac{\partial j}{\partial X} + \frac{4}{3} y_m^3 j \frac{\partial y_m}{\partial X} \right) \right] \quad (3.24)$$

3.2 Автомодельное решение в диффузионной области, скорость электроосмотического скольжения

Тонкий электронейтральный диффузионный слой расположен за зоной пространственного заряда при $y > y_m$ и имеет характерную толщину $\delta(X)$. В этом слое происходит конвекция концентрации соли K вдоль поверхности частицы с электроосмотической скоростью и в то же время K изменяется за счет диффузии от $K \approx 0$ на границе с обедненной областью до равновесного значения $K = 2$ во внешней области электролита. Складывая уравнения (1.25)–(1.26) и предполагая, что толщина диффузионного слоя мала по сравнению с радиусом частицы, получим уравнение конвекции-диффузии в приближении пограничного слоя:

$$\frac{\partial K}{\partial t} + U \frac{\partial K}{\partial \theta} + V \frac{\partial K}{\partial y} = \frac{\partial^2 K}{\partial y^2}. \quad (3.25)$$

При $y = y_m$ на границе области пространственного заряда концентрация соли предполагается равной нулю, а поток ионов, нормальный к поверхности частицы и определяемый диффузией, равен:

$$y = y_m : \quad K = 0, \quad \frac{\partial K}{\partial y} = j. \quad (3.26)$$

На внешней границе диффузионного слоя концентрация соли стремится к равновесному значению:

$$y - y_m \gg \delta : \quad K = 2. \quad (3.27)$$

В тонком диффузионном слое тангенциальная скорость может быть положена равной константе относительно y , равной скорости электроосмотического скольжения, $U = U_m(X)$, но она изменяется вдоль поверхности частицы. Чтобы найти нормальную компоненту скорости V , нужно использовать уравнение баланса массы (1.30):

$$\frac{\partial}{\partial y} (V \sin \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} (U \sin \theta) = 0. \quad (3.28)$$

После замены независимой переменной, $X = \pi - \theta$, и интегрирования уравнения (3.28), получим:

$$\int_{y_m(X,t)}^y \frac{\partial}{\partial y} (V \sin X) dy - \int_{y_m(X,t)}^y \frac{\partial}{\partial X} (U \sin X) dy = 0, \quad (3.29)$$

из которого следует соотношение для V :

$$V \sin X = V_m \sin X + \eta \frac{\partial}{\partial X} (U_m \sin X), \quad (3.30)$$

где $\eta \equiv y - y_m$, и компонента скорости V образована электроосмотической частью V_m (фактически, это всасывание жидкости из зоны пространственного заряда) и изменением продольной компоненты U_m вдоль частицы.

Уравнение (3.25) после подстановки выражения (3.30) превращается в линейное уравнение в частных производных относительно K :

$$\frac{\partial K}{\partial t} \sin X - U_m \sin X \frac{\partial K}{\partial X} + \eta \frac{\partial}{\partial X} (U_m \sin X) \frac{\partial K}{\partial \eta} + W_m \sin X \frac{\partial K}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 K}{\partial \eta^2} \sin X, \quad (3.31)$$

в котором U_m и V_m – определяются соотношениями (3.23) и (3.24) и W_m имеет вид:

$$W_m \equiv -\frac{\partial y_m}{\partial t} + \left(V_m + \frac{\partial y_m}{\partial X} U_m \right)$$

Граничные условия выглядят следующим образом:

$$\eta = 0 : \quad K = 0, \quad \frac{\partial K}{\partial \eta} = j; \quad \eta/\delta \rightarrow \infty : \quad K = 2. \quad (3.32)$$

Необходимость решения (3.31)–(3.32) даже для стационарного случая, $\partial/\partial t = 0$, значительно усложнило бы модель, если бы задача не имела аналитического автомодельного решения. В самом деле, можно искать решение уравнения (3.31) в следующей автомодельной форме:

$$K = K(Y), \quad \text{где} \quad Y = \frac{\eta - b(X,t)}{\delta(X,t)} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 K}{dY^2} + 2Y \frac{dK}{dY} = 0, \quad (3.33)$$

где $b(X,t)$ – произвольная автомодельная функция. После подстановки (3.33) в (3.31) и разделения b -членов и δ -членов, получим одномерное уравнение в частных производных:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} \sin X - \frac{\partial}{\partial X} (u_m \delta \sin X) = \frac{2}{\delta} \sin X, \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} \sin X - \frac{\partial}{\partial X} (u_m b \sin X) = W_m \sin X. \quad (3.35)$$

Третье алгебраическое уравнение может быть получено из решения ОДУ (3.33), $K = \text{const}_1 \text{erf}(Y) + \text{const}_2$ с помощью подстановки граничного условия (3.32) в (3.33):

$$j \delta = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-b^2/\delta^2)}{1 - \text{erf}(-b/\delta)} \quad (3.36)$$

Произведем растяжение неизвестных таким образом, чтобы в новой форме они имели порядок $O(1)$:

$$\begin{aligned} u_m &= E_\infty^2 U_m, & v_m &= E_\infty^2 V_m, & \psi &= E_\infty^2 \Psi, & u_\infty &= E_\infty^2 U_\infty, \\ \Delta\varphi &= E_\infty F, & \varphi &= E_\infty \Phi, & j &= E_\infty J, & \partial/\partial t &= E_\infty^2 \partial/\partial T, \\ b &= \nu^{2/3} E_\infty^{1/3} B, & y_m &= \nu^{2/3} E_\infty^{1/3} Y_m, & \delta &= E_\infty^{-1} \Delta. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Система (3.34)–(3.36) после подстановки выражений (3.23) – (3.24) для u_m и v_m , с учетом новых обозначений, переходит в следующую систему:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial T} \sin X - \varkappa \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{F^2 \Delta}{8J} \frac{\partial J}{\partial X} + \frac{\Delta}{2} \frac{\partial F^2}{\partial X} \right) = \frac{2}{\Delta} \sin X, \quad (3.38)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial T} \sin X - \varkappa \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{F^2}{8J} \frac{\partial J}{\partial X} + \frac{1}{2} \frac{\partial F^2}{\partial X} \right) B \sin X \right] = \\ = \varkappa \frac{3^{8/3}}{16} \frac{\partial}{\partial X} \left[\left(\frac{7}{20} \frac{F^{8/3}}{J^{4/3}} \frac{\partial J}{\partial X} + \frac{J}{5} \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{F^{8/3}}{J^{4/3}} \right) \right) \sin X \right] - \\ - \frac{3^{2/3}}{2} \sin X \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F^{2/3}}{J^{1/3}} \right) \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$J \Delta = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-\chi^2 B^2 / \Delta^2)}{1 - \operatorname{erf}(-\chi B / \Delta)}, \quad (3.40)$$

относительно четырех неизвестных функций J , F , Δ и B . Граничными условиями для неизвестных являются условия симметрии на полюсе:

$$\frac{\partial \Delta}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial J}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial X} = 0 \quad \text{при} \quad X = 0. \quad (3.41)$$

При $X \rightarrow X_0$, что соответствует $\theta \rightarrow \theta_0$, электрический ток $J \rightarrow 0$ по определению. После краткого анализа уравнения (3.40) можно показать, что $\Delta \rightarrow \infty$ при $X \rightarrow X_0$, потому что правая часть уравнения (3.40) всегда положительна. Таким образом, левая часть уравнения не может стремиться к нулю при $X \rightarrow X_0$, поэтому Δ должна стремиться к бесконечности. В свою очередь это означает отрыв диффузионного пограничного слоя при приближении к углу θ_0 . Отрыв пограничного слоя такого вида был изначально предсказан в работе Левича [67]. Этот отрыв изображен на рис. 4.8(а) и 4.9(а), который получен прямым численным моделированием задачи. Таким образом, для проблемы отрыва диффузионного пограничного слоя теперь существуют теоретические обоснования.

Два малых параметра задачи – ν и E_∞^{-1} – могут быть объединены в один параметр $\chi = O(1)$ следующим образом:

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

Отметим, что χ – отношение характерной длины зоны пространственного заряда, $\nu^{2/3} E_\infty^{1/3}$, к характерной длине диффузионного слоя E_∞^{-1} (см. параметры растяжения в уравнениях (3.37)).

Это отношение χ оценено в таблице 2 для $\tilde{\lambda}_D = 10$ нм, $\tilde{a} = 25 \mu\text{м} - 500 \mu\text{м}$ и $E_\infty = 10-10^3$.

\tilde{a}	E_∞	ν	χ
25 $\mu\text{м}$	10	4×10^{-4}	0.117
25 $\mu\text{м}$	1000	4×10^{-4}	54.3
500 $\mu\text{м}$	10	2×10^{-5}	0.0159
500 $\mu\text{м}$	1000	2×10^{-5}	7.368

Таблица 2 — Значение параметра χ для типичных значений остальных параметров задачи.

Для стационарного случая ($\partial/\partial T = 0$) система уравнений (3.38) – (3.40) и уравнение (3.48), которое получено в следующем пункте для внешней области электролита, переходит в систему из трех ОДУ первого порядка и одного сингулярного интегрального уравнения. Граничные условия (3.41) делают систему полной. Конечно-разностный метод для равномерной по углу сетки $\theta(1), \theta(2), \dots, \theta(n)$ (или $X(1), X(2), \dots, X(n)$) превращает эту систему в систему нелинейных алгебраических уравнений относительно неизвестных $J(k), F(k), \Delta(k), B(k)$ в упомянутых узлах сетки. Эта система была решена численно с помощью метода Ньютона. Результаты сопоставимы с данными, полученными в [54] методом прямого численного моделирования. Численное решение для диффузионного слоя представлено в главе 4.

3.3 Решение во внешней области электролита, электрофоретическая скорость

Выведенная система (3.38)–(3.40) из трех уравнений имеет четыре неизвестные переменные: J , F , Δ и B . Четвертое уравнение будет выведено из решения во внешней области $1 < r < \infty$. В этой области $K = 2$ и уравнение Пуассона

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi = c^- - c^+$$

превращается в уравнение Лапласа (так как $c^+ = c^-$ во внешней электронейтральной области):

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (3.42)$$

с двумя граничными условиями. Здесь $\varphi = \Phi/E_\infty$. Первое граничное условие при $r = 1$ должно быть взято из решения для внутренней области (внутри зоны пространственного заряда). Электрический потенциал φ во внутренней области меняется от $\varphi = 0$ на поверхности частицы, до $\varphi = F$ на границе диффузионного слоя. Из этого следует граничное условие:

$$r = 1 : \quad \varphi = F \quad (3.43)$$

Изначальное граничное условие

$$r \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial \Phi}{\partial r} \rightarrow -E_\infty \cos \theta$$

превратится в

$$r \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial(\varphi E_\infty)}{\partial r} \rightarrow -E_\infty \cos \theta \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \varphi}{\partial r} \rightarrow -\cos \theta$$

Решение уравнения Лапласа в сферических координатах

$$\frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) \right] = 0 \quad (3.44)$$

может быть найдено методом разделения переменных. Решение имеет следующий вид:

$$\Phi = -r \cos \theta + \int_0^\pi (F(s) + \cos s) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2k+1}{2r^{k+1}} P_k(\cos s) P_k(\cos \theta) \sin s ds \quad (3.45)$$

где $P_k(\cos \theta)$ – многочлены Лежандра.

Граничное условие следует из

$$\begin{aligned} c^- \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{\partial c^-}{\partial r} &= 0 \\ c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial c^+}{\partial r} &= j \end{aligned}$$

если сложить два последних уравнения:

$$K \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial \rho}{\partial r} = j \quad (3.46)$$

Выражение для потока ионов (3.46) необходимо использовать для получения зависимости между J и F . Для электронейтральной области электролита $K = 2$ и $\rho = 0$, что приводит к

$$r = 1 : \quad J = 2 \frac{\partial \Phi}{\partial r}. \quad (3.47)$$

Зависимость между J и F может быть выведена, если подставить выражение (3.45) в (3.47):

$$J = -2 \cos \theta - \int_0^\pi (F(s) + \cos s) \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1)(k+1) P_k(\cos s) P_k(\cos \theta) \sin s \, ds. \quad (3.48)$$

Система уравнений (3.38) – (3.40) с граничными условиями (3.41) замыкается относительно неизвестных функций J , F , Δ и B .

Рассмотрим гидродинамическую часть при $\rho = 0$ и $K = 2$. Теперь можно решить проблему течения, состоящую из однородных уравнений Стокса, взятых для уравнения функции тока Ψ (см. [66]),

$$D^2(D^2\Psi) = 0, \quad D^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \quad (3.49)$$

Граничные условия для Ψ при $r = 1$ следуют из условия:

$$r = 1 : \quad U = V = 0$$

U при $y = y_m$ равно:

$$U_m = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = -U_m \sin \theta,$$

так как $r \approx 1$ в области пространственного заряда. Таким образом, граничное условие на поверхности частицы:

$$r = 1 : \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = -U_m \sin \theta, \quad (3.50)$$

Условие на скорость на бесконечности может быть получено из условий:

$$r \rightarrow \infty : \quad u \rightarrow -U_\infty \sin \theta; \quad v \rightarrow U_\infty \cos \theta.$$

$$u = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r} = -U_\infty \sin \theta \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = U_\infty r \sin^2 \theta$$

$$v = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = U_\infty \cos \theta \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = r^2 U_\infty \cos \theta \sin \theta$$

Таким образом, на бесконечности имеем следующие условия:

$$r \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = r^2 U_\infty \sin \theta \cos \theta, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = r U_\infty \sin^2 \theta. \quad (3.51)$$

Так как задача (3.49)–(3.51) – линейная, решение удобно представить как суперпозицию двух решений, $\Psi = \Psi_\infty + \Psi_1$, где Ψ_∞ – решение с нулевой скоростью скольжения, $U_m = 0$, и Ψ_1 – решение с нулевой скоростью при $r \rightarrow \infty$, $U_\infty = 0$. Первое решение имеет простой вид:

$$\Psi_\infty = -U_\infty \left(r^2 - \frac{3}{2}r + \frac{1}{2r} \right) \frac{\sin^2 \theta}{2}. \quad (3.52)$$

Второе решение может быть представлено в виде:

$$\Psi_1 = -(r^2 - 1) \int_0^\pi U_m(s) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k(k+1)(k+2)}{4r^k} Q_k(\cos s) Q_k(\cos \theta) ds, \quad (3.53)$$

где $Q_k(\cos \theta)$ – многочлены Гегенбауэра. Распределение U_m описывается уравнением (3.23).

Величина U_∞ не определена априори. Она определяется из условия отсутствия сил на частицу (баланса сил), учитывая внутреннее разложение. Несмотря на простоту, эта проблема течения является технически сложной, и мы деформируем поверхность интегрирования к внешней стороне зоны пространственного заряда, где $\rho = 0$. Для частицы, на которую не действуют объемные силы, вместо этого ограничения удобно применять теорему Лиля (см. [66], формула 4-180): чтобы получить условие отсутствия сил, действующих на частицу, функция тока $\Psi = \Psi_\infty + \Psi_1$ должна быть ортогональна первому многочлену

Гегенбауэра $Q_1 = \cos \theta$. В нашем случае следствия этой теоремы окончательно приводят к следующей зависимости:

$$U_\infty = -\frac{1}{2} \int_0^\pi U_m(\theta) \sin^2 \theta d\theta, \quad (3.54)$$

которая при фиксированном \varkappa является функцией только переменной χ .

Глава 4. Результаты численного моделирования

Рассмотрим результаты численного решения нестационарной системы (1.21)–(1.24). Предполагается, что электролитом является хлорид натрия (NaCl), для которого параметр $\kappa = 0,26$. Решение задачи слабо зависит от числа Дебая; большая часть расчетов проводилась при $\nu = 0,0087$, что соответствует размерному радиусу частицы 5 мкм. Часть расчетов проводилась для $\nu = 0,002$ и $\nu = 0,0025$. Если не оговаривается противное, то предполагается что $\nu = 0,0087$. Задача существенным образом зависит от внешнего электрического поля E_∞ и результаты разделяются на три случая: для слабого, умеренного и сильного электрического поля. В первом и последнем случае результаты сравниваются с аналитическим решением из глав 2 и 3.

4.1 Слабое электрическое поле

Для малых напряженностей электрического поля было проведено численное моделирование полной системы уравнений. Ниже представлены результаты для $\kappa = 0,26$ и числа Дебая $\nu = 0,0087$.

На рис. 4.1(а) представлено распределение пространственного заряда $\rho(r, \theta) = c^+ - c^-$ при $E_\infty = 0.05$. Это значение напряженности считается малым, поэтому ρ должно соответствовать аналитическому решению при $E_\infty \rightarrow 0$ и сохранять квазиравновесную структуру. В соответствии с аналитическим решением распределение пространственного заряда не зависит от угла θ , положительно для катионообменной частицы, $\rho > 0$, и экспоненциально убывает при $r \rightarrow \infty$. Сравнение с аналитическим решением (2.17) – (2.18) внутри ДЭС на рис. 4.1(б) показывает очень хорошее соответствие двух подходов.

На рис. 4.2 дано распределение по пространству концентрации соли $K = c^+ - c^-$ при $E_\infty = 0.05$. Величину K удобно также интерпретировать как электрическую проводимость электролита (см. Пробштейна [58]). Внутри ДЭС значение K убывает при увеличении r до значения $K = 2 + 3/2 E_\infty \cos \theta$ в соответствии с аналитическим решением (2.72). Во внешней области электролита $K - 2$ затухает как $1/r^2$ и при $r \rightarrow \infty$ $K \rightarrow 2$ (см. уравнение (2.69)). Как видно из рис.

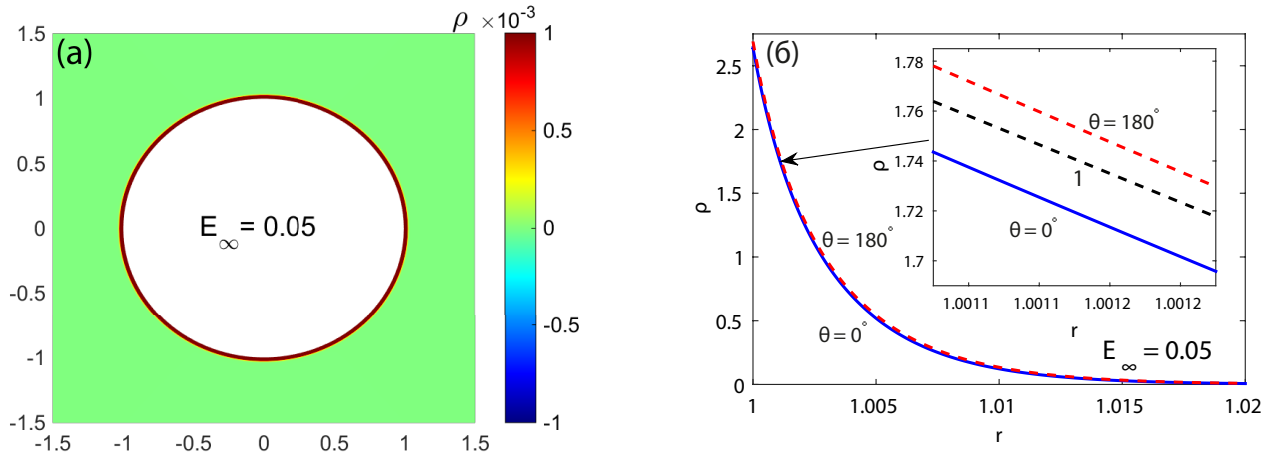


Рисунок 4.1 — (а) Распределение пространственного заряда, $\rho(r, \theta) = c^+ - c^-$, для слабого электрического поля, $E_\infty = 0.05$, $p = 3$. (б) Сечение $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия), 1 – аналитическое решение, полученное в соответствии с разложением (2.1).

4.2(а), около частицы слева и справа образуются два электронейтральных облака, симметрично расположенных относительно оси y . Облако с правой стороны частицы, т.е. в области входящего потока, содержит обогащенный электролит ($K > 2$), а облако слева – обедненный ($K < 2$).

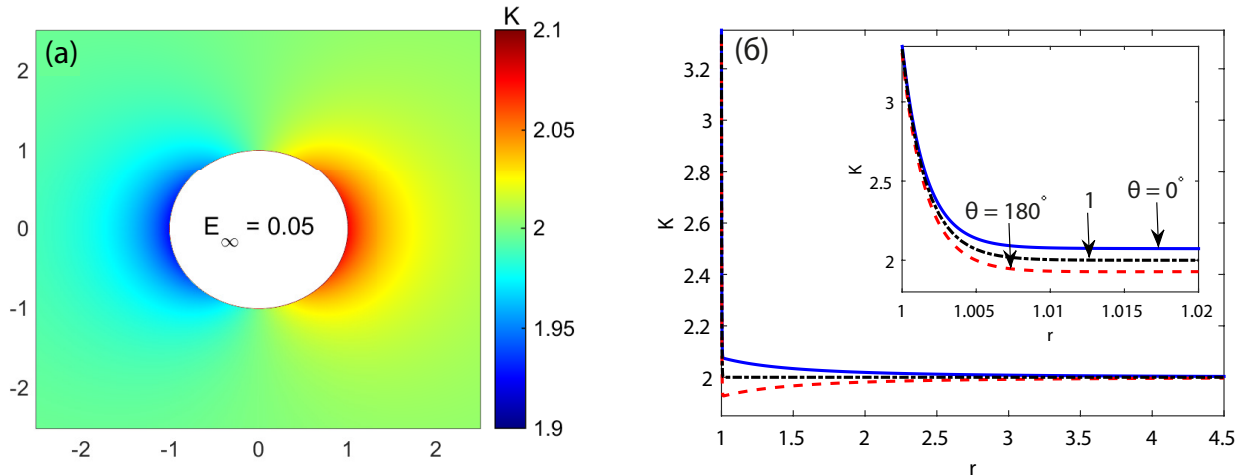


Рисунок 4.2 — (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta) = c^+ + c^-$, для слабого электрического поля, $E_\infty = 0.05$, $p = 3$. (б) Сечение $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия), 1 – аналитическое решение (2.72). Поведение внутри ДЭС показано на вставках.

Поведение функций ρ и K , показанное на рис. 4.2 и рис. 4.1, где даны сечения для двух разных углов ($\theta = 0^\circ$, $\theta = 180^\circ$), различается. Различие в поведении функций можно объяснить следующим образом. В асимптотическом

разложении первого порядка $\rho = \rho_0 + \rho_1 E_\infty + O(E_\infty^2)$, ρ_1 имеет тот же порядок величины, что и E_∞ , которое мало ($E_\infty = 0.05$). Поэтому $\rho \simeq \rho_0$, что можно видеть на рис. 4.1(б). Для электрической проводимости разложение первого порядка имеет вид $K = K_0 + K_1 E_\infty + O(E_\infty^2)$ и K_1 уже не малая величина, поэтому $K \neq K_0$, как видно из 4.2(б).

С увеличением напряженности электрического поля E_∞ , неравновесные эффекты становятся все более значительными и результаты численного анализа начинают отклоняться от аналитического для малых значений E_∞ . На рис. 4.3 и 4.4 показаны распределения пространственного заряда ρ и концентрации соли K (электрическая проводимость) около ионоселективной микрочастицы. Как показывают зависимости на рис. 4.4, распределение заряда (или толщина ДЭС) становится ассиметричным. В области входящего потока ионов, при $90^\circ < \theta < 180^\circ$, плотность заряда ρ и толщина ДЭС возрастают, в то время как в области выходящего потока ионов, при $0^\circ < \theta < 90^\circ$, как плотность заряда, так и толщина ДЭС уменьшаются. При этом заряд в области $90^\circ < \theta < 180^\circ$ остается положительным, в то время как в области $0^\circ < \theta < 90^\circ$ он меняет знак и становится отрицательным. Этот факт связан с прохождением потока ионов через поверхность частицы, то есть является типичным неравновесным эффектом.

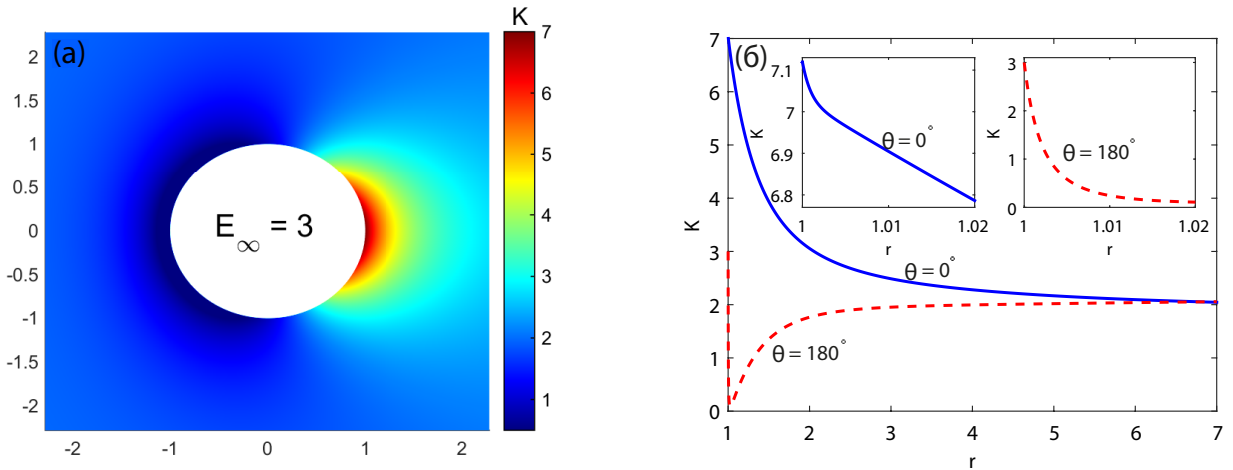


Рисунок 4.3 — (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta) = c^+ + c^-$, для умеренной напряженности электрического поля $E_\infty = 3$, $p = 3$. (б) Сечение $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия). Поведение внутри ДЭС показано на вставках.

При увеличении напряженности электрического поля, симметричные электронейтральные облака обогащенного и обедненного электролита теряют свою

симметрию (рис. 4.3(a)). Кроме потери симметрии, эти облака расширяются, причем зона обедненного раствора расширяется быстрее. В целом, однако, выполняется закон сохранения массы:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} (K - 2) r^2 dr d\theta = 0. \quad (4.1)$$

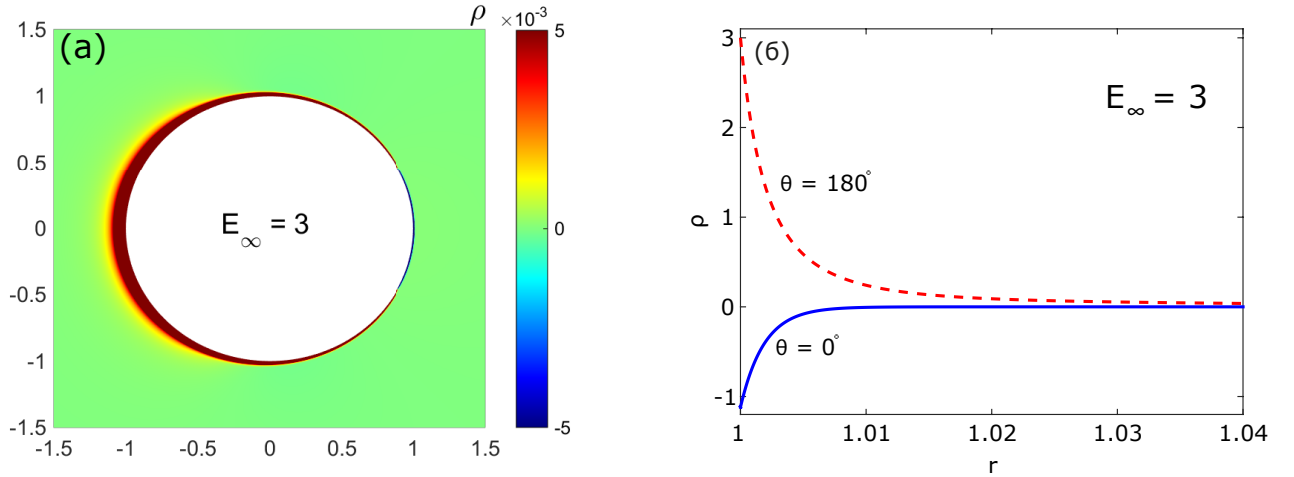


Рисунок 4.4 — (а) Распределение пространственного заряда, $\rho(r, \theta)$, для умеренной напряженности электрического поля, $E_\infty = 3$, $p = 3$. (б) Сечение $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия).

Соотношение (4.1) также служит для контроля точности проведенных расчетов. В ДЭС обедненной зоны, суммарная концентрация ионов экспоненциально убывает от $K \approx p$ до очень малой величины, $K \approx 0$ (рис. 4.3(б)). При увеличении E_∞ , область с малым значением K расширяется как для случая плоских мембран [51;52;54] и электрическое сопротивление этой зоны возрастает. Во внешней области электролита, K медленно увеличивается с удалением от поверхности частицы и достигает равновесного значения $K = 2$. Внутри ДЭС области обогащенного электролита, суммарная концентрация ионов медленно убывает и также достигает равновесного значения $K = 2$ во внешней области электролита.

Напомним, что для малых значений E_∞ , заряд внутри ДЭС положителен и не зависит от угла θ (см. рис. 4.1). Тангенциальная составляющая электрического поля $E_s = \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}$ на границе ДЭС подчиняется уравнению (2.70) и пропорциональна $\sin \theta$. Квазиравновесная скорость скольжения направлена по часовой стрелке для $0^\circ < \theta < 180^\circ$, достигает максимума при $\theta = 90^\circ$ и исчезает при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$, где тангенциальная составляющая электрического поля равна нулю (уравнение (2.78)).

При $E_\infty = 0,05$ численное решение для скорости скольжения показывает хорошее соответствие аналитическому решению (сравнение приводится на рис. 4.27). Для достаточно больших значений E_∞ , нелинейные и неравновесные эффекты в значительной степени изменяют распределение ρ в ДЭС вдоль частицы. Напомним, что в области входящего потока заряд остается положительным, в то время как в области выходящего потока он становится отрицательным (рис. 4.4). В результате для $E_\infty = 3$ и $E_\infty = 5$ профиль скорости электроосмотического скольжения кардинально меняется: максимум U_s сдвигается к большим значениям угла и достигает $\theta = 135^\circ$. Кроме того, для небольших значений угла, скорость меняет направление для относительно небольших значений $E_\infty = 0,05$ и 3, как видно из рис. 4.27.

Таким образом, для маленьких значений E_∞ электрокинетические эффекты находятся в квазиравновесном состоянии и полностью контролируются концентрацией положительных ионов на поверхности частицы.

4.2 Умеренное и сильное электрическое поле

В задаче имеется параметр p , представляющий концентрацию ионов внутри пор мембраны около поверхности. Известно только, что $p > 1$ [41]. Величину p очень сложно измерить экспериментально, более того, автору не известны такие эксперименты. Поэтому очень важным является факт независимости (или слабой зависимости) задачи от p при достаточно больших значениях E_∞ .

Рис. 4.5 представляет собой зависимость электрофоретической скорости от внешнего электрического поля для различных значений параметра p . Кривые для разных значений p сближаются при увеличении напряженности электрического поля и в конечном итоге сходятся в одну (при значении $E_\infty \approx 5$). Следовательно, электрокинетические явления теперь полностью контролируются потоком ионов и неравновесные эффекты становятся преобладающими.

Рис. 4.6 дополняет рис. 4.5. Скорость частицы U_∞ от параметра p при фиксированной напряженности электрического поля $E_\infty = 5$, изображенная на этом графике, становится практически независимой от p начиная с некоторого значения. Таким образом, можно считать, что для умеренной напряженности электрического поля скорость частицы U_∞ не зависит от этого параметра.

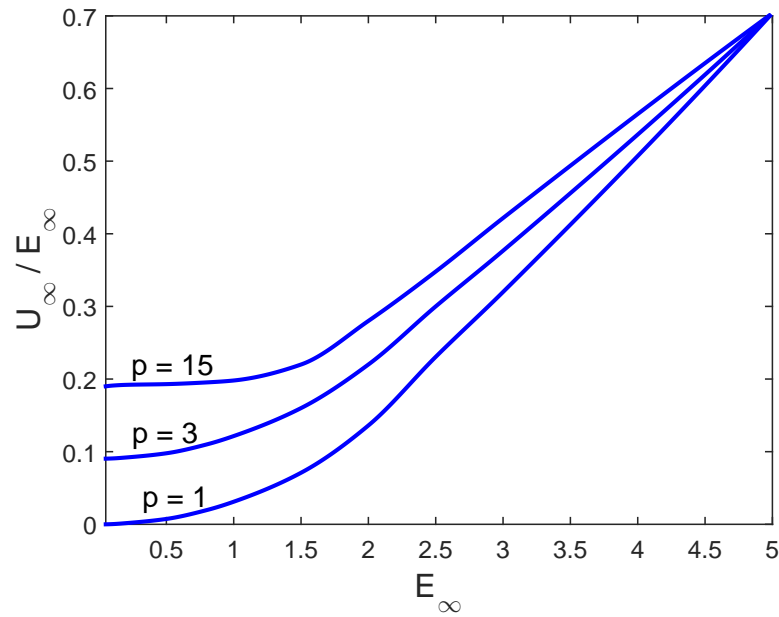


Рисунок 4.5 — Электрофоретическая мобильность от напряженности электрического поля E_{∞} для разных значений p .

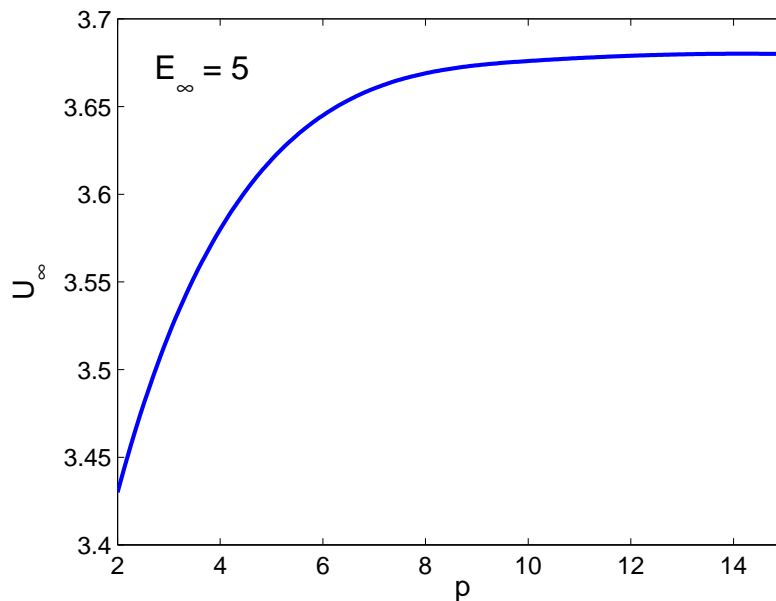


Рисунок 4.6 — Зависимость скорости частицы от концентрации p катионов на ее поверхности для $E_{\infty} = 5$.

Результаты при увеличении E_{∞} начинают очень сильно отклоняться от линейного поведения, показанного в предыдущем пункте. Приведем сначала результаты для концентрации соли K (или электрической проводимости). На рис. 4.7 представлено распределение K при $E_{\infty} = 5$ (умеренное электрическое поле). В тонком ДЭС $K(r)$ экспоненциально затухает, но ее изменение замедляется вне ДЭС.

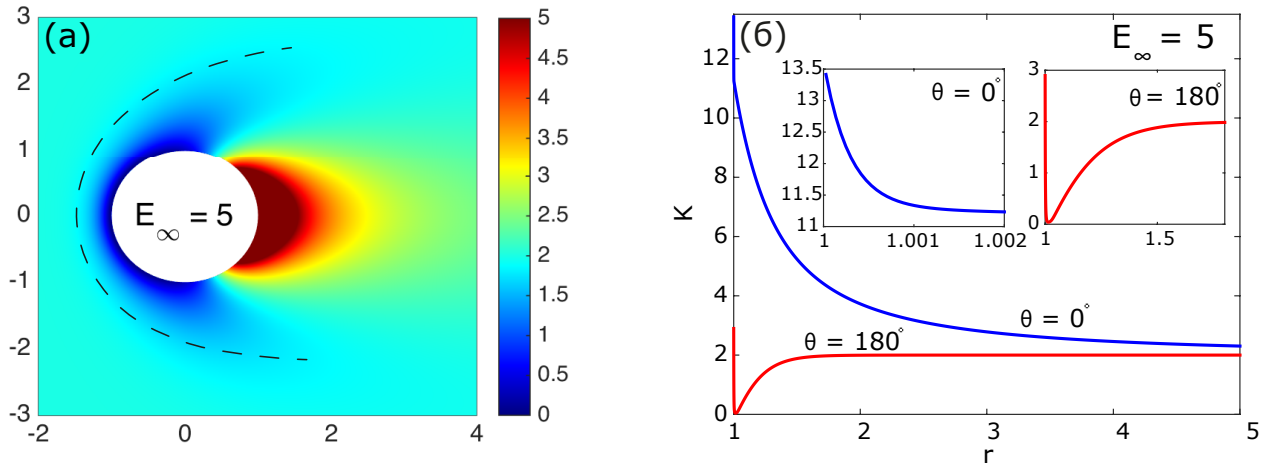


Рисунок 4.7 — (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta)$, для умеренной напряженности электрического поля, $E_\infty = 5$. Пунктирная линия соответствует границе диффузионного слоя. (б) Сечение $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$. Поведение внутри ДЭС, обогащенная и обедненная области электролита показаны на вставках.

Как показывает теория Рубинштейна-Зальцмана [51] для плоских мембран, при увеличении E_∞ влияние ДЭС становится несущественным, а роль электрического тока является основной в формировании специального электрического слоя – зоны пространственного заряда в терминологии Рубинштейна [41]. С левой стороны микрочастицы в области входящего потока ионов образуется электронейтральная зона обессоливания с $K \approx 0$. В этой области K меняется от $K \approx 0$ около поверхности частицы до $K = 2$ на границе диффузионного слоя (обозначена штриховой кривой на рис. 4.7(а)). Диффузионная зона увеличивается вниз по потоку в конечном случае при $\theta \approx 60^\circ$ происходит ее отрыв, как и было предсказано аналитической моделью при $E_\infty \rightarrow \infty$ (такой отрыв впервые предсказан Левичем [67]).

С правой стороны частицы, в области выходящего потока ионов, около $\theta = 0^\circ$, образуется область высокой концентрации соли K . Заметим, что если расстояние $y = r - 1$ от поверхности частицы растет, то концентрация соли стремится к равновесному значению $K = 2$. Причем с правой стороны частицы это стремление значительно медленнее, чем с левой стороны (см. рис. 4.7(б)). Уменьшение концентрации соли в обедненной области компенсируется повышенной концентрацией соли в зоне обогащенного раствора, но выражение (4.1) по-прежнему выполняется. С увеличением E_∞ обе области видоизменяются, но происходит это по-разному. Толщина диффузионного пограничного слоя при

$\theta = 0^\circ$ в обедненном растворе возрастает с ростом E_∞ (если сравнить штриховые линии на рис. 4.7(а), 4.8(а) и 4.9(а)). Если граница диффузионного слоя для $E_\infty = 5$ при $\theta = 180^\circ$ находится при $r \approx 1,5$, то для $E_\infty = 10$ она находится при $r \approx 1,2$ и для $E_\infty = 20$ около $r = 1,1$ (см. вставки на рис. 4.7(б), 4.8(б) и 4.9(б)).

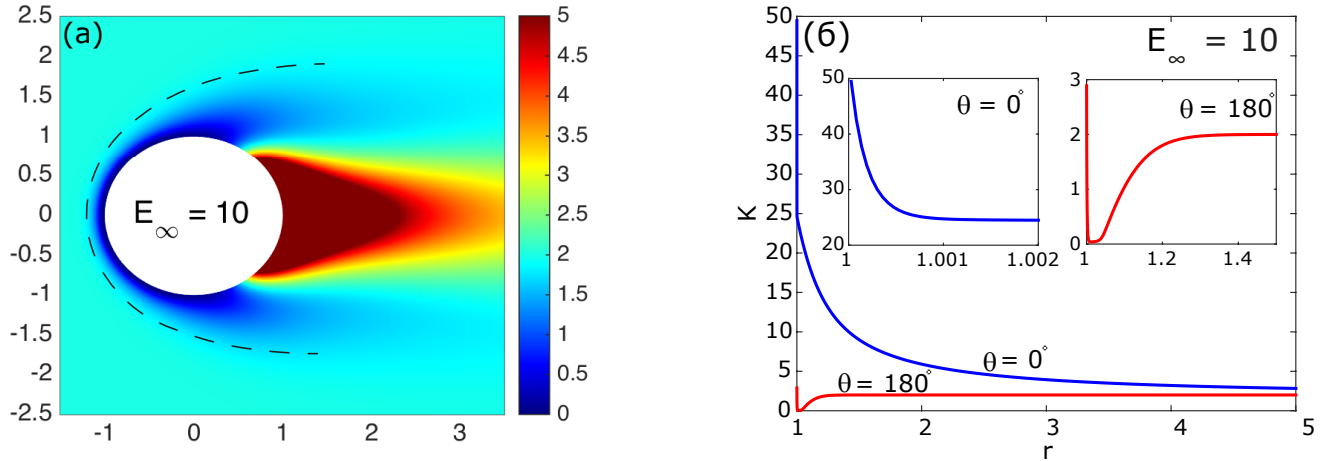


Рисунок 4.8 — (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta)$, для $E_\infty = 10$. Пунктирная линия соответствует границе диффузионного слоя. Значения по оси y были обрезаны от настоящей максимальной величины до $K = 5$, чтобы достигнуть сопоставления с диффузионным слоем. (б) Сечение функции $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$. Поведение внутри ДЭС, области обедненного и обогащенного электролита показаны на вставках.

Концентрация соли в электронейтральной области справа от частицы быстро растет с увеличением E_∞ . Более того, форма этой области сильно деформируется и из облакоподобной структуры при $E_\infty \leq 5$. С повышением E_∞ оно постепенно трансформируется в вытянутую структуру, напоминающую струю, в которой соль выталкивается из частицы с большой скоростью.

Следующей важной неизвестной является плотность заряда $\rho(r, \theta) = c^+ - c^-$. Именно плотность заряда под действием внешнего поля приводит жидкость в гидродинамическое движение. При умеренных значениях напряженности электрического поля, $E_\infty = 5$, слева от частицы в области входящего потока ионов, $\theta_0 < 180^\circ$, формируется положительный заряд. Угол θ_0 соответствует пределу, когда зона пространственного заряда исчезает при $j = 0$ (см. ур. (1.33)) и численная оценка этого угла составляет $\theta_0 \approx 76^\circ$. При умеренных и больших значениях E_∞ неравновесные эффекты становятся доминирующими и ответственными за формирование пространственного заряда. Пространствен-

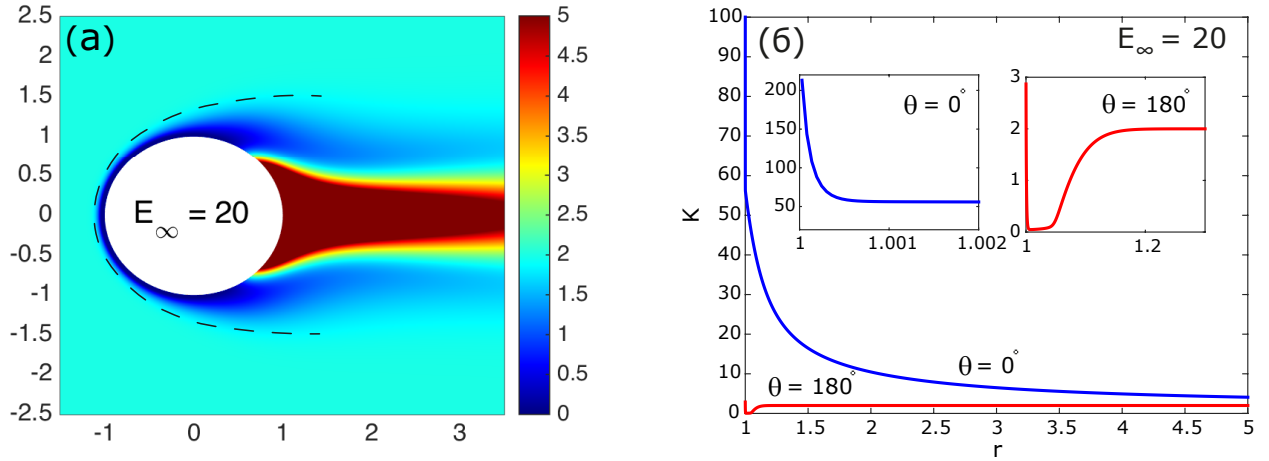


Рисунок 4.9 — (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta)$, для $E_\infty = 20$. Пунктирная линия соответствует границе диффузионного слоя. Значения по оси y были обрезаны от настоящей максимальной величины до $K = 5$, чтобы достигнуть сопоставления с диффузионным слоем. (б) Сечение функции $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$. Поведение внутри ДЭС, области обедненного и обогащенного электролита показаны на вставках.

ный заряд состоит из тонкого двойного слоя и собственно зоны пространственного заряда с максимумом, расположенным вдали от поверхности (рис. 4.10(б)). Формирование зоны пространственного заряда для предельных токов – хорошо известное явление, которое было теоретически предсказано Рубинштейном и Штильманом [41] (см. также [51] и [52]). Заметим, что общий заряд в зоне пространственного заряда намного больше, чем в ДЭС. Область пространственного заряда совпадает с зоной обедненного раствора электролита. Вдали от зоны пространственного заряда $\rho \rightarrow 0$ и решение становится электронейтральным. Справа от поверхности микрочастицы в зоне выходящих из частицы ионов $0^\circ < \theta < \theta_0$, образуется двойной слой с отрицательной плотностью заряда. В этой области пространственный заряд отсутствует (рис. 4.10(б)).

С увеличением напряженности внешнего электрического поля E_∞ плотность заряда внутри области пространственного заряда растет (см. рис. 4.11 и рис. 4.12), точка максимума плотности заряда ρ при $r_{max} = y_{max} + 1$ отходит все дальше от поверхности частицы и само значение максимума возрастает (см. рис. 4.10(б), 4.11(б), 4.12(б)). В то же время зона выходящего потока сужается: при $E_\infty = 5$ угол $\theta_0 = 76^\circ$, а при $E_\infty = 20$ угол $\theta_0 = 59^\circ$.

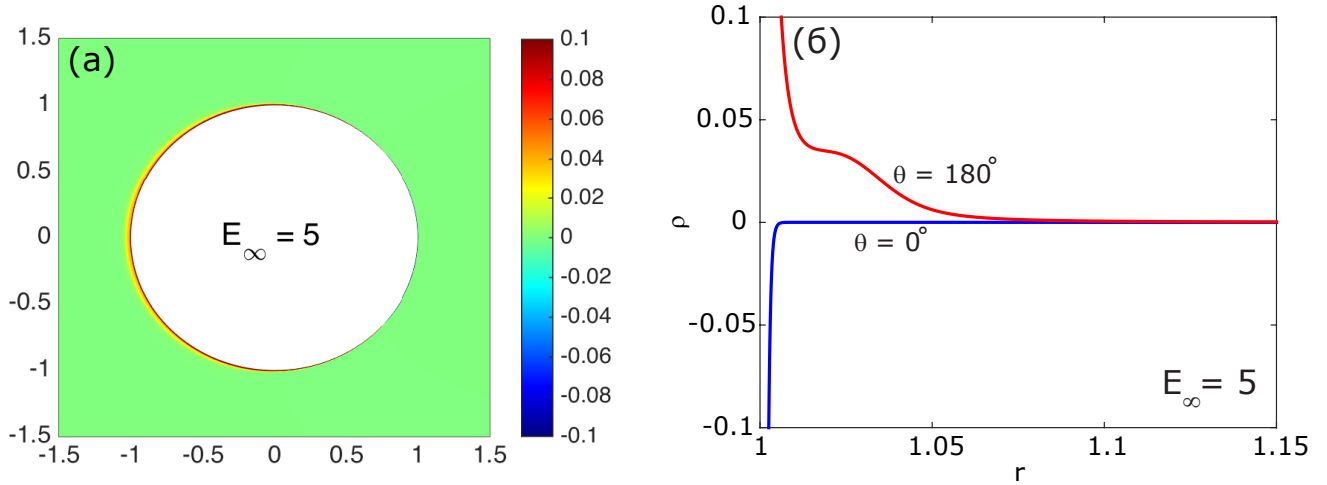


Рисунок 4.10 — (а) Плотность заряда, $\rho(r, \theta)$, для умеренного внешнего электрического поля $E_\infty = 5$. (б) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ около поверхности частицы.

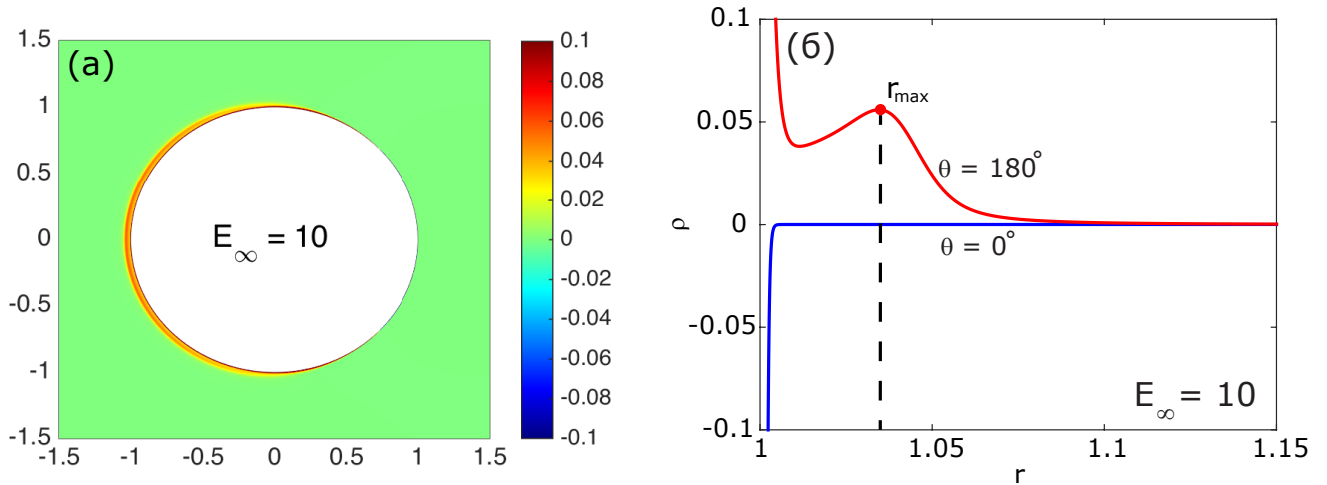


Рисунок 4.11 — (а) Плотность заряда, $\rho(r, \theta)$, для $E_\infty = 10$. (б) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ около поверхности частицы.

Рассмотрим теперь картину течения около поверхности ионоселективной частицы. Функция тока для осесимметричного течения определяется как:

$$u = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad v = \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{r^2} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}.$$

Распределение функции тока $\psi(r, \theta)$ для $E_\infty = 5, 10$ и 20 показано на рис. 4.13(а), (б) и (в). Может быть отмечено интересное явление: большие вихри формируются с правой стороны частицы. Эти вихри были экспериментально открыты Духиным и др. [74] и названы вихрями Духина–Мищук. Они образуются при достаточно высокой напряженности электрического поля. Физическая причина их возникновения достаточно проста: положительный электрический заряд в зоне пространственного заряда в комбинации с тангенциальной ком-

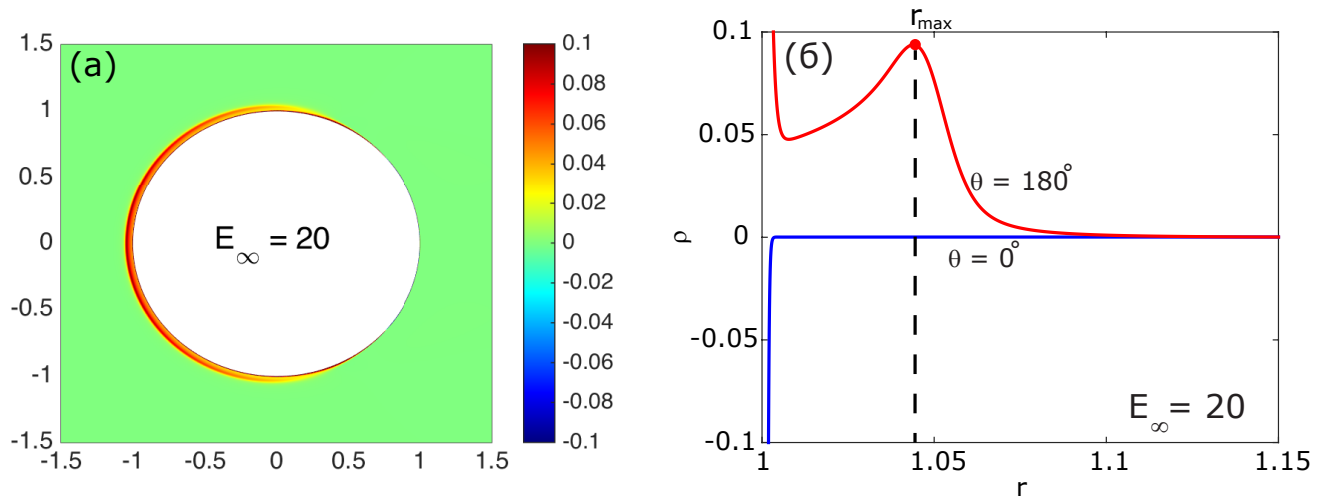


Рисунок 4.12 — (а) Плотность заряда, $\rho(r, \theta)$, для $E_\infty = 20$. (б) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ около поверхности частицы.

понтной электрического поля к поверхности частицы создает силу Кулона, которая, в свою очередь, вынуждает двигаться заряженную жидкость около частицы (создает электроосмотическую скорость). Тангенциальная составляющая скорости уменьшается (поток жидкости замедляется), а нормальная составляющая поля скорости увеличивается из-за сохранения массы (уравнение (1.30)). Последствия этого увеличения и уменьшения составляющих поля скоростей приводят к образованию вихря.

Результаты численного моделирования на рис. 4.13(а)-(в) показывают хорошее качественное согласование относительно появления вихрей Духина–Мищук.

Когда граница раздела имеет кривизну и приложенное поле достаточно сильное, аналогичный переход может произойти на части границы. Это создает более сложный механизм электрокинетического потока, называемый «электроосмосом второго рода» [47]. Духин в работе [47] предположил, что известная формула скольжения Смолуховского может быть применена к электроосмосу второго рода в сверхпредельных условиях, в том случае если дзета-потенциал также учитывается в качестве падения напряжения внутри зоны пространственного заряда. Используя эти эвристические аргументы, Духин получил [47] электрофоретическую скорость, которая пропорциональна квадрату приложенного электрического поля. Этот анализ был улучшен в работе [48]. В другой недавней работе были использованы асимптотические методы для получения приближенных вольт-амперных характеристик одномерной модели задачи. Используя эти характеристики для описания процесса переноса в катодном полушарии, авто-

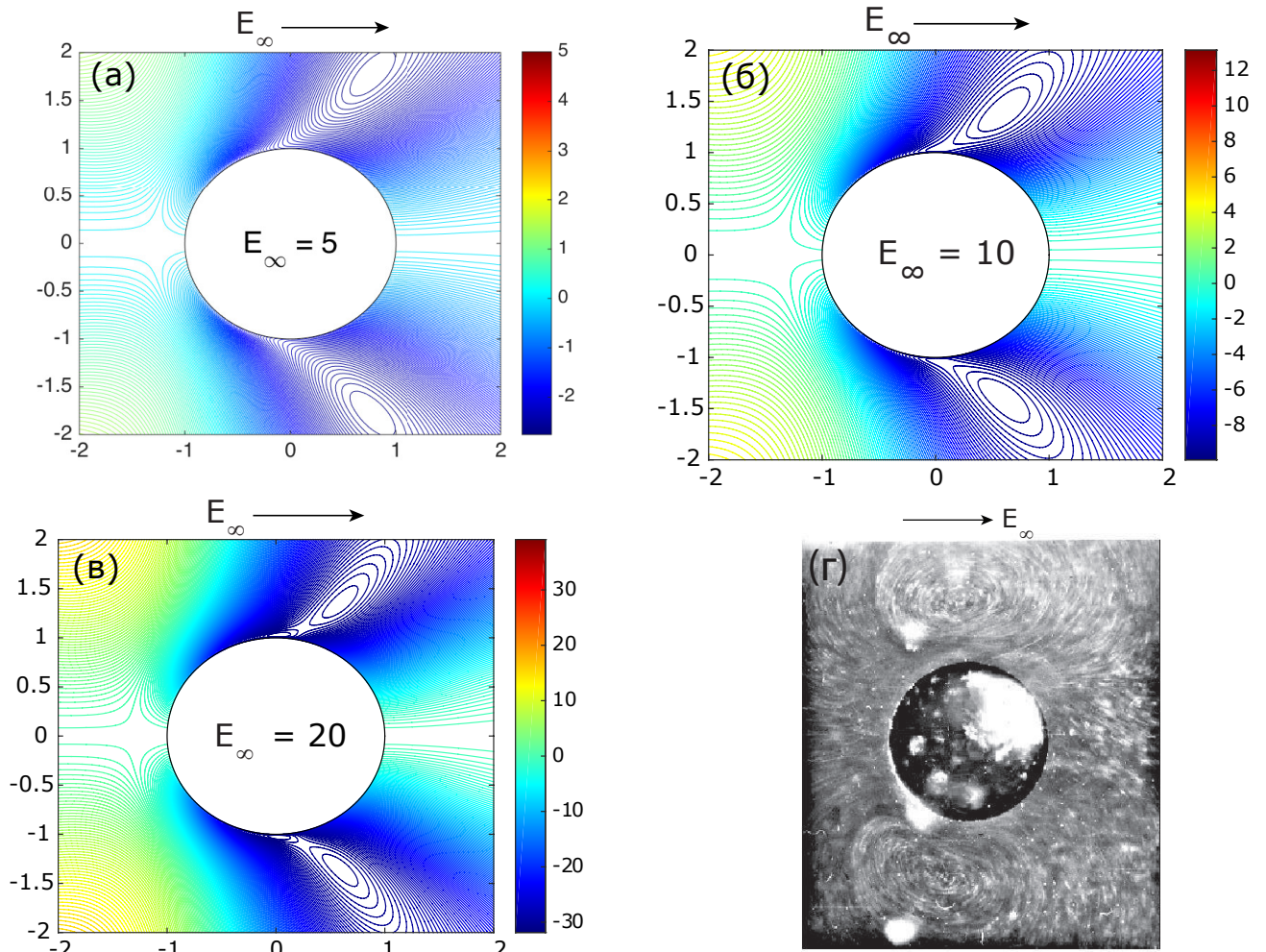


Рисунок 4.13 — Теоретическое распределение функции тока для: (а) $E_\infty = 5$, (б) $E_\infty = 10$, (в) $E_\infty = 20$. (г) Картина электрокинетического течения из [74] около катиноселективной частицы радиусом 1 мм при $\tilde{E}_\infty = 100$ В/см, что соответствует безразмерной напряженности электрического поля $E_\infty = 200$ и числу Дебая $\nu \approx 8.68 \cdot 10^{-5}$.

ры получили более сложную модель для решения проблемы электрофореза. В недавних работах Бен и др. [75] обнаружили, что скорость частицы пропорциональна напряженности электрического поля в степени $2/3$, в пределе большого числа Пекле. Оба этих предсказания степени пропорциональности скорости приложенной напряженности электрического поля находятся в некотором качественном согласии с существующими экспериментальными данными для различных режимов [47; 76]. Существует и другое предположение, полученное Рубинштейном и Зальцманом [51], согласно которому скорость частицы растет как третья степень напряженности электрического поля.

4.2.1 Электрокинетическая неустойчивость и переход к хаотическому режиму

Когда внешнее электрическое поле становится больше определенного значения $E_\infty > E_\infty^*$ ($E_\infty^* \approx 27$ для $\nu = 0.0087$), 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 $\partial/\partial t = 0$ сменяется некоторым нестационарным решением: таким образом проявляется электрокинетическая неустойчивость. В плоских мембранах эта неустойчивость была открыта Рубинштейном и Зальцманом [41; 51]. Для катионообменной мембраны эта неустойчивость проявляется на той стороне поверхности, через которую ионы входят в частицу. Противоположная сторона поверхности частицы является устойчивой.

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 и место их разделения $\theta = \theta_0$ является особой точкой (см. аналитическое решение).

Неустойчивость возможна только в области пространственного заряда и примыкающего к нему диффузионного слоя. Численное решение показывает, что при малой закритичности $E_\infty > E_\infty^*$ в окрестности угла $\theta = 180^\circ$ течение теряет устойчивость и малые синусоидальные возмущения распространяются по направлению меньших углов и пропадают при $\theta = \theta_0$. Течение справа от частицы остается устойчивым.

На рис. 4.14 изображены плотность заряда ρ и концентрация соли K вдали от порога неустойчивости для сильно нелинейного режима, $E_\infty = 30$. Периодические колебания плотности заряда и концентрации соли возникают в области I . Эти колебания перпендикулярны поверхности микрогранулы и достаточно сильны. Они полностью разрушают классическую структуру зоны пространственного заряда, обедненной области электролита и диффузионного слоя, но эти колебания не влияют на ДЭС. Их можно интерпретировать как сильно нелинейные стоячие волны. На границах области I , а также в области II эти стоячие волны вызывают нелинейные бегущие волны. Рис. 4.14 (а) показыва-

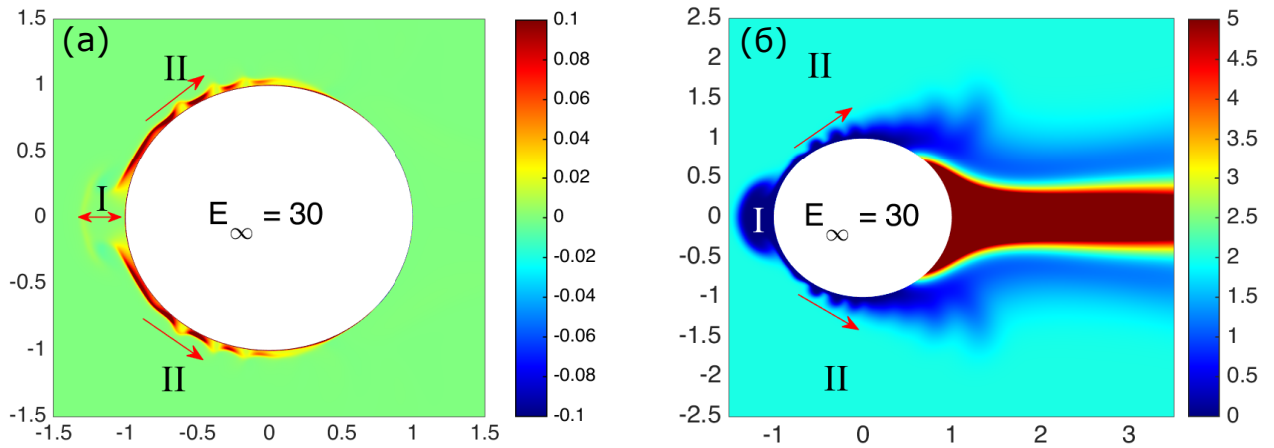


Рисунок 4.14 — (а) Распределение плотности заряда, $\rho = c^+ - c^-$, и (б) электрическая проводимость, $K = c^+ + c^-$, $E_\infty = 30$. I и II — области стоячей и бегущей волн, соответственно. Стрелки показывают направление их распространения.

ет, что распространяющиеся возмущения плотности заряда ρ принимают форму шипов, как это было впервые описано в работах [53–55; 77], посвященных изучению плоских мембран. Граница между областью пространственного заряда и диффузионной областью довольно резкая. Концентрация соли K бегущих волн образует «облакоподобные» структуры.

На рис. 4.15 сравнивается небольшая окрестность зоны пространственного заряда II , приведенная на рис. 4.14(а), с распределением ρ , рассчитанным численно для плоской мембраны (см. [54; 77]).

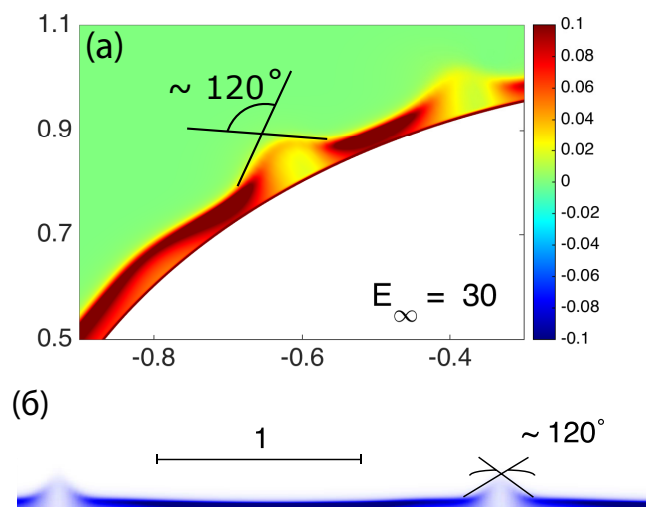


Рисунок 4.15 — (а) Увеличение области I рис. 4.14(а). (б) Шипы на поверхности плоской мембраны [54; 77]. Нормальная к мембране координата сильно сжата относительно направления вдоль мембраны.

Видно поразительное сходство распределений плотности пространственного заряда: внутри шипов плотность заряда ρ понижена (шипы "пустые"). Шиповидные структуры соединены тонкими областями с большим пространственным зарядом. Работа Шелистова и др. [78] показала, что угол раскрытия шипа не зависит от параметров задачи и составляет около $\theta_s \approx 120^\circ$. Эта оценка применима не только для плоских мембран, но и для более сложного случая гофрированной мембраны (см. [79], рис. 4). В данном случае шиповидные когерентные структуры не являются неподвижными: они распространяются в направлении меньших углов, и, следовательно, они должны быть искажены конвекцией. Тем не менее, угол раскрытия θ_s близок к 120° , этот угол не изменялся в других численных расчетах с различными величинами E_∞ .

В области I на рис. 4.14 все неизвестные периодически изменяются со временем, образуя стоячую волну вблизи полюса. Плотность заряда ρ и концентрация соли K при $\theta = 180^\circ$ как функция радиуса r для разных моментов времени показаны на рис. 4.16. Без ограничения общности начальное время можно считать равным нулю, $t = 0$.

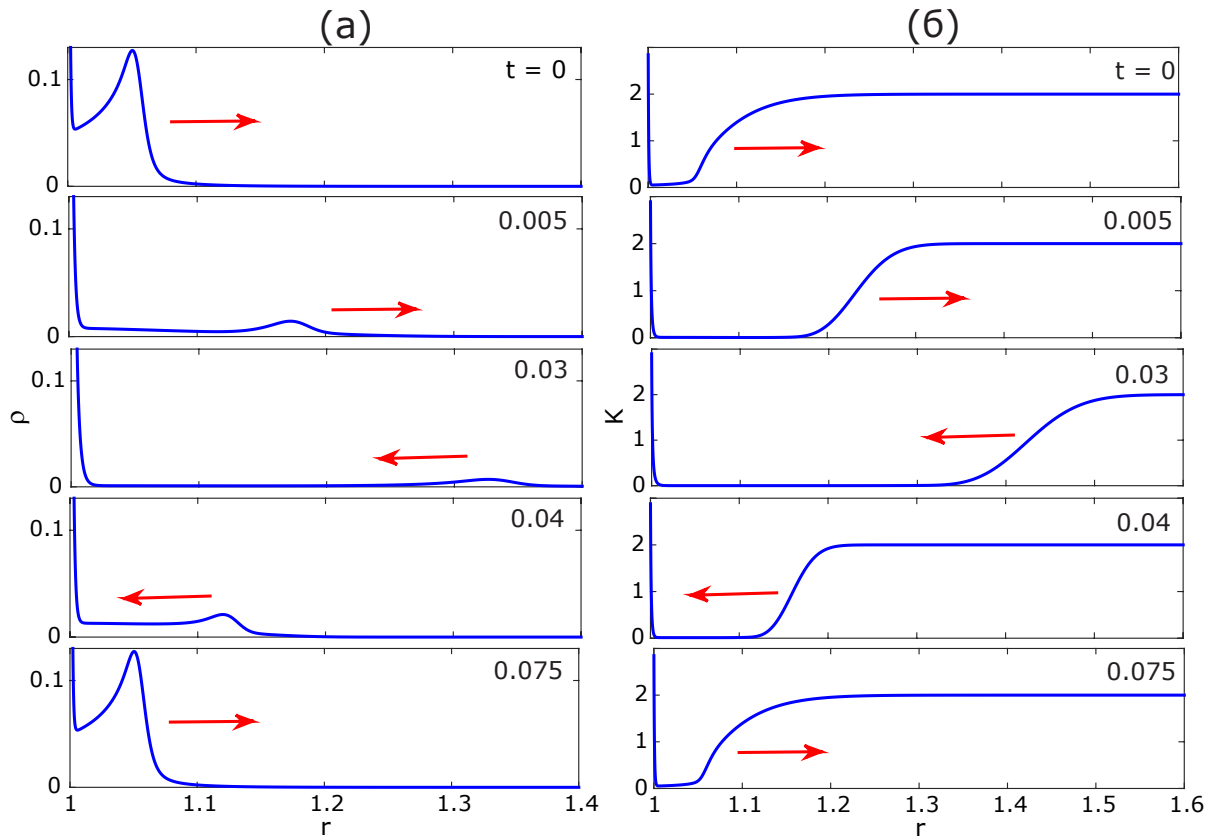


Рисунок 4.16 — (а) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 180^\circ$ в разные моменты времени. (б) Сечение функции $K(r)$ при $\theta = 180^\circ$ в разные моменты времени. Волна отскакивает обратно от границы диффузионного слоя, определяемого δ .

При $t = 0$ пространственный заряд (см. рис. 4.16(а)) с большой амплитудой расположен вблизи границы раздела $r = 1$ и движется в направлении увеличения r , т.е. в направлении от поверхности частицы. При $t = 0,005$ заряд распространяется в пространстве, он расположен далеко от границы раздела и его амплитуда значительно уменьшается. При $t = 0,03$ заряд с малой амплитудой возвращается назад, а при $t = 0,07$ он возвращается в то же положение и восстанавливает свой профиль и значение. Это время, по сути, является периодом, так как процесс повторяется периодически.

При $t = 0$ концентрация соли (см. рис. 4.16(б)) имеет небольшую плоскую обедненную область с $K \approx 0$ и плоскую область электронейтрального раствора с $K = 2$, которые связаны изломом и вместе образуют фронтальную концентрационную волну. Фронтальная концентрационная волна отходит от поверхности микрочастицы в сторону увеличения r и обедненная область электролита расширяется. Концентрация в ДЭС не изменяется во время этого процесса. Этот вид концентрационной волны, называемый *ударными волнами*, был найден и описан Базантом [80]. При $t = 0,03$ ударная концентрационная волна разворачивается и в конечном итоге возвращается в то же положение и восстанавливает свой профиль и значение. Этот процесс так же повторяется периодически.

Если радиус частицы изменяется от 25 мкм до 250 мкм, то для водного раствора $NaCl$ размерный период изменяется от 0,05 сек. до 5 сек. (соответствующая типичная частота колебаний находится в пределах от $\tilde{f} = 20$ Гц до $\tilde{f} = 0,2$ Гц).

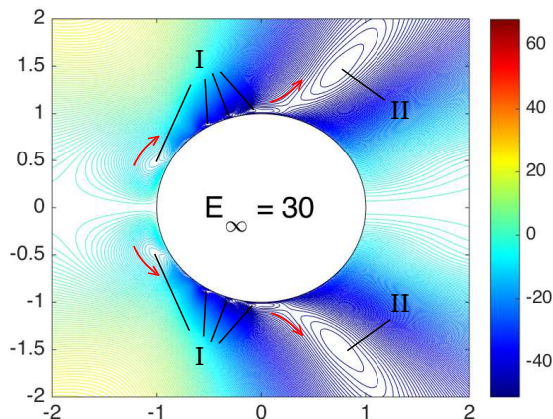


Рисунок 4.17 — Распределение функции тока для неустойчивого режима, $E_\infty = 30$. *I* соответствует микровихрям Рубинштейна-Зальцмана, *II* соответствует вихрям Духина-Мищук. Стрелами показано направление распространения микровихрей Рубинштейна-Зальцмана.

Описание полей скорости около частицы завершает картину. Изображение функции тока для неустойчивого режима показано на рис. 4.17. Стоячая волна при $\theta = 180^\circ$ создает микровихри Рубинштейна–Зальцмана в области I , которые движутся в сторону убывания угла θ . Как и для плоской мембраны [53; 77], эти микровихри расположены в диффузионном слое. При достижении угла $\theta = \theta_0$, микровихри Рубинштейна–Зальцмана в конечном итоге сливаются с вихрями Духина–Мищук (II) и полностью исчезают. Микровихри (I) не могут проходить через вихри Духина–Мищук (II), и поэтому область выходящего потока ионов $0 < \theta < \theta_0$ полностью неподвижна.

Зависимость электрического тока j , созданного потоком катионов через поверхность частицы и нормализованного к своему максимуму j_{\max} , от угла θ показана на рис. 4.18 для различных значений напряженности E_∞ .

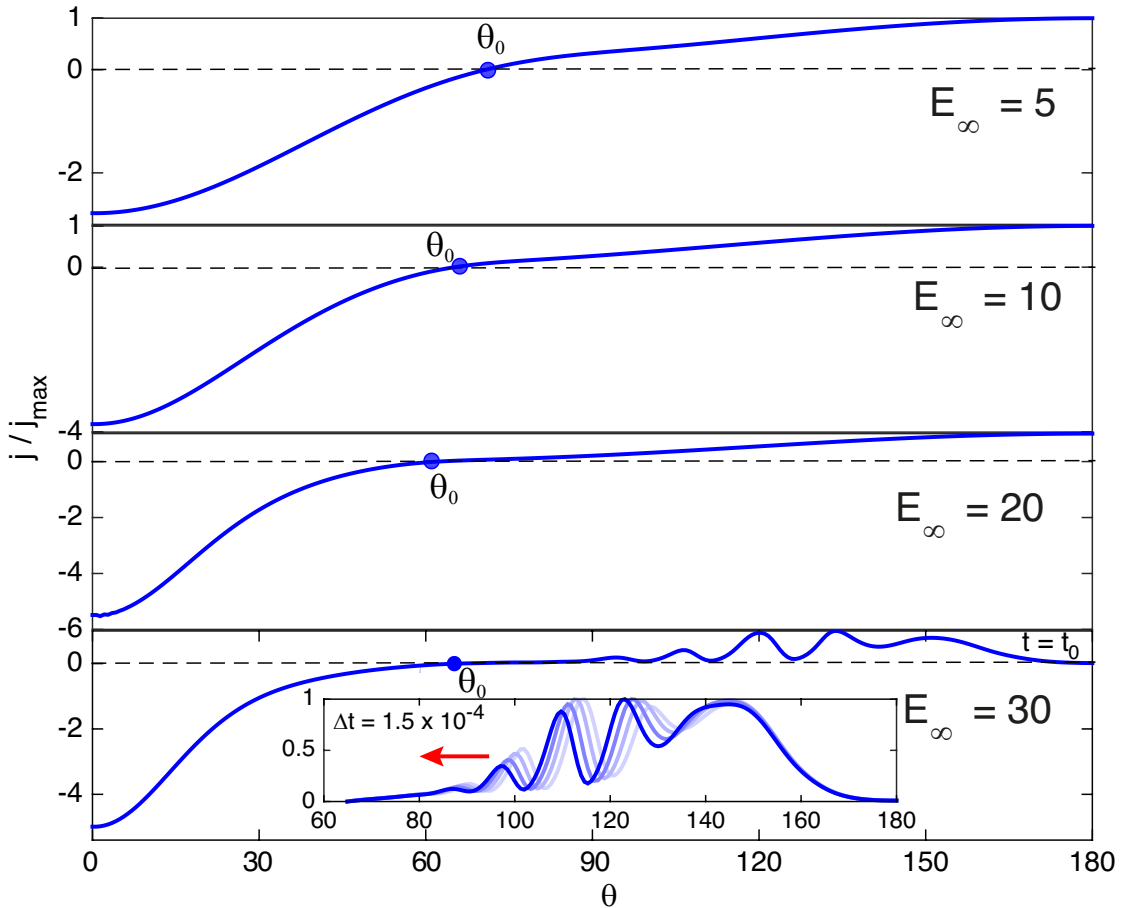


Рисунок 4.18 — Электрический ток, нормализованный к максимальному значению вдоль поверхности частицы, $0 < \theta < 180^\circ$, для различных напряженностей внешнего электрического поля, E_∞ . Вставка: изменение потока ионов во времени для неустойчивого режима, который показывает бегущую волну. В этой вставке, все последующие кривые представлены для $t_0 + n\Delta t$, $n = 1, 2, 3$.

Область входящего потока ионов для $E_\infty = 30$ примерно в два раза больше, чем область выходящего потока ионов, так как $\theta_0 \approx 63^\circ$. Этот угол представляет собой угол разделения областей входящего и выходящего потоков. Максимальное абсолютное значение тока в области выходящего потока ионов в три-пять раз больше, чем в области входящего потока. Изображенный профиль электрического тока для неустойчивого режима (при $E_\infty = 30$) дан для некоторого момента времени $t = t_0$.

Колебания, связанные с электрокинетической неустойчивостью, отчетливо видны на рисунке. Неустойчивость зарождается при $\theta = 180^\circ$ и заканчивается при $\theta = \theta_0$. Кривые различной градации на вставке обозначают электрический ток в последовательные моменты времени, $t = t_0 + \Delta t$, $\Delta t = 1,5 \cdot 10^{-4}$. Скорость распространяющейся волны можно оценить как $c_v \approx 250$.

Нелинейная скорость электрофореза U_∞ в зависимости от величины E_∞ изображена на рис. 4.19.

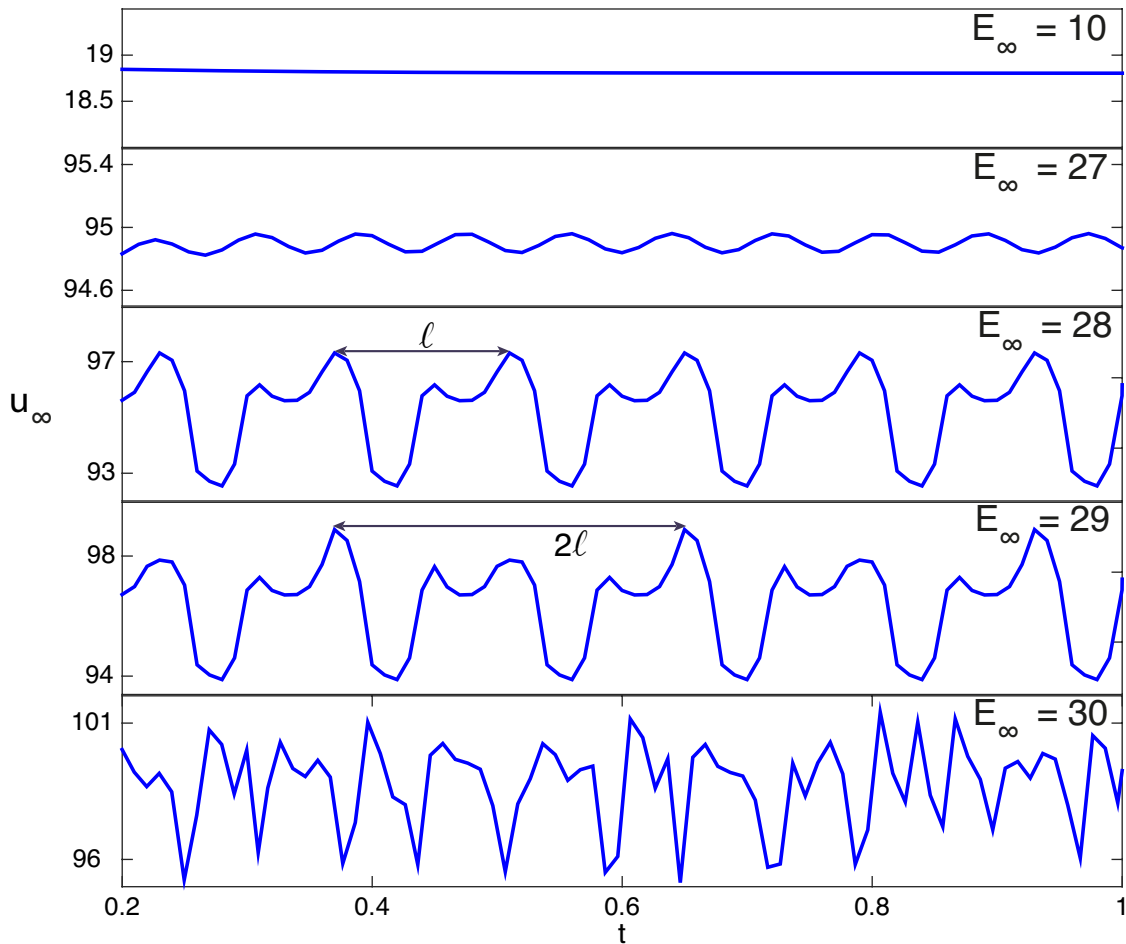


Рисунок 4.19 — Электрофоретическая скорость U_∞ в разные моменты времени для различных напряженностей E_∞ электрического поля.

Для $E_\infty = 10$ при достаточно большом времени устанавливается стационарное решение и U_∞ не изменяется во времени, $U_\infty = 18,72$. При $E_\infty = 27$, установившаяся скорость электрофореза U_∞ не является постоянной, а синусоидально меняется во времени, так что средняя скорость $\langle U_\infty \rangle = 94,9$ и амплитуда колебаний $\Delta U_{\max} = 0,06$. С увеличением E_∞ до 28 колебания теряют свою синусоидальную природу, но остаются периодическими. При дальнейшем увеличении E_∞ до 29 происходит бифуркация удвоения периода или субгармонический переход. Вскоре после первого удвоения периода регулярные колебания сменяются хаотическими при $E_\infty = 30$. Разумно предположить, что это переход описывается сценарием Фейгенбаума [81; 82]. Отметим, что из-за высокой вязкости колебания U_∞ , как периодические так и хаотические, имеют небольшую амплитуду, не более чем 5% – 6% от средней скорости. Следовательно, их обнаружение в экспериментах является затруднительным.

Еще одной важной характеристикой задачи является θ_0 – угол отрыва диффузионного слоя. На рис. 4.20 приводится сравнение значения угла θ_0 , полученного с помощью полуаналитического подхода, с аналогичными результатами численного моделирования.

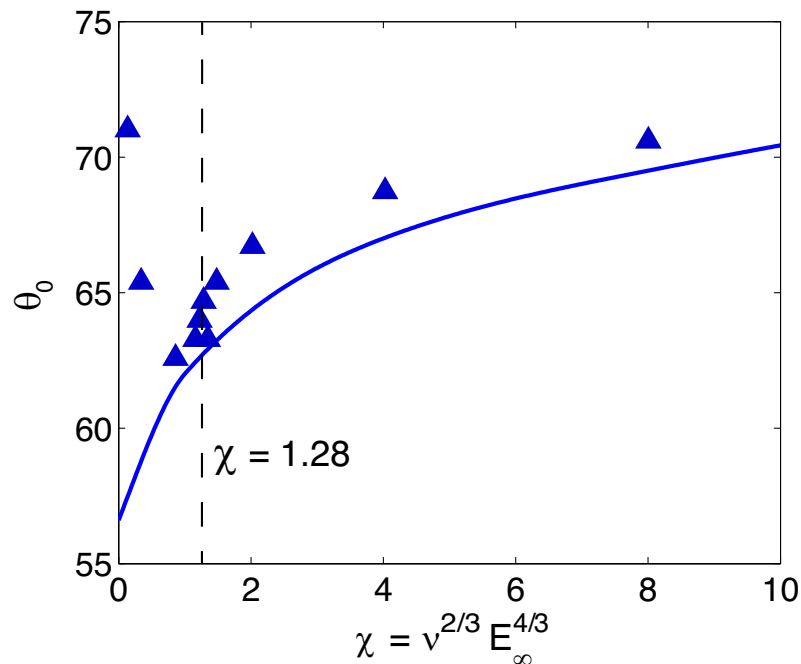


Рисунок 4.20 — Угол отрыва диффузионного пограничного слоя, θ_0 от χ при $\varkappa = 0,26$. Сплошная линия соответствует полуаналитическому решению, треугольные маркеры соответствуют численному решению.

Для значения параметра $\chi > 1,28$ стационарное полуаналитическое решение находится в хорошем соответствии с численными результатами. Как было

отмечено выше, колебания неизветных, как периодические так и хаотические, имеют небольшую амплитуду, которая составляет не более 6% от среднего значения. На рис. 4.20 приведены усредненные значения $\langle \theta_0 \rangle = 1/(t_2 - t_1) \int_{t_1}^{t_2} \theta_0 dt$ для достаточно длинного интервала усреднения. Расхождение между численным и аналитическим подходами при $\chi < 1,28$ можно объяснить тем, что аналитические результаты выходят далеко за пределы численного моделирования и относятся к режиму сверхпределных токов (при фиксированном ν и при малых величинах χ значение E_∞ будет небольшим, что очевидно противоречит гипотезе $E_\infty \rightarrow \infty$, использованной при аналитическом подходе).

Распределение потенциала, представленного растянутой переменной $F = \Delta\phi/E_\infty$ (см. уравнения (3.37)), показано на рис. 4.21 как функция переменной χ , равной отношению толщины зоны пространственного заряда и диффузионного слоя. На рис. 4.21 $F_m = F(y_m) - F(0)$.

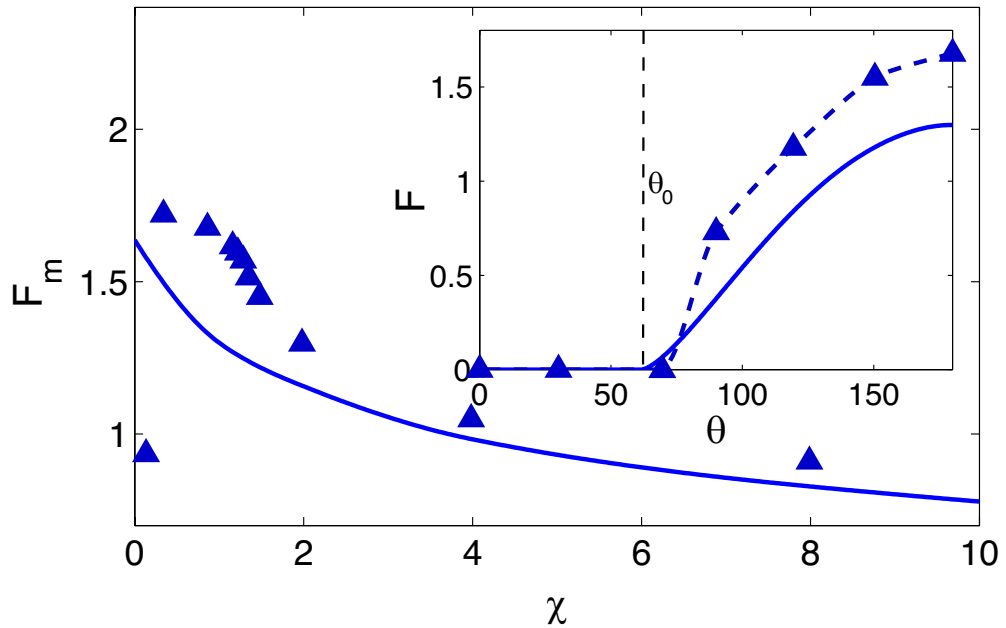


Рисунок 4.21 — Нормализованное падение электрического потенциала F в области $0 < y < y_m$ как функция универсальной переменной χ при $\theta = 180^\circ$, $F = F_m$, при $\nu = 0,26$. Сплошная линия соответствует полуаналитическому решению, треугольные маркеры соответствуют численному решению. Вставка: F вдоль поверхности частицы при $\chi = 1$.

Как видно, аналитические и численные результаты показывают одинаковое поведение: падение потенциала F убывает при возрастании χ . Первая точка численных результатов, которая сильно отклоняется от остальных, соответствует малой напряженности электрического поля, что не соответствует аналитическим соображениям. На вставке показано распределение потенциала по углу

θ . Потенциал равен нулю для $0 < \theta < \theta_0$, возрастает для $\theta > \theta_0$ и достигает своего максимума при $\theta = 180^\circ$.

Падение потенциала в ДЭС и зоне пространственного заряда (фактически это падение потенциала в области электроосмотического скольжения между точками Y и Y_m) показано на рис. 4.21. Падение потенциала имеет место как внутри ДЭС, так и внутри зоны пространственного заряда, что учитывается в численном решении. Однако для полуаналитического решения это не так. Влиянием ДЭС пренебрегается и учитывается только влияние зоны пространственного заряда.

Зона пространственного заряда формируется при $0 < Y < Y_m$ и существует в области входящего потока ионов (не существует в области выходящего потока ионов). Численно толщина зоны пространственного заряда Y_m рассчитывалась в точке максимума пространственного заряда ρ . Для нестационарных расчетов производилось усреднение. Сравнение Y_m , полученного численно и с помощью полуаналитического подхода, приведено на рис. 4.22.

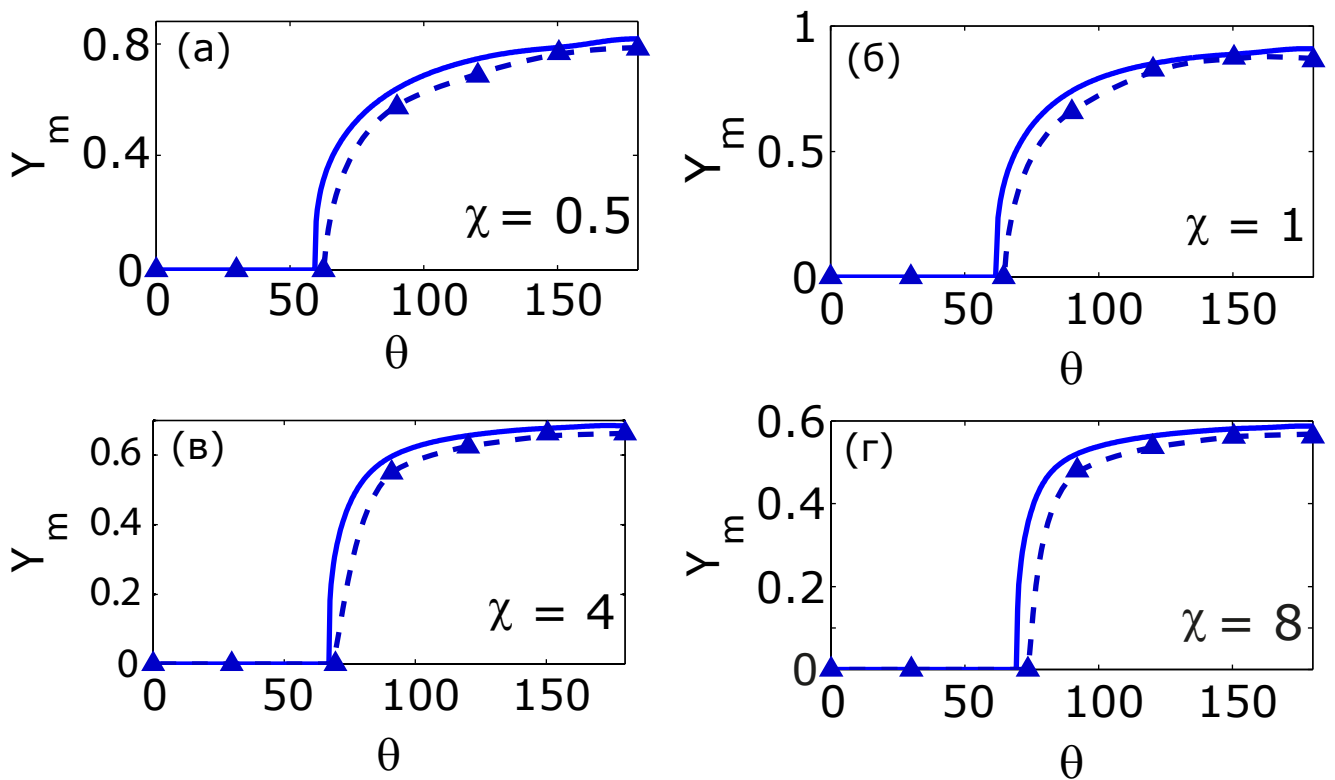


Рисунок 4.22 — Толщина Y_m зоны пространственного заряда в различных точках около поверхности частицы. Сплошная линия соответствует полуаналитическому решению, а треугольные маркеры, соединенные пунктирной линией — численному решению.

Толщина зоны пространственного заряда равна нулю в области исходящего потока ионов. Наблюдается соответствие результатов численного и аналитического подходов.

Поток ионов $J(\theta)$ через поверхность микрочастицы для нескольких значений χ показан на рис. 4.23. Можно заметить практически идеальное соответствие численного и полуаналитического решений при увеличении χ для области входящего потока ионов, где $J(\theta) > 0$. Однако для области выходящего потока ионов наблюдается значительное расхождение между двумя подходами. Это расхождение является следствием того, что в ходе аналитического решения была исключена из рассмотрения струя с высокой электрической проводимостью, которая формируется позади частицы в области выходящего потока ионов (малые значения угла θ). Существование такой струи показано на рис. 4.9(а) и 4.14(б). Несмотря на значительное расхождение в этой области, оно не оказывает большого влияния на другие неизвестные.

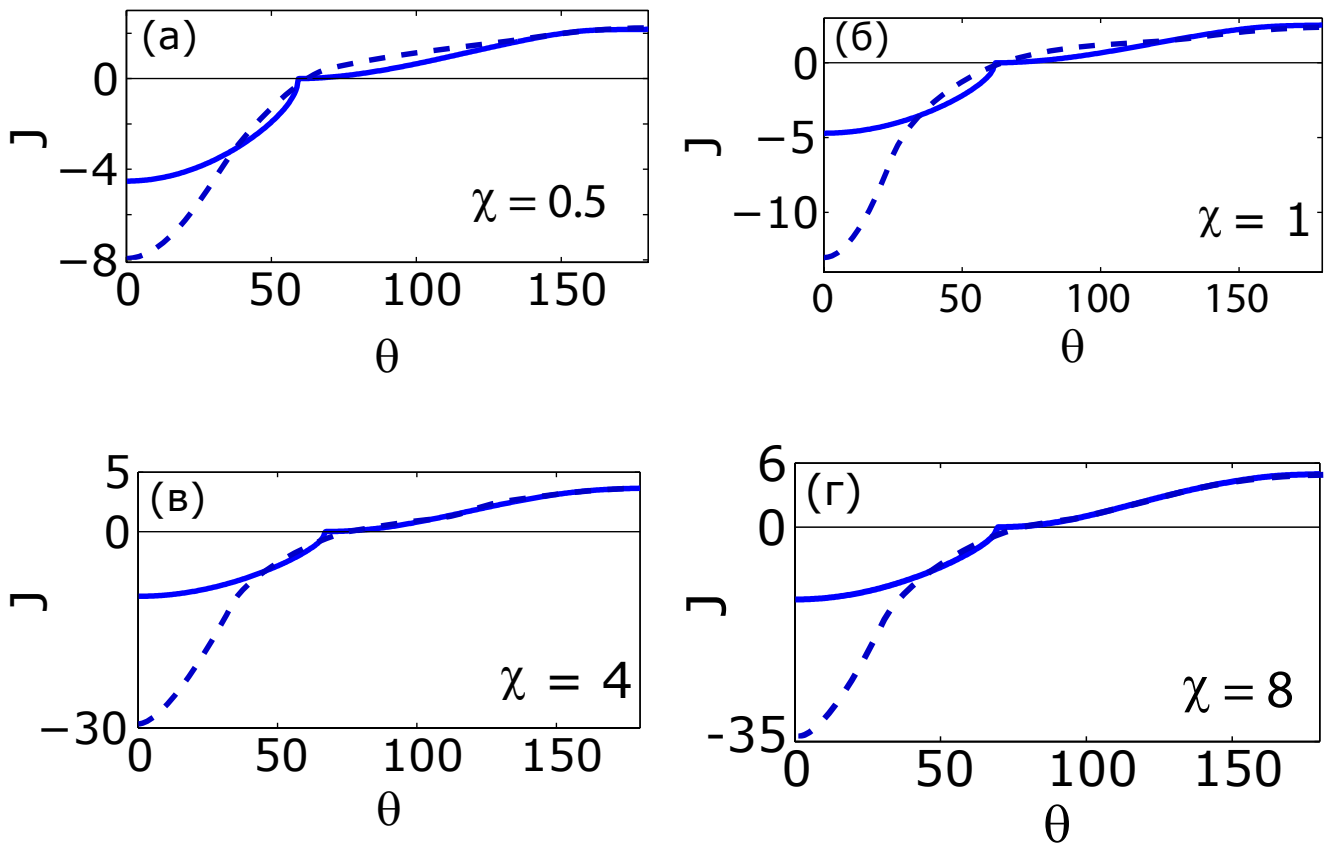


Рисунок 4.23 — Поток ионов J на поверхности частицы от угла θ для различных значений χ . Пунктирная линия соответствует результатам прямого численного моделирования, сплошная линия – аналитическому решению.

Величина, которая имеет наибольший практический интерес - электрофоретическая скорость частицы U_∞ (см. замену (3.37)). На рис. 4.24 приведена

зависимость нормализованной параметром \varkappa скорости U_∞ от переменной χ . Для полуаналитического подхода изображены зависимости при $\varkappa = 0,1$ и 1 (кривые 1 и 2 соответственно). Такой диапазон параметра \varkappa выбран из-за того, что он покрывает наиболее часто используемые на практике растворы электролитов. На рис. 4.24 так же приведена зависимость, полученная из численного решения (кривая 3). Между численным и аналитическим подходом наблюдается хорошее соответствие, за исключением интервала небольших значений χ . Но, как было отмечено выше, это происходит из-за того, что не выполняется предположение аналитического подхода $E_\infty \rightarrow \infty$ (интервал малых значений χ согласно терминологии Духина соответствует электрофорезу первого рода).

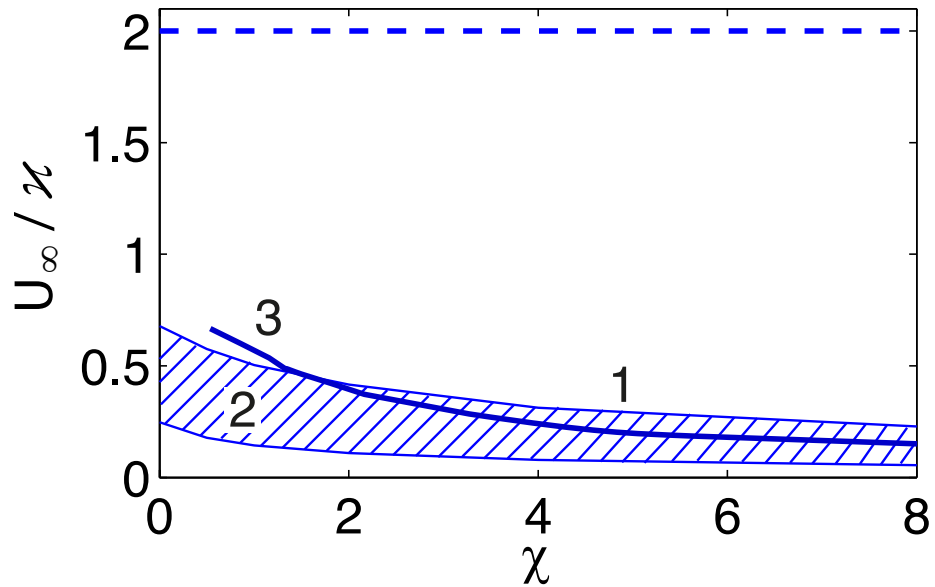


Рисунок 4.24 — Электрофоретическая скорость в соответствии с различными теоретическими подходами как функция переменной χ . Кривые 1 и 2 — предсказания проведенного полуаналитического анализа: 1 соответствует $\varkappa = 0,1$, и 2 соответствует $\varkappa = 1$. Кривая 3 соответствует численному моделированию для $\varkappa = 0,26$ и $\nu = 0,002$; пунктирная линия соответствует формуле Духина (4.3).

Исходя из физических соображений, Духин вывел известную формулу для электрофореза второго рода [47], которая в размерной форме имеет вид:

$$\tilde{u}_\infty = 2 \frac{\tilde{\varepsilon} \tilde{a} \tilde{E}_\infty^2}{\tilde{\mu}}. \quad (4.2)$$

В нашей безразмерной постановке формула (4.2) превращается в следующую:

$$\frac{U_\infty}{\varkappa} = 2. \quad (4.3)$$

Эта зависимость показана на рис. 4.24 пунктирной линией.

4.3 Сравнение экспериментальных, численных и аналитических результатов

4.3.1 Слабое и умеренное электрическое поле

Предсказания теории для электрофоретической скорости U_∞ сравниваются с экспериментальными данными (значения всех физических свойств для $\tilde{c}_\infty = 0.1$ моль/м³ приведены в таблице 1). Особенность состоит в том, что формулировка (1.25)-(1.34) содержит неизвестную эмпирическую константу: концентрацию катионов на поверхности частицы p , которая является свойством материала мембраны и имеет влияние на решение в слабом электрическом поле. Мы вынуждены выбирать эту концентрацию на основе экспериментальных данных. Было обнаружено, что наилучшее значение p для сопоставления с экспериментами составляет $p = 15$, для этого значения рассчитываются скорость частицы U_∞ и подвижность на рис. 4.26. Сравнение показывает удовлетворительное соответствие экспериментальными данными [49; 50] для квазиравновесных ($E_\infty \sim 1$) и слабо неравновесных ($E_\infty > 1$) электрокинетических эффектов.

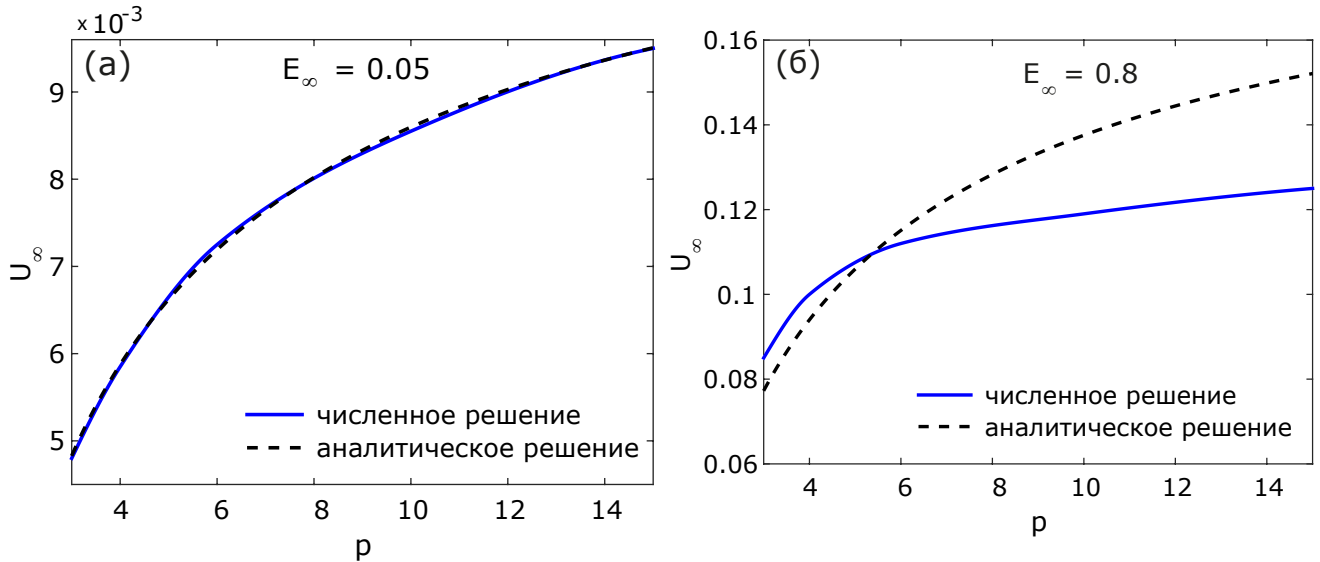


Рисунок 4.25 — Зависимость скорости частицы от концентрации катионов на ее поверхности - p (а) для $E_\infty = 0,05$ и (б) для $E_\infty = 0,8$.

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.

Наиболее важные величины – скорость электрофореза U_∞ и подвижность частицы U_∞/E_∞ представлены на рис. 4.26.

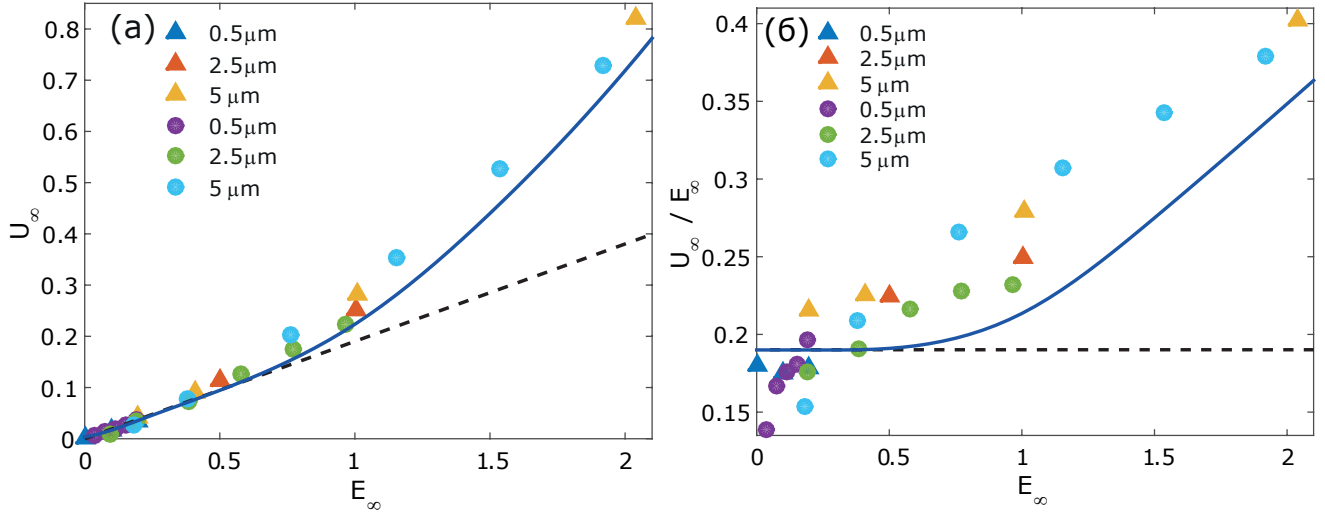


Рисунок 4.26 – Сравнение теоретической скорости частицы (а) и ее подвижности (б) с экспериментами. Сплошная линия соответствует численному решению, пунктирная линия – аналитическому решению (2.97).

Экспериментальные данные из [49] отмечены круглыми маркерами; треугольными маркерами отмечены данные из [50].

При $E_\infty < 1$ аналитическая зависимость является хорошим приближением для экспериментальных данных. Значительное расхождение численной и аналитической кривой объясняется просто: очевидно, что не выполняется предположение $E_\infty \rightarrow 0$ исходя из которого было получено аналитическое решение.

Кроме сравнения скорости самой частицы, было так же проведено сравнение скорости электроосмотического скольжения, которое представлена на рис. 4.27.

Численное распределение электроосмотической скорости скольжения от угла θ дано как для слабого электрического поля ($E_\infty = 0,05$), так и для умеренного ($E_\infty = 3$ и 5). Для $E_\infty = 0,05$ численное решение практически совпадает с аналитическим (2.78).

В электрическом поле умеренной напряженности нелинейные и неравновесные эффекты существенно изменяют распределение ρ по углу внутри ДЭС. Как было показано ранее, в области входящего потока ионов плотность заряда

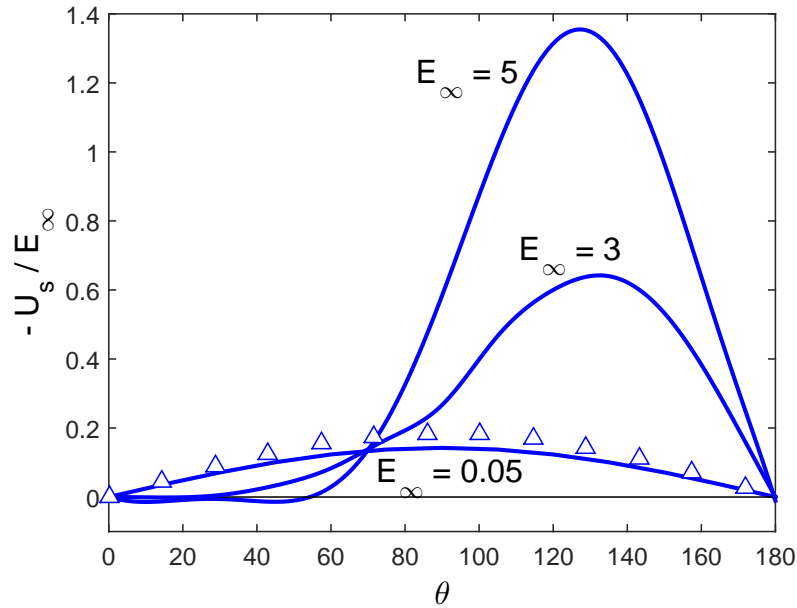


Рисунок 4.27 — Скорость скольжения, нормализованная к E_∞ , вдоль поверхности частицы (треугольники соответствуют аналитическому решению).

остаётся положительной, а в области выходящего потока она становится отрицательной. В результате профиль скорости электроосмотического скольжения резко меняется: максимум скорости смещается в сторону больших углов θ и достигается при $\theta \approx 135^\circ$. Более того, для малых углов скорость меняет свое направление при $E_\infty = 3$ и 5 .

4.3.2 Сильное электрическое поле

Результаты прямого численного моделирования и полуаналитического анализа для сильного электрического поля сравнивались с экспериментальными данными. Были проанализированы экспериментальные данные из работ Барани и др. [83], Мищук и Тахистова [48], Мищук и Духина [84], Мищук и Барановой [49]. 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.

Размерная скорость электроосмоса, \tilde{u}_m , вдоль поверхности частицы изображена на рис. 4.28. Поле скорости из численного моделирования взято в точке \tilde{y}_m . Экспериментальные точки взяты из работы Мищук и Тахистова [48]. В области входящего потока ионов максимум скорости достигается при значении угла $\theta \approx 60^\circ$. Теоретический максимум скорости в этой точке, а также профиль зависимости находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментов. В области выходящего потока ионов электроосмотическая скорость равна нулю и эта скорость не может быть измерена в экспериментах.

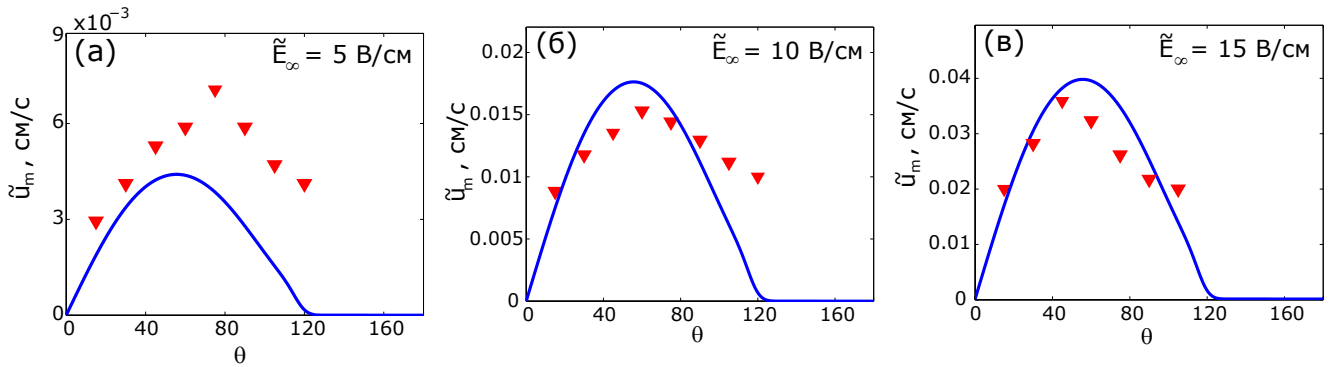


Рисунок 4.28 — Сплошная линия соответствует результатам прямого численного моделирования, треугольные маркеры соответствуют экспериментам [48]. Безразмерный параметр χ равен: (а) $\chi = 0,035$, (б) $\chi = 0,088$, и (в) $\chi = 0,151$. Здесь угол отсчитывается в обратном направлении, чтобы соответствовать экспериментам.

Зависимость электрофоретической скорости от электрического поля имеет большой практический интерес, поэтому все данные по радиусам частиц, напряженностям электрического поля и работ, из которых взяты эти значения, были сгруппированы в таблице 3.

На рис. 4.29 производилось сравнение скорости u_∞ с экспериментальными данными. Для большей наглядности все экспериментальные точки представлены в безразмерных логарифмических координатах, u_∞ от E_∞ .

Хорошо видна область электрофореза первого рода *I*, так как скорость в этой области пропорциональна E_∞ . После переходной области *II* возникает область сильно нелинейного электрофореза *III*, предсказанная Духиным. Согласно прогнозу Духина (4.2), $u_\infty = 2 \kappa E_\infty^2$, что соответствует линии 3 на рисунке. Видно отклонение экспериментальных данных от прогноза Духина. Зависимость $u_\infty \sim const_2 E_\infty^{4/3}$ (линия 2) гораздо лучше подходит для экспериментальных данных.

Таблица 3 — Экспериментальные данные из различных работ

Маркер	Радиус	Источник	\tilde{E}_∞
+	600 мкм	[83], [76]	2.5 - 8 кВ/м
•	375 мкм	[83], [76], [50], [85]	2.5 - 30 кВ/м
▼	250 мкм	[83], [76], [50], [85]	0.5 - 100 кВ/м
×	112.5 мкм	[83]	10 - 90 кВ/м
■	100 мкм	[83], [76], [50], [85]	0.5 - 100 кВ/м
▽	62.5 мкм	[83]	15 - 90 кВ/м
□	50 мкм	[83], [76], [50], [49], [85]	0.5 - 100 кВ/м
▲	25 мкм	[83], [76], [50], [49], [85]	2.5 - 90 кВ/м
△	5 мкм	[83], [76], [50], [49], [85]	1 - 10 кВ/м
◇	2.5 мкм	[83], [76], [50], [49]	1 - 10 кВ/м
◆	0.5 мкм	[83], [76], [50], [49]	0.2 - 10 кВ/м

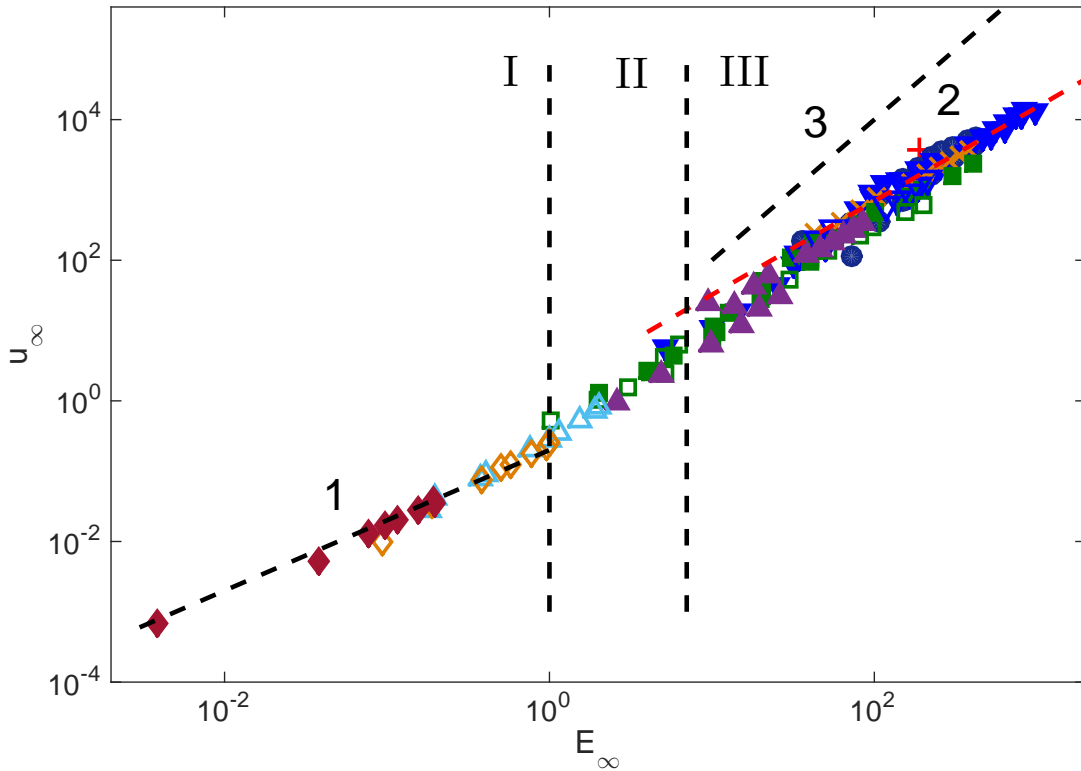


Рисунок 4.29 — Экспериментальная безразмерная скорость u_∞ как функция от E_∞ . I, II и III — области электрофореза первого рода, переходного региона и электрофореза второго рода соответственно. Линии 1, 2 и 3 обозначают $u_\infty \sim const_1 E_\infty$, $u_\infty \sim const_2 E_\infty^{4/3}$ и $u_\infty \sim const_2 E_\infty^2$, соответственно.

Для лучшего понимания представим нормированную экспериментальную и теоретическую электрофоретическую скорость $U_\infty = u_\infty/E_\infty^2$ как функцию универсальной переменной $\chi = v^{2/3} E_\infty^{4/3}$. Такая зависимость представлена на рис. 4.30.

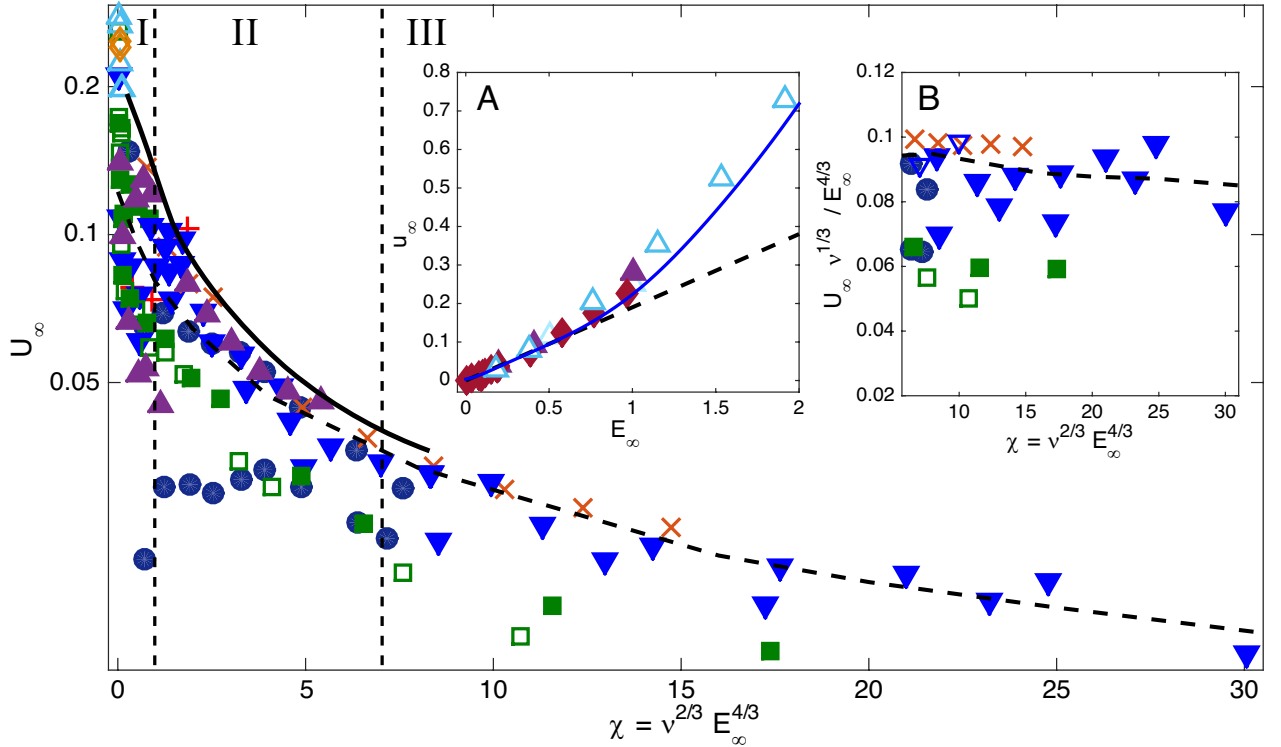


Рисунок 4.30 — Сравнение теоретической и экспериментальной скорости электрофореза в универсальной переменной, U_∞ от χ . Маркеры для экспериментальных точек даны в таблице 3. Сплошная линия соответствует результатам прямого численного моделирования при $v = 0.002$, а пунктирная линия – полуаналитическому анализу. Вставка А: поведение u_∞ для маленьких значений E_∞ , сплошная линия соответствует прямому численному моделированию, а пунктирная – аналитическому решению. Вставка В: поведение u_∞ для больших значений E_∞ .

Как и на предыдущем графике, вертикальные пунктирные линии представляют условные границы зон малой I , средней II и высокой напряженности электрического поля III . Численное решение не работает при достаточно высокой напряженности электрического поля, поэтому на рис. 4.30 сплошная линия обрывается при $\chi \approx 8$. Между тем, полуаналитическое решение дополняет численное моделирование и может быть расширено на любое произвольно большое значение χ . Несоответствие между аналитическим и численным 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.

Как было показано ранее, все полуаналитическое решение и, в частности, электрофоретическая скорость, сильно зависят от явления диффузии-конвекции в диффузионном слое. В результате при фиксированном коэффициенте κ нормализованная электрофоретическая скорость U_∞ является функцией параметра χ :

$$U_\infty = f(\chi). \quad (4.4)$$

Вычисления для полуаналитического подхода при больших значениях χ показывают, что при $\chi \rightarrow \infty$ имеет место выражение:

$$U_\infty \sim \frac{1}{\sqrt{\chi}}. \quad (4.5)$$

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 (см. уравнение (4.3)). Это может быть основной причиной несоответствия между предсказанием Духина (4.3) и экспериментами. В экспериментах, изображенных на рис. 4.30, 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 (4.5) можно также представить в следующей форме:

$$U_\infty \sim E_\infty^{-2/3} \quad \text{or} \quad u_\infty \sim E_\infty^{4/3},$$

Оно находится в хорошем соответствии с экспериментами (см. вставку В рис. 4.30).

Таким образом, можно сделать вывод, что электрофоретическая скорость пропорциональна $E_\infty^{4/3}$, а не E_∞^2 , как это предполагается в работах Духина.

Заключение

Итоги выполненного исследования. В диссертации аналитически, для предельных случаев слабого и сильного электрического поля, и численно в широком диапазоне параметров изучены электростатика и гидродинамика вблизи ионоселективной микрочастицы в растворе электролита. Поставлена математическая задача о электрогидродинамике частицы во внешнем электрическом поле, которая описывается сложной системой уравнений в частных производных – системой Нернста-Планка-Пуассона-Стокса. Решение этой задачи дало качественную и количественную картину полей концентрации ионов, электрического поля и поля гидродинамических скоростей в окрестности микрочастицы. Получена потеря устойчивости микрочастицы при достаточно больших напряженностях электрического поля и последующий переход к хаотическому движению. Подчеркнем, что неустойчивость получена при нулевых числах Рейнольдса.

Проведено успешное сравнение аналитических и численных значений скорости электрофореза, электроосмотической скорости и электрокинетического потенциала с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Основные, полученные впервые, результаты состоят в следующем:

1. Построены аналитические решения задачи, применимые для слабых электрических полей (явления 1-го рода).
2. Выведена аналитическая формула скорости электрофореза для явлений 1-го рода, являющаяся обобщением известной формулы Гельмгольца–Смолуховского на ионоселективные микрочастицы.
3. Построены полуаналитические решения задачи электрофореза в сильном электрическом поле (явления 2-го рода).
4. Получена поправка в полуэмпирической зависимости скорости электрофореза Духина для $E_\infty \rightarrow \infty$
5. Построены точные численные решения задачи, применимые для широкого диапазона параметров.
6. Открыт ранее неизвестный факт о существовании особого типа электрогидродинамической неустойчивости на поверхности микрочастицы.
7. Проведены успешные сравнения аналитических моделей с численным решением и экспериментальными данными.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.

Следующим этапом изучения электрофореза ионоселективной частицы может стать теоретическое изучение эффекта повышенной концентрации ионов. Данный эффект был обнаружен в ходе диссертационного исследования и проявляется только при достаточно высокой напряженности электрического поля. Однако его влияние на задачу не принималось во внимание. Этот эффект интересен тем, что он может найти непосредственное применение в области медицинской диагностики, а именно может быть использован для преконцентрации проб и последующего обнаружения веществ в следовых количествах. В качестве таких веществ, в частности, могут выступать маркеры различных заболеваний, которые фактически представляют собой заряженные частицы и на раннем этапе развития заболевания их концентрация чрезмерно мала. Таким образом, данный эффект представляет собой актуальную задачу в силу своего потенциального применения.

Список литературы

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.
2. E.A. Frants G.S. Ganchenko V.S. Shelistov S. Amiroudine E.A. Demekhin. Nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule for weak and moderate external electric fields // *Physics of Fluids*. — 2018. — Vol. 30. — P. 022001.
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.
4. G.S. Ganchenko E.A. Frants V.S. Shelistov N.V. Nikitin S. Amiroudine E.A. Demekhin. Extreme nonequilibrium electrophoresis of an ion-selective microgranule // *Physical Review Fluids*. — 2019. — Vol. 4. — P. 043703.
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. *E. Frants V. Shelistov S.-C. Wang E. Demekhin.* 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. *E. Frants G. Ganchenko V. Shelistov E. Demekhin.* 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. Демёхин 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. *E. Frants G. Ganchenko V. Shelistov A. Manrikian.* 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. *V. Shelistov E. Frants G. Ganchenko.* On the features of electrophoresis of charge-selective particles // *Proceedings of the International Conference: Ion transport in organic and inorganic membranes.* — 2019.
18. *Reuss F. F.* Sur un Novel Effet de l'Électricité Galvanique // *Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moskou.* — 1809. — Vol. 2. — Pp. 327–337.
19. *Wall Staffan.* The history of electrokinetic phenomena // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* — 2010. — jun. — Vol. 15, no. 3. — Pp. 119–124.
20. *Wiedemann G.* Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule // *Annalen der Physik und Chemie.* — 1852. — Vol. 163, no. 11. — Pp. 321–352.
21. *Quincke G.* Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Electricität // *Annalen der Physik und Chemie.* — 1861. — Vol. 189, no. 8. — Pp. 513–598.
22. *Dorn E.* Ueber die Fortführung der Electricität durch strömendes Wasser in Röhren und verwandte Erscheinungen // *Annalen der Physik und Chemie.* — 1880. — Vol. 10. — Pp. 46–77.
23. *Gouy M.* Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte // *Journal de Physique Théorique et Appliquée.* — 1910. — Vol. 9, no. 1. — Pp. 457–468.
24. *Chapman David Leonard.* LI. A contribution to the theory of electrocapillarity // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.* — 1913. — apr. — Vol. 25, no. 148. — Pp. 475–481.
25. *Smoluchowski M.* Contribution a la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs // *Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie.* — 1903.
26. *Billitzer J.* Elektrische Doppelschicht und absolute Potential. Kontaktelektrische Studien I. // *Annalen der Physik.* — 1903. — Vol. 11. — Pp. 902–936.
27. *Billitzer J.* Über die Elektrizitätserregung durch die Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten. Kontaktelektrische Studien II // *Annalen der Physik.* — Vol. 11. — Pp. 937–956.

28. *Helmholtz H.* Studien über electrische Grenzschichten // *Annalen der Physik und Chemie.* — 1879. — Vol. 243, no. 7. — Pp. 337–382.
29. *M. Z. Bazant T. M. Squires.* Induced-charge electrokinetic phenomena // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* — 2010. — jun. — Vol. 15, no. 3. — Pp. 203–213.
30. *A.G. Van Der Put B.H Bijsterbosch.* Electrical conductivity of dilute and concentrated aqueous dispersions of monodisperse polystyrene particles. Influence of surface conductance and double-layer polarization // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1980. — jun. — Vol. 75, no. 2. — Pp. 512–524.
31. *Lyklema J.* Fundamentals of Interface and Colloid Science. — Academic Press, 2000. — P. 751.
32. *P. H. Wiersema A. L. Loeb J. Th. G. Overbeek.* Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1966. — jul. — Vol. 22, no. 1. — Pp. 78–99.
33. *R. W. O'Brien L. R. White.* Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2.* — 1978. — Vol. 74. — P. 1607.
34. *Yariv E.* An asymptotic derivation of the thin-Debye-layer limit for electrokinetic phenomena // *Chemical Engineering Communications.* — 2009. — oct. — Vol. 197, no. 1. — Pp. 3–17.
35. *M. A. Hamed E. Yariv.* Induced-charge electrokinetic flows about polarizable nano-particles: the thick-Debye-layer limit // *Journal of Fluid Mechanics.* — 2009. — may. — Vol. 627. — P. 341.
36. *E. Yariv A. M. J. Davis.* Electro-osmotic flows over highly polarizable dielectric surfaces // *Physics of Fluids.* — 2010. — may. — Vol. 22, no. 5. — P. 052006.
37. *G. Yossifon I. Frankel T. Miloh.* Symmetry breaking in induced-charge electro-osmosis over polarizable spheroids // *Physics of Fluids.* — 2007. — jun. — Vol. 19, no. 6. — P. 068105.

38. *O. Schnitzer E. Yariv*. Dielectric-solid polarization at strong fields: Breakdown of Smoluchowski's electrophoresis formula // *Physics of Fluids*. — 2012. — aug. — Vol. 24, no. 8. — P. 082005.
39. *O. Schnitzer E. Yariv*. Macroscale description of electrokinetic flows at large zeta potentials: Nonlinear surface conduction // *Physical Review E*. — 2012. — aug. — Vol. 86, no. 2.
40. *O. Schnitzer R. Zeyde I. Yavneh E. Yariv*. Weakly nonlinear electrophoresis of a highly charged colloidal particle // *Physics of Fluids*. — 2013. — may. — Vol. 25, no. 5. — P. 052004.
41. *I. Rubinstein L. Shtilman*. Voltage against current curves of cation exchange membranes // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. — 1979. — Vol. 75. — P. 231.
42. *Gamayunov N.I., Murtsoukin V.A., Dukhin A.S.* Pair interaction of particles in electric field. 1. Features of hydrodynamic interaction of polarized particles // *Colloid J. USSR (Engl. Transl.)*. — 1986. — Vol. 48, no. 2. — Pp. 197–203.
43. *N. I. Gamayunov G. I. Mantrov V. A. Murtsoukin*. Study of flows induced in the vicinity of conducting particles by an external electric field // *Colloid J. USSR (Engl. Transl.)*. — 1992. — Vol. 54. — Pp. 20–23.
44. *Murtsoukin V. A.* Nonlinear flows near polarized disperse particles // *Colloid Journal*. — 1996. — Vol. 58. — Pp. 341–349.
45. *V. A. Murtsoukin G. I. Mantrov*. Steady flows in the neighborhood of a drop of mercury with the application of a variable external electric field // *Colloid Journal*. — 1991. — Vol. 53. — Pp. 240–244.
46. *Barinova N. O., Mishchuk N. A., Nesmeyanova T. A.* Electroosmosis at spherical and cylindrical metal surfaces // *Colloid Journal*. — 2008. — nov. — Vol. 70, no. 6. — Pp. 695–702.
47. *Dukhin S.S.* Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 1991. — mar. — Vol. 35. — Pp. 173–196.

48. *Mishchuk N.A., Takhistov P.V.* Electroosmosis of the second kind // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 1995. — feb. — Vol. 95, no. 2-3. — Pp. 119–131.
49. *Mishchuk N. A., Barinova N. O.* Theoretical and experimental study of non-linear electrophoresis // *Colloid Journal*. — 2011. — feb. — Vol. 73, no. 1. — Pp. 88–96.
50. *Barany S.* Electrophoresis in strong electric fields // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2009. — mar. — Vol. 147-148. — Pp. 36–43.
51. *I. Rubinstein B. Zaltzman.* Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // *Physical Review E*. — 2000. — aug. — Vol. 62, no. 2. — Pp. 2238–2251.
52. *B. Zaltzman I. Rubinstein.* Electro-osmotic slip and electroconvective instability // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2007. — may. — Vol. 579. — Pp. 173–226.
53. *Demekhin E. A., Shelistov V. S., Polyanskikh S. V.* Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability // *Physical Review E*. — 2011. — sep. — Vol. 84, no. 3.
54. *Demekhin E. A., Nikitin N. V., Shelistov V. S.* Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion // *Physics of Fluids*. — 2013. — dec. — Vol. 25, no. 12. — P. 122001.
55. *Demekhin E. A., Nikitin N. V., Shelistov V. S.* Three-dimensional coherent structures of electrokinetic instability // *Physical Review E*. — 2014. — jul. — Vol. 90, no. 1.
56. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / Van Sang Pham, Zirui Li, Kian Meng Lim et al. // *Physical Review E*. — 2012. — oct. — Vol. 86, no. 4.
57. *Druzgalski C. L., Andersen M. B., Mani A.* Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface // *Physics of Fluids*. — 2013. — nov. — Vol. 25, no. 11. — P. 110804.
58. *Probstein Ronald F.* Physicochemical Hydrodynamics. — John Wiley & Sons, Inc., 1994. — jul.

59. *В.И. Заболоцкий В.В. Никоненко.* Перенос ионов в мембранах. — 1996. — Р. 392.
60. *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. — "Наука 1974. — Р. 712.
61. *Седов Л. И.* Механика сплошных сред. Том 2. — 1970.
62. *Седов Л. И.* Механика сплошной среды. Том 1. — 1970. — Р. 492.
63. *Dyke M. Van.* Perturbation Methods in Fluid Mechanics. — 1964. — Р. 271.
64. *А.Х.Найфэ.* Методы возмущений. — 1976. — Р. 456.
65. *Happel John, Brenner Howard.* Low Reynolds number hydrodynamics. — Springer Netherlands, 1981.
66. *Leal Gary.* Laminar Flow and Convective Transport Processes. — Elsevier, 1992.
67. *Levich V.G.* Physicochemical hydrodynamics. — Prentice Hall, 1962. — Р. 700.
68. *Felici N.J.* Recent advances in the analysis of D.C. ionized electric fields - Part I // *Direct Current.* — Pp. 252–260.
69. *Felici N.J.* Recent advances in the analysis of D.C. ionized electric field - Part II // *Direct Current.* — 1963. — Pp. 278–287.
70. *Уртенев М.Х.* Краевые задачи для систем уравнений Нернста-Планка-Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ). — Кубанский гос. университет, 1998. — Р. 126.
71. *Уртенев М.Х.* Краевые задачи для систем уравнений Нернста-Планка-Пуассона (асимптотические разложения и смежные вопросы). — Кубанский гос. университет, 1999. — Р. 123.
72. *В. А. Бабешко В. И. Заболоцкий Е. В. Кириллова М. Х. Уртенев.* Декомпозиция систем уравнений Нернста-Планка-Пуассона // *Доклады РАН.* — 1995. — Vol. 344, no. 3. — Pp. 485–487.
73. *Arnold V. I.* Geometrical Methods in the Theory of Ordinary Differential Equations. — Springer New York, 1988.

74. *C. С. Духин Н. А. Мищук.* Исчезновение феномена предельного тока в случае гранулы ионита // *Коллоидный журнал.* — 1989. — Vol. 51, no. 4. — P. 659.
75. *Ben Yuxing, Demekhin Eugene A, Chang Hsueh-Chia.* Nonlinear electrokinetics and “superfast” electrophoresis // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 2004. — aug. — Vol. 276, no. 2. — Pp. 483–497.
76. *Barany Sandor, Mishchuk Natalie A., Prieve Dennis C.* Superfast Electrophoresis of Conducting Dispersed Particles // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1998. — nov. — Vol. 207, no. 2. — Pp. 240–250.
77. *Chang Hsueh-Chia, Yossifon Gilad, Demekhin Evgeny A.* Nanoscale Electrokinetics and Microvortices: How Microhydrodynamics Affects Nanofluidic Ion Flux // *Annual Review of Fluid Mechanics.* — 2012. — jan. — Vol. 44, no. 1. — Pp. 401–426.
78. *Shelistov V. S., Demekhin E. A., Ganchenko G. S.* Self-similar solution to the problem of electrokinetic instability in semipermeable membranes // *Moscow University Mechanics Bulletin.* — 2014. — sep. — Vol. 69, no. 5. — Pp. 119–122.
79. *Chang H.-C., Demekhin E. A., Shelistov V. S.* Competition between Dukhin’s and Rubinstein’s electrokinetic modes // *Physical Review E.* — 2012. — oct. — Vol. 86, no. 4.
80. *Bazant Martin Z.* Induced-Charge Electrokinetic Phenomena // *Electrokinetics and Electrohydrodynamics in Microsystems.* — Springer Vienna, 2011. — Pp. 221–297.
81. *Glendinning Paul.* Stability, Instability and Chaos. — Cambridge University Press, 1994. — URL: https://www.ebook.de/de/product/4285177/paul_glendinning_stability_instability_and_chaos.html.
82. *Feigenbaum Mitchell J.* Universal behavior in nonlinear systems // *Physica D: Nonlinear Phenomena.* — 1983. — may. — Vol. 7, no. 1-3. — Pp. 16–39.
83. Superfast electrophoresis of ion-exchanger particles / Alexander A. Baran, Yana A. Babich, Andrey A. Tarovsky, Natalia A. Mischuk // *Colloids and Surfaces.* — 1992. — nov. — Vol. 68, no. 3. — Pp. 141–151.

84. *N. A. Mishchuk S. S. Dukhin*. Electrokinetic phenomena of the second kind // *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*. — 1992.
85. *Mishchuk Nataliya A., Dukhin Stanislav S.* Electrokinetic Phenomena of the Second Kind // *Interfacial electrokinetics and electrophoresis*. — 2002. — no. 10. — Pp. 241–275.
86. *Nikitin Nikolay*. Third-order-accurate semi-implicit Runge–Kutta scheme for incompressible Navier–Stokes equations // *International Journal for Numerical Methods in Fluids*. — 2006. — Vol. 51, no. 2. — Pp. 221–233.
87. *Nikitin Nikolay*. Finite-difference method for incompressible Navier–Stokes equations in arbitrary orthogonal curvilinear coordinates // *Journal of Computational Physics*. — 2006. — sep. — Vol. 217, no. 2. — Pp. 759–781.
88. *Nikitin N.* On the rate of spatial predictability in near-wall turbulence // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2008. — oct. — Vol. 614. — P. 495.
89. *Nikitin N. V.* Statistical characteristics of wall turbulence // *Fluid Dynamics*. — 1996. — may. — Vol. 31, no. 3. — Pp. 361–370.
90. *Nikitin N. V.* A spectral finite-difference method of calculating turbulent flows of an incompressible fluid in pipes and channels // *Computational Mathematics and Mathematical Physics*. — 1994. — Vol. 34, no. 6. — Pp. 785–798.

Список рисунков

1.1	Три типа частиц в растворе электролита под действием внешнего электрического поля.	16
1.2	Схема задачи в системе координат неподвижной частицы.	26
2.1	Структура двойного электрического слоя.	30
2.2	Геометрия проекций нормальных и тангенциальных векторов к поверхности частицы $r = 1$	42
3.1	Структура неравновесного ДЭС около катиноселективной частицы в сильном электрическом поле.	44
3.2	Схема расположения тонких слоев около поверхности частицы. I , II и III соответствуют тонким пограничным слоям, вложенным друг в друга: ДЭС, области пространственного заряда, диффузионному слою соответственно. IV соответствует электронейтральной внешней области электролита, где $K = 2$. Точки 1 и $1'$ разделяют области входящего и выходящего потока ионов. Вставка А: типичная структура области входящего потока. Вставка В: типичная структура области выходящего потока.	46
3.3	Схематичные диаграммы бифуркации. (а) Решение уравнения (3.12) имеет неидеальную бифуркацию типа вилки, которая структурно неустойчива [73] (б) В решении уравнения (3.11) для малых, но конечных значений ν , этот тип бифуркации разрушается. Сплошная линия соответствует решению, которое имеет физический смысл.	50
4.1	(а) Распределение пространственного заряда, $\rho(r, \theta) = c^+ - c^-$, для слабого электрического поля, $E_\infty = 0.05$, $p = 3$. (б) Сечение $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия), $1 -$ аналитическое решение, полученное в соответствии с разложением (2.1).	64

- 4.2 (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta) = c^+ + c^-$, для слабого электрического поля, $E_\infty = 0.05$, $p = 3$. (б) Сечение $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия), 1 – аналитическое решение (2.72). Поведение внутри ДЭС показано на вставках. 64
- 4.3 (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta) = c^+ + c^-$, для умеренной напряженности электрического поля $E_\infty = 3$, $p = 3$. (б) Сечение $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия). Поведение внутри ДЭС показано на вставках. 65
- 4.4 (а) Распределение пространственного заряда, $\rho(r, \theta)$, для умеренной напряженности электрического поля, $E_\infty = 3$, $p = 3$. (б) Сечение $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ (сплошная линия) и $\theta = 180^\circ$ (пунктирная линия). 66
- 4.5 Электрофоретическая мобильность от напряженности электрического поля E_∞ для разных значений p 68
- 4.6 Зависимость скорости частицы от концентрации p катионов на ее поверхности для $E_\infty = 5$ 68
- 4.7 (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta)$, для умеренной напряженности электрического поля, $E_\infty = 5$. Пунктирная линия соответствует границе диффузионного слоя. (б) Сечение $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$. Поведение внутри ДЭС, обедненная и обедненная области электролита показаны на вставках. 69
- 4.8 (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta)$, для $E_\infty = 10$. Пунктирная линия соответствует границе диффузионного слоя. Значения по оси y были обрезаны от настоящей максимальной величины до $K = 5$, чтобы достигнуть сопоставления с диффузионным слоем. (б) Сечение функции $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$. Поведение внутри ДЭС, области обедненного и обогащенного электролита показаны на вставках. 70
- 4.9 (а) Электрическая проводимость, $K(r, \theta)$, для $E_\infty = 20$. Пунктирная линия соответствует границе диффузионного слоя. Значения по оси y были обрезаны от настоящей максимальной величины до $K = 5$, чтобы достигнуть сопоставления с диффузионным слоем. (б) Сечение функции $K(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$. Поведение внутри ДЭС, области обедненного и обогащенного электролита показаны на вставках. 71

- 4.10 (а) Плотность заряда, $\rho(r, \theta)$, для умеренного внешнего электрического поля $E_\infty = 5$. (б) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ около поверхности частицы. 72
- 4.11 (а) Плотность заряда, $\rho(r, \theta)$, для $E_\infty = 10$. (б) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ около поверхности частицы. 72
- 4.12 (а) Плотность заряда, $\rho(r, \theta)$, для $E_\infty = 20$. (б) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 0^\circ$ и $\theta = 180^\circ$ около поверхности частицы. 73
- 4.13 Теоретическое распределение функции тока для: (а) $E_\infty = 5$, (б) $E_\infty = 10$, (в) $E_\infty = 20$. (г) Картина электрокинетического течения из [74] около катиноселективной частицы радиусом 1 мм при $\tilde{E}_\infty = 100$ В/см, что соответствует безразмерной напряженности электрического поля $E_\infty = 200$ и числу Дебая $\nu \approx 8.68 \cdot 10^{-5}$ 74
- 4.14 (а) Распределение плотности заряда, $\rho = c^+ - c^-$, и (б) электрическая проводимость, $K = c^+ + c^-$, $E_\infty = 30$. *I* и *II* – области стоячей и бегущей волн, соответственно. Стрелки показывают направление их распространения. 76
- 4.15 (а) Увеличение области *I* рис. 4.14(а). (б) Шипы на поверхности плоской мембраны [54; 77]. Нормальная к мембране координата сильно сжата относительно направления вдоль мембраны. 76
- 4.16 (а) Сечение функции $\rho(r)$ при $\theta = 180^\circ$ в разные моменты времени. (б) Сечение функции $K(r)$ при $\theta = 180^\circ$ в разные моменты времени. Волна отскакивает обратно от границы диффузионного слоя, определяемого δ 77
- 4.17 Распределение функции тока для неустойчивого режима, $E_\infty = 30$. *I* соответствует микровихрям Рубинштейна-Зальцмана, *II* соответствует вихрям Духина-Мищук. Стрелами показано направление распространения микровихрей Рубинштейна-Зальцмана. 78
- 4.18 Электрический ток, нормализованный к максимальному значению вдоль поверхности частицы, $0 < \theta < 180^\circ$, для различных напряженностей внешнего электрического поля, E_∞ . Вставка: изменение потока ионов во времени для неустойчивого режима, который показывает бегущую волну. В этой вставке, все последующие кривые представлены для $t_0 + n\Delta t$, $n = 1, 2, 3$ 79
- 4.19 Электрофоретическая скорость U_∞ в разные моменты времени для различных напряженностей E_∞ электрического поля. 80

- 4.20 Угол отрыва диффузионного пограничного слоя, θ_0 от χ при $\varkappa = 0,26$. Сплошная линия соответствует полуаналитическому решению, треугольные маркеры соответствуют численному решению. 81
- 4.21 Нормализованное падение электрического потенциала F в области $0 < y < y_m$ как функция универсальной переменной χ при $\theta = 180^\circ$, $F = F_m$, при $\varkappa = 0,26$. Сплошная линия соответствует полуаналитическому решению, треугольные маркеры соответствуют численному решению. Вставка: F вдоль поверхности частицы при $\chi = 1$ 82
- 4.22 Толщина Y_m зоны пространственного заряда в различных точках около поверхности частицы. Сплошная линия соответствует полуаналитическому решению, а треугольные маркеры, соединенные пунктирной линией – численному решению. 83
- 4.23 Поток ионов J на поверхности частицы от угла θ для различных значений χ . Пунктирная линия соответствует результатам прямого численного моделирования, сплошная линия – аналитическому решению. 84
- 4.24 Электрофоретическая скорость в соответствии с различными теоретическими подходами как функция переменной χ . Кривые 1 и 2 – предсказания проведенного полуаналитического анализа: 1 соответствует $\varkappa = 0,1$, и 2 соответствует $\varkappa = 1$. Кривая 3 соответствует численному моделированию для $\varkappa = 0,26$ и $\nu = 0,002$; пунктирная линия соответствует формуле Духина (4.3). 85
- 4.25 Зависимость скорости частицы от концентрации катионов на ее поверхности - p (а) для $E_\infty = 0,05$ и (б) для $E_\infty = 0,8$ 86
- 4.26 Сравнение теоретической скорости частицы (а) и ее мобильности (б) с экспериментами. Сплошная линия соответствует численному решению, пунктирная линия – аналитическому решению (2.97). Экспериментальные данные из [49] отмечены круглыми маркерами; треугольными маркерами отмечены данные из [50]. 87
- 4.27 Скорость скольжения, нормализованная к E_∞ , вдоль поверхности частицы (треугольники соответствуют аналитическому решению). 88

- 4.28 Сплошная линия соответствует результатам прямого численного моделирования, треугольные маркеры соответствуют экспериментам [48]. Безразмерный параметр χ равен: (а) $\chi = 0,035$, (б) $\chi = 0,088$, и (в) $\chi = 0,151$. Здесь угол отсчитывается в обратном направлении, чтобы соответствовать экспериментам. 89
- 4.29 Экспериментальная безразмерная скорость u_∞ как функция от E_∞ . I, II и III – области электрофореза первого рода, переходного региона и электрофореза второго рода соответственно. Линии 1, 2 и 3 обозначают $u_\infty \sim const_1 E_\infty$, $u_\infty \sim const_2 E_\infty^{4/3}$ и $u_\infty \sim const_2 E_\infty^2$, соответственно. 90
- 4.30 Сравнение теоретической и экспериментальной скорости электрофореза в универсальной переменной, U_∞ от χ . Маркеры для экспериментальных точек даны в таблице 3. Сплошная линия соответствует результатам прямого численного моделирования при $\nu = 0.002$, а пунктирная линия – полуаналитическому анализу. Вставка А: поведение u_∞ для маленьких значений E_∞ , сплошная линия соответствует прямому численному моделированию, а пунктирная – аналитическому решению. Вставка В: поведение u_∞ для больших значений E_∞ 91

Список таблиц

1	Физические свойства электролита для хлорида натрия, $NaCl$	24
2	Значение параметра χ для типичных значений остальных параметров задачи.	58
3	Экспериментальный данные из различных работ	90

Приложение А

Численный алгоритм

Решение системы ищется на неравномерной смещенной сетке с помощью метода конечных разностей. Значения скалярных величин — электростатического потенциала Φ , концентраций ионов c^\pm и давления P — берутся в центрах ячеек сетки, а векторных — компонент скорости U и V — в серединах их боковых граней. Для вычисления производных используются двухточечные разностные схемы второго порядка со смещением. Численный метод основан на работах [86–90].

А.1 Сетка

Приведем пример программного кода, задающего сетку. Рассмотрим сетку из \mathbf{Im} ячеек вдоль переменной $r = 1 \div R_{\max}$ и \mathbf{Jm} ячеек вдоль $\theta = 0 \div \pi$. Узлы ячеек пронумерованы от $\mathbf{i} = 0$ до \mathbf{Im} и от $\mathbf{j} = 0$ до \mathbf{Jm} соответственно; далее будем для простоты называть их «целыми». Центры ячеек соответствуют «полуцелым» узлам, которые в коде пронумерованы от 1 до \mathbf{Im} и \mathbf{Jm} соответственно.

Растяжение сетки задается соответственно функциями ξ и ζ так, что «целые» узлы определяются соотношениями $r_i = \mathbf{rn}(\mathbf{i}) = \xi\left(\frac{\mathbf{i}}{\mathbf{Im}}\right)$ и $\theta_j = \mathbf{tn}(\mathbf{j}) = \zeta\left(\frac{\mathbf{j}}{\mathbf{Jm}}\right)$. Соответственно, $\xi(0) = 1$, $\xi(1) = R_{\max}$, $\zeta(0) = 0$, $\zeta(1) = \pi$. Для «полуцелых» узлов соотношения принимают вид $r_{i-1/2} = \mathbf{rm}(\mathbf{i}) = \xi\left(\frac{\mathbf{i}-1/2}{\mathbf{Im}}\right)$ и $\theta_{j-1/2} = \mathbf{tm}(\mathbf{j}) = \zeta\left(\frac{\mathbf{j}-1/2}{\mathbf{Jm}}\right)$.

Индексы i и j фактически задают равномерную сетку по новым переменным x и z : $r = \xi(x)$ и $\theta = \zeta(z)$. Численное дифференцирование скалярных функций осуществляется следующим образом:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\partial c}{\partial x} \bigg/ \frac{d\xi}{dx} = (c(\mathbf{i} + 1, \mathbf{j}) - c(\mathbf{i}, \mathbf{j})) / \mathbf{Im} \bigg/ \frac{d\xi}{dx} + \overline{0} \left(\frac{1}{\mathbf{Im}^2} \right),$$

где индексы \mathbf{i} и \mathbf{j} соответствуют «полуцелым» узлам, а значение самой производной определяется в «целом» узле с индексом \mathbf{i} . Индексация массивов здесь

и далее задается круглыми скобками. Величина $\text{Im} \frac{d\xi}{dx}$, взятая в том же «целом» узле \mathbf{i} , предвычисляется и сохраняется в элементе массива $\text{rm1}(\mathbf{i})$. Для дифференцирования по θ создается аналогичный массив tn1 . Для векторных функций разностная схема немного меняется:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = (\mathbf{v}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) - \mathbf{v}(\mathbf{i} - 1, \mathbf{j})) / \text{rm1}(\mathbf{i}) + \bar{O} \left(\frac{1}{\text{Im}^2} \right),$$

где индекс \mathbf{i} для массива \mathbf{v} теперь соответствует «целому» узлу, а для массива rm1 — полуцелому. Для θ аналогичным образом создается массив tm1 .

В заключение отметим, что для смещения самих функций на другую сетку применяется линейная интерполяция. Так, значения концентраций в «целом» узле \mathbf{i} определяется как $(\mathbf{c}(\mathbf{i} + 1, \mathbf{j}) + \mathbf{c}(\mathbf{i}, \mathbf{j})) / 2$, причем это приближение также имеет второй порядок аппроксимации.

Приближенное решение системы ищется на неравномерной смещенной сетке с помощью метода конечных разностей.

Для получения разностной схемы значения сеточных неизвестных компонент скорости u и v рассматриваются на соответствующих гранях, а электростатического потенциала Φ и концентраций c^+ и c^- — в их центрах.

Для примера, первая производная функции, заданной в узлах:

$$f'(\mathbf{i}) = \frac{1}{\text{rm1}(\mathbf{i})} \frac{\mathbf{f}(\mathbf{i}) - \mathbf{f}(\mathbf{i} - 1)}{h_r}$$

Первая производная функции, заданной в полуцелых узлах:

$$g'(\mathbf{i}) = \frac{1}{\text{rm1}(\mathbf{i})} \frac{\mathbf{g}(\mathbf{i} + 1) - \mathbf{g}(\mathbf{i})}{h_r}$$

A.2 Решение уравнения Пуассона

Уравнение Пуассона в сферических координатах имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) = \frac{r^2}{\nu^2} (c^- - c^+) \quad (\text{A.1})$$

В данном уравнении первый член зависит только от переменной r , а второй — только от угла θ , поэтому можно записать:

$$a_i \Phi_{i-1, j} + b_i \Phi_{i, j} + c_i \Phi_{i+1, j} + d_j \Phi_{i, j-1} + e_j \Phi_{i, j} + f_j \Phi_{i, j+1} = g_{i, j} \quad (\text{A.2})$$

где $\Phi_{i,j} = \Phi(r_i, \theta_j)$

a_i, b_i, c_i – коэффициенты, зависящие от r ,

d_j, e_j, f_j – коэффициенты, зависящие от θ .

Определим эти коэффициенты. Функция Φ определена в полуцелых узлах как по r , так и по θ . Производные по r :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{\text{phi}(i+1,j) - \text{phi}(i,j)}{\text{rn1}(i)}, \quad \text{rn1}(i) = \text{rn1}(i) \cdot h_r \quad (\text{A.3})$$

$$r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \text{rn}^2(i) \frac{\text{phi}(i+1,j) - \text{phi}(i,j)}{\text{rn1}(i)} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) = \frac{1}{\text{rm1}(i)}.$$

$$\cdot \left[\text{rn}^2(i) \frac{\text{phi}(i+1,j) - \text{phi}(i,j)}{\text{rn1}(i)} - \text{rn}^2(i-1) \frac{\text{phi}(i,j) - \text{phi}(i-1,j)}{\text{rn1}(i-1)} \right] \quad (\text{A.5})$$

Сгруппируем коэффициенты при каждом phi

$$\text{phi}(i-1,j) : \quad \frac{\text{rn}^2(i-1)}{\text{rm1}(i) \text{rn1}(i-1)} = a_i \quad (\text{A.6})$$

$$\text{phi}(i,j) : \quad -\frac{\text{rn}^2(i)}{\text{rm1}(i) \text{rn1}(i)} - \frac{\text{rn}^2(i-1)}{\text{rm1}(i) \text{rn1}(i-1)} = b_i \quad (\text{A.7})$$

$$\text{phi}(i+1,j) : \quad \frac{\text{rn}^2(i)}{\text{rm1}(i) \text{rn1}(i)} = c_i \quad (\text{A.8})$$

Итого для уравнения Пуассона матрица оператора по переменной r имеет вид:

$$\begin{matrix} \text{вид: } \Phi_0 & \Phi_1 & \Phi_2 & \Phi_3 & \dots & \dots & \Phi_{Im-1} & \Phi_{Im} & \Phi_{Im+1} \\ & \left(\begin{array}{cccccccc} b_1 & c_1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & a_{Im-1} & b_{Im-1} & c_{Im-1} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & a_{Im} & b_{Im} & \dots \end{array} \right) & c_{Im} \end{matrix}$$

Φ_0 и Φ_{Im+1} определяются из граничных условий.

Функция Φ определена в полуцелых узлах, но для граничных условий она должна быть определена в целых узлах. Функции косинуса и синуса в целых и полуцелых узлах по углу обозначаются следующим образом:

$$\text{stn}(j) = \sin(\text{tn}(j))$$

$$\text{stm}(j) = \sin(\text{tm}(j))$$

$$\text{ctn}(j) = \cos(\text{tn}(j))$$

$$\text{ctm}(j) = \cos(\text{tm}(j))$$

При $r = 1 : \Phi = 0$

$$\frac{\text{phi}(1,j) + \text{phi}(0,j)}{2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{phi}(0,j) = -\text{phi}(1,j) \quad (\text{A.9})$$

При $r \rightarrow \infty : \Phi = -E_\infty r \cos \theta$

$$\frac{\text{phi}(\text{Im},j) + \text{phi}(\text{Im} + 1,j)}{2} = -E_\infty \text{rn}(\text{Im}) \cdot \text{ctm}(j) \quad (\text{A.10})$$

$$\text{phi}(\text{Im} + 1,j) = -\text{phi}(\text{Im},j) - 2E_\infty \text{rn}(\text{Im}) \cdot \text{ctm}(j)$$

Необходимо скорректировать значения коэффициентов b_1 и b_{Im} .

$$i = 1 : \quad a(1) \text{phi}(0,j) + b(1) \text{phi}(1,j) + c(1) \text{phi}(2,j) = R(1) \quad (\text{A.11})$$

где R – правая часть уравнения. Из граничных условий следует:

$$\text{phi}(0,j) = -\text{phi}(1,j) \quad (\text{A.12})$$

$$-a(1) \text{phi}(1,j) + b(1) \text{phi}(1,j) + c(1) \text{phi}(2,j) = R(1) \quad (\text{A.13})$$

$$b(1) \rightarrow b(1) - a(1)$$

В последнем узле при $i = \text{Im}$ имеем:

$$a(\text{Im}) \text{phi}(\text{Im} - 1,j) + b(\text{Im}) \text{phi}(\text{Im},j) + c(\text{Im}) \text{phi}(\text{Im} + 1,j) = R(\text{Im}) \quad (\text{A.14})$$

$$a(\text{Im}) \text{phi}(\text{Im} - 1,j) + b(\text{Im}) \text{phi}(\text{Im},j) + c(\text{Im})(-\text{phi}(\text{Im},j) - 2E_\infty \text{rn}(\text{Im}) \cdot \text{ctm}(j)) = R(\text{Im}) \quad (\text{A.15})$$

$$a(\text{Im}) \text{phi}(\text{Im} - 1,j) + (b(\text{Im}) - c(\text{Im})) \text{phi}(\text{Im},j) = R(\text{Im}) + 2E_\infty \text{rn}(\text{Im}) \cdot \text{ctm}(j) \quad (\text{A.16})$$

$$b(\text{Im}) \rightarrow b(\text{Im}) - c(\text{Im})$$

$$R(\text{Im}) \rightarrow R(\text{Im}) + 2E_\infty \text{rn}(\text{Im}) \cdot \text{ctm}(j)$$

Перейдем к дискретизации второго члена в уравнении Пуассона.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \frac{\text{phi}(i,j+1) - \text{phi}(i,j)}{\text{tn1}(j)} \quad (\text{A.17})$$

$$\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \text{stn}(j) \frac{\text{phi}(i, j+1) - \text{phi}(i, j)}{\text{tn1}(j)} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\text{tm1}(j)}.$$

$$\cdot \left[\text{stn}(j) \frac{\text{phi}(i, j+1) - \text{phi}(i, j)}{\text{tn1}(j)} - \text{stn}(j-1) \frac{\text{phi}(i, j) - \text{phi}(i, j-1)}{\text{tn1}(j-1)} \right] \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\text{stm}(j) \text{tm1}(j)}.$$

$$\cdot \left[\text{stn}(j) \frac{\text{phi}(i, j+1) - \text{phi}(i, j)}{\text{tn1}(j)} - \text{stn}(j-1) \frac{\text{phi}(i, j) - \text{phi}(i, j-1)}{\text{tn1}(j-1)} \right] \quad (\text{A.20})$$

$$\text{phi}(i, j-1) : \frac{\text{stn}(j-1)}{\text{stm}(j) \text{tm1}(j) \text{tn1}(j-1)} = d_j \quad (\text{A.21})$$

$$\text{phi}(i, j) : -\frac{\text{stn}(j-1)}{\text{stm}(j) \text{tm1}(j) \text{tn1}(j-1)} - \frac{\text{stn}(j)}{\text{stm}(j) \text{tm1}(j) \text{tn1}(j)} = e_j \quad (\text{A.22})$$

$$\text{phi}(i, j+1) : \frac{\text{stn}(j)}{\text{stm}(j) \text{tm1}(j) \text{tn1}(j)} = f_j \quad (\text{A.23})$$

Независимость коэффициентов a_i , b_i , c_i от угла θ нарушается в последнем слое узлов при $i = \text{Im}$ из-за граничного условия $\Phi = -E_\infty r \cos \theta$. Чтобы обойти эту проблему, введем замену переменной

$$\tilde{\Phi} = \frac{\Phi}{\cos \theta}, \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial r} \right|_{R_{max}} = -E_\infty r \quad (\text{A.24})$$

и будем решать уравнение относительно новой переменной $\tilde{\Phi}$. Обе части уравнения домножим на $\frac{1}{\cos \theta}$, получим:

$$\frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial(\tilde{\Phi} \cos \theta)}{\partial r} \right) + \frac{1}{\cos \theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial(\tilde{\Phi} \cos \theta)}{\partial \theta} \right) = \frac{r^2}{\nu^2 \cos \theta} (c^- - c^+) \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial r} \right) + \frac{1}{\cos \theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial(\tilde{\Phi} \cos \theta)}{\partial \theta} \right) = \frac{r^2}{\nu^2 \cos \theta} (c^- - c^+) \quad (\text{A.26})$$

с граничными условиями:

$$\tilde{\Phi} \Big|_{r=1} = 0, \quad \left. \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial r} \right|_{R_{max}} = -E_\infty r \quad (\text{A.27})$$

Это уравнение решается с помощью спектрального разложения (по собственным векторам и собственным значениям). Введем обозначения:

$$T_r = \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (\text{A.28})$$

$$T_\theta = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) \quad (\text{A.29})$$

тогда

$$(T_r + T_\theta)[\Phi] = R \quad (\text{A.30})$$

где R – правая часть уравнения Пуассона.

Приведем разностный аналог одного из этих операторов к диагональному виду. Для этого используем спектральное разложение оператора T_θ :

$$T_\theta = X_\Phi \Lambda_\Phi X_\Phi^{-1} \quad (\text{A.31})$$

где Λ_Φ – диагональная матрица, элементами которой являются собственные значения оператора T_θ . Они должны быть действительными числами. Векторы-столбцы матрицы X_Φ – собственные векторы оператора T_θ .

$$T_r[\Phi] + T_\theta[\Phi] = R \quad (\text{A.32})$$

$$T_r[\Phi] + X_\Phi \Lambda_\Phi X_\Phi^{-1}[\Phi] = R \quad | \cdot X_\Phi^{-1} \quad (\text{A.33})$$

$$T_r[X_\Phi^{-1}\Phi] + \Lambda_\Phi[X_\Phi^{-1}\Phi] = X_\Phi^{-1}R \quad (\text{A.34})$$

$$(T_r + \Lambda_\Phi)[X_\Phi^{-1}\Phi] = X_\Phi^{-1}R \quad (\text{A.35})$$

Уравнение решается относительно $X_\Phi^{-1}\Phi$ и затем полученное решение умножается на X_Φ .

Рассмотрим матрицу оператора в уравнении (A.35). Коэффициенты a_i и c_i остаются без изменений, а b_i должны быть исправлены следующим образом: $b_i = b_i + \lambda$ во внешнем цикле по j и внутреннем цикле по i .

В данном случае коэффициенты d_j, e_j, f_j не используются в процессе решения уравнения, они нужны только для определения оператора T_θ и его собственных значений и собственных векторов. В конечном итоге получается трёхдиагональная матрица, система решается методом прогонки для каждого столбца свободных членов из матрицы правой части.

А.3 Решение уравнения Стокса

Уравнение Стокса имеет вид:

$$-\nabla P + \nabla^2 \mathbf{U} = \frac{\varkappa}{\nu^2} (c^+ - c^-) \nabla \Phi$$

Используем свойство ротора

$$\mathit{curl} \mathit{curl} \mathbf{U} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{U}) - \nabla^2 \mathbf{U}$$

$$\nabla^2 U = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{U}) - \mathit{curl} \mathit{curl} \mathbf{U}$$

Обозначим $\boldsymbol{\omega} = \mathit{curl} \mathbf{U}$. Из уравнения неразрывности $\nabla \cdot \mathbf{U} = 0$.

$$-\nabla P - \mathit{curl} U = \frac{\varkappa}{\nu^2} (c^+ - c^-) \nabla \Phi$$

В общем случае ротор $\mathbf{U} = (U, V, W)$, $\nabla \cdot \mathbf{U}$ и ∇P в произвольной системе ортогональных криволинейных координат определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega} &= \mathit{curl} \mathbf{U} = \\ &= \left(\frac{h_1}{h} \left[\frac{\partial(h_3 u_3)}{\partial x_2} - \frac{\partial(h_2 u_2)}{\partial x_3} \right]; \frac{h_2}{h} \left[\frac{\partial(h_1 u_1)}{\partial x_3} - \frac{\partial(h_3 u_3)}{\partial x_1} \right]; \frac{h_3}{h} \left[\frac{\partial(h_2 u_2)}{\partial x_1} - \frac{\partial(h_1 u_1)}{\partial x_2} \right] \right) \\ \nabla \cdot U &= \frac{1}{h} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{h u_1}{h_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{h u_2}{h_2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{h u_3}{h_3} \right) \right] \\ \nabla P &= \left(\frac{1}{h_1} \frac{\partial P}{\partial x_1}; \frac{1}{h_2} \frac{\partial P}{\partial x_2}; \frac{1}{h_3} \frac{\partial P}{\partial x_3} \right) \end{aligned}$$

где $h = h_1 \cdot h_2 \cdot h_3$;

h_1, h_2, h_3 – коэффициенты Ламе. Для сферической системы координат обозначим $h_1 = h_r, h_2 = h_\theta, h_3 = h_\varphi$; $x_1 = r, x_2 = \theta, x_3 = \varphi$; $u_1 = U, u_2 = V, u_3 = W$.

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\omega} &= \mathit{curl} \mathbf{U} = \\ &= \left(\frac{h_r}{h} \left[\frac{\partial(h_\varphi W)}{\partial \theta} - \frac{\partial(h_\theta V)}{\partial \varphi} \right]; \frac{h_\theta}{h} \left[\frac{\partial(h_r U)}{\partial \varphi} - \frac{\partial(h_\varphi W)}{\partial r} \right]; \frac{h_\varphi}{h} \left[\frac{\partial(h_\theta V)}{\partial r} - \frac{\partial(h_r U)}{\partial \theta} \right] \right) \\ \nabla \cdot \mathbf{U} &= \frac{1}{h} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{h U}{h_r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{h V}{h_\theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{h W}{h_\varphi} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\nabla P = \left(\frac{1}{h_r} \frac{\partial P}{\partial r}; \frac{1}{h_\theta} \frac{\partial P}{\partial \theta}; \frac{1}{h_\varphi} \frac{\partial P}{\partial \varphi}; \right)$$

Коэффициенты Ламе для сферической системы координат $h_r = 1$, $h_\theta = r$, $h_\varphi = r \sin \theta$, $h = h_r h_\theta h_\varphi = r^2 \sin \theta$.

Для осесимметричного течения азимутальная компонента скорости $W = 0$, поэтому пропадает зависимость от угла φ .

$$\omega = \left(0; 0; \frac{r \sin \theta}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial(rV)}{\partial r} - \frac{\partial U}{\partial \theta} \right] \right) = \left(0; 0; \frac{1}{r} \left[\frac{\partial(rV)}{\partial r} - \frac{\partial U}{\partial \theta} \right] \right)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sin \theta \cdot U) + \frac{\partial}{\partial \theta} (r \sin \theta \cdot V) \right]$$

$$\nabla P = \left(\frac{\partial P}{\partial r}; \frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} \right)$$

$$\omega = (\omega_1; \omega_2; \omega_3) = \left(0; 0; \frac{1}{r} \left[\frac{\partial(rV)}{\partial r} - \frac{\partial U}{\partial \theta} \right] \right)$$

$$\begin{aligned} \text{curl } \omega = \\ \left(\frac{h_r}{h} \left[\frac{\partial(h_\varphi \omega_3)}{\partial \theta} - \frac{\partial(h_\theta \omega_2)}{\partial \varphi} \right]; \frac{h_\theta}{h} \left[\frac{\partial(h_r \omega_1)}{\partial \varphi} - \frac{\partial(h_\varphi \omega_3)}{\partial r} \right]; \frac{h_\varphi}{h} \left[\frac{\partial(h_\theta \omega_2)}{\partial r} - \frac{\partial(h_r \omega_1)}{\partial \theta} \right] \right) \end{aligned}$$

$$\omega_1 = \omega_2 = 0$$

$$\text{curl } \omega = \left(\frac{h_r}{h} \frac{\partial(h_\varphi \omega_3)}{\partial \theta}; -\frac{h_\theta}{h} \frac{\partial(h_\varphi \omega_3)}{\partial r}; 0 \right)$$

$$\text{curl } \omega = \left(\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial(r \sin \theta \omega_3)}{\partial \theta}; -\frac{r}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial(r \sin \theta \omega_3)}{\partial r}; 0 \right)$$

$$\text{curl } \omega = \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta \omega_3)}{\partial \theta}; -\frac{1}{r} \frac{\partial(r \omega_3)}{\partial r}; 0 \right)$$

Опустим индекс 3 для ω_3 и подставим операторы ротора, дивергенции и градиента в уравнение Стокса и уравнение неразрывности течения.

$$-\frac{\partial P}{\partial r} - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta \omega)}{\partial \theta} = \frac{\varkappa}{\nu^2} (c^+ - c^-) \frac{\partial \Phi}{\partial r} \quad | \cdot \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \omega)}{\partial r} = \frac{\varkappa}{\nu^2} (c^+ - c^-) \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \quad | \cdot \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r)$$

$$\omega = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(rV)}{\partial r} - \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 U)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \cdot V) = 0$$

Обозначим

$$F_r = \frac{\varkappa}{\mathbf{v}^2} (c^+ - c^-) \frac{\partial \Phi}{\partial r}; \quad F_\theta = \frac{\varkappa}{\mathbf{v}^2} (c^+ - c^-) \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}$$

получим

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 P}{\partial r \partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta \omega)}{\partial \theta} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial F_r}{\partial \theta}$$

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 P}{\partial r \partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial(r\omega)}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial(rF_\theta)}{\partial r}$$

сложим эти два уравнения

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial(r\omega)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial(\sin \theta \omega)}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial(rF_\theta)}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial F_r}{\partial \theta} \equiv \Omega \quad (\text{A.36})$$

Введем функцию тока в сферической системе координат

$$U = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r}; \quad V = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$$

подставим функцию тока в ω

$$\omega = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{-r}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)$$

$$\omega = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r^3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \cdot r^3 \sin \theta$$

$$r^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) = \omega r^3 \sin \theta$$

Подставим ω в уравнение Стокса

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{r}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \frac{r}{r^3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) \right) +$$

$$+ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \left(-\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r^3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) \right) \right) = \Omega$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(-\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} - \frac{\sin \theta}{r^3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) \right) = \Omega \\
& - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^4 \Psi}{\partial r^4} - \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) + \frac{1}{r^3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} \right) \right) - \\
& - \frac{1}{r^5} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) \right) = \Omega \\
& \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^4 \Psi}{\partial r^4} + \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \right) \right] \Psi + \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \Psi + \\
& + \frac{1}{r^5} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) \right) \right) \right] \Psi = -\Omega \quad \cdot r^5 \sin \theta \\
& r^4 \frac{\partial^4 \Psi}{\partial r^4} + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left[r^4 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \right) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \Psi + \\
& + \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \right) \Psi = -\Omega r^5 \sin \theta
\end{aligned}$$

Для численного решения используем тот же самый метод, что и для уравнения Пуассона – спектральное разложение. Обозначим

$$T = \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)$$

тогда

$$r^4 \frac{\partial^4 \Psi}{\partial r^4} + \left[r^4 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \right) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] T \Psi + T^2 \Psi = R$$

$T = X_{\Psi} \Lambda_{\Psi} X_{\Psi}^{-1}$, Λ_{Ψ} – диагональная матрица.

$$r^4 \frac{\partial^4 \Psi}{\partial r^4} + \left[r^4 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \right) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] X_{\Psi} \Lambda_{\Psi} X_{\Psi}^{-1} \Psi + X_{\Psi} \Lambda_{\Psi} X_{\Psi}^{-1} X_{\Psi} \Lambda_{\Psi} X_{\Psi}^{-1} \Psi = R \quad \cdot X_{\Psi}^{-1}$$

$$r^4 \frac{\partial^4}{\partial r^4} (X_{\Psi}^{-1} \Psi) + \left[r^4 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \right) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \Lambda_{\Psi} (X_{\Psi}^{-1} \Psi) + \Lambda_{\Psi}^2 (X_{\Psi}^{-1} \Psi) = X_{\Psi}^{-1} R$$

Теперь рассмотрим численную схему для решения этого уравнения.

$$r^4 \frac{\partial^4}{\partial r^4} :$$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{a5(i)} \psi(\mathbf{i} - 2, \mathbf{j}) + \mathbf{b5(i)} \psi(\mathbf{i} - 1, \mathbf{j}) + \mathbf{c5(i)} \psi(\mathbf{i}, \mathbf{j}) + \mathbf{d5(i)} \psi(\mathbf{i} + 1, \mathbf{j}) + \\
& + \mathbf{e5(i)} \psi(\mathbf{i} + 2, \mathbf{j})
\end{aligned}$$

$$\left[r^4 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \right) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \Psi :$$

$$b_3(i) \psi(i-1, j) + c_3(i) \psi(i, j) + d_3(i) \psi(i+1, j)$$

Граничные условия:

$$r = 1 : \quad \Psi = \frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0$$

$$r = R_{max} : \quad \Psi = -\frac{1}{2} U_{\infty} R_{max}^2 \sin^2 \theta; \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = -U_{\infty} R_{max} \sin^2 \theta$$

Функция Ψ определена в целых узлах как для радиального, так и для углового направления и поэтому граничные условия должны быть тоже определены в целых узлах.

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 \Psi_{-1} & \Psi_0 & \Psi_1 & \Psi_2 & \Psi_3 & \Psi_4 & \dots & \dots & \Psi_{Im-3} & \Psi_{Im-2} & \Psi_{Im-1} & \Psi_{Im} & \Psi_{Im+1} \\
 & & \left(\begin{array}{cccccccc}
 c_1 & d_1 & e_1 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 b_2 & c_2 & d_2 & e_2 & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & a_{Im-1} & b_{Im-1} & c_{Im-1} & d_{Im-1} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & a_{Im} & b_{Im} & c_{Im}
 \end{array} \right) & & & e_{Im-1} & d_{Im} & e_{Im}
 \end{array}$$

$$i = 1 :$$

$$\begin{aligned}
 a_5(1) \psi(-1, j) + b_5(1) \psi(0, j) + c_5(1) \psi(1, j) + d_5(1) \psi(2, j) + \\
 + e_5(1) \psi(3, j) = R(1, j)
 \end{aligned}$$

$$i = 2 :$$

$$\begin{aligned}
 a_5(2) \psi(0, j) + b_5(2) \psi(1, j) + c_5(2) \psi(2, j) + d_5(2) \psi(3, j) + \\
 + e_5(2) \psi(4, j) = R(2, j)
 \end{aligned}$$

Из граничных условий при $r = 1$ следует $\psi(0, j) = 0$. Можно записать следующее соотношение, чтобы выразить $\psi(-1, j)$

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right|_{r=1} = \frac{1}{2} \left(\frac{\psi(0, j) - \psi(-1, j)}{rm1(0)} + \frac{\psi(1, j) - \psi(0, j)}{rm1(1)} \right) = 0$$

$$\psi(-1, j) = \frac{rm1(0)}{rm1(1)} \psi(1, j)$$

Необходимо скорректировать коэффициент $c_5(1)$

$$c5(1) = c5(1) + \frac{rm1(0)}{rm1(1)} a5(1)$$

Запишем формулы для коэффициентов $a5$, $b5$, $c5$, $d5$, $e5$. Первая производная функции определяется в целых узлах.

$$\left. \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} \right|_i = \frac{1}{rn1(i)} \left(\frac{psi(i+1,j) - psi(i,j)}{rm1(i+1)} - \frac{psi(i,j) - psi(i-1,j)}{rm1(i)} \right) =$$

$$= \alpha(i) psi(i-1,j) + \beta(i) psi(i,j) + \gamma(i) psi(i+1,j)$$

$$\alpha(i) = \frac{1}{rn1(i) rm1(i)}; \quad \gamma = \frac{1}{rn1(i) rm1(i+1)}; \quad \beta = -\alpha(i) - \gamma(i)$$

$$\frac{\partial^4 \Psi}{\partial r^4} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} \right) = \alpha(i) \frac{\partial^2}{\partial r^2} (psi(i-1,j)) + \beta(i) \frac{\partial^2}{\partial r^2} (psi(i,j)) +$$

$$+ \gamma(i) \frac{\partial^2}{\partial r^2} (psi(i+1,j)) =$$

$$= \alpha(i) [\alpha(i-1) psi(i-2,j) + \beta(i-1) psi(i-1,j) + \gamma(i-1) psi(i,j)] +$$

$$+ \beta(i) [\alpha(i) psi(i-1,j) + \beta(i) psi(i,j) + \gamma(i) psi(i+1,j)] +$$

$$+ \gamma(i) [\alpha(i+1) psi(i,j) + \beta(i+1) psi(i+1,j) + \gamma(i+1) psi(i+2,j)] =$$

$$= \alpha(i) \alpha(i-1) \cdot psi(i-2,j) + (\alpha(i) \beta(i-1) + \beta(i) \alpha(i)) \cdot psi(i-1,j) +$$

$$+ (\alpha(i) \gamma(i-1) + \beta^2(i) + \alpha(i+1) \gamma(i)) \cdot psi(i,j) +$$

$$+ (\beta(i) \gamma(i) + \beta(i+1) \gamma(i)) \cdot psi(i+1,j) + \gamma(i) \gamma(i+1) \cdot psi(i+2,j)$$

$$r^4 \frac{\partial^4}{\partial r^4} :$$

$$a5(i) psi(i-2,j) + b5(i) psi(i-1,j) + c5(i) psi(i,j) + d5(i) psi(i+1,j) +$$

$$+ e5(i) psi(i+2,j)$$

$$a5(i) = rn^4(i) \cdot \alpha(i) \alpha(i-1)$$

$$b5(i) = rn^4(i) \cdot \alpha(i) (\beta(i-1) + \beta(i))$$

$$c5(i) = rn^4(i) \cdot (\alpha(i) \gamma(i-1) + \beta^2(i) + \alpha(i+1) \gamma(i))$$

$$d5(i) = rn^4(i) \cdot \gamma(i) (\beta(i) + \beta(i+1))$$

$$e5(i) = rn^4(i) \cdot \gamma(i) \gamma(i+1)$$

$$\begin{aligned}
& \left[r^4 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(\frac{1}{r^2} \right) + r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \Psi = \text{rn}^4(i) = \\
& = \left[\alpha(i) \frac{\text{psi}(i-1, j)}{\text{rn}^2(i-1)} + \beta(i) \frac{\text{psi}(i, j)}{\text{rn}^2(i)} + \gamma(i) \frac{\text{psi}(i+1, j)}{\text{rn}^2(i+1)} \right] + \\
& + \text{rn}^2(i) [\alpha(i) \text{psi}(i-1, j) + \beta(i) \text{psi}(i, j) + \gamma(i) \text{psi}(i+1, j)] = \\
& = \text{rn}^2(i) \alpha(i) \left(1 + \frac{\text{rn}^2(i)}{\text{rn}^2(i-1)} \right) \text{psi}(i+1, j) + 2\text{rn}^2(i) \beta(i) \text{psi}(i, j) + \\
& + \text{rn}^2(i) \gamma(i) \left(1 + \frac{\text{rn}^2(i)}{\text{rn}^2(i+1)} \right) \text{psi}(i+1, j) = \\
& = \text{b3}(i) \text{psi}(i-1, j) + \text{c3}(i) \text{psi}(i, j) + \text{d3}(i) \text{psi}(i+1, j)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{b3}(i) &= \text{rn}^2(i) \alpha(i) \left(1 + \frac{\text{rn}^2(i)}{\text{rn}^2(i-1)} \right) \\
\text{c3}(i) &= 2 \text{rn}^2(i) \beta(i) \\
\text{d3}(i) &= \text{rn}^2(i) \gamma(i) \left(1 + \frac{\text{rn}^2(i)}{\text{rn}^2(i+1)} \right)
\end{aligned}$$

Граничные условия на внешней границе расчетной области найдены из соотношений

$$U = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r}; \quad V = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}$$

$$U = U_\infty \sin \theta, \quad V = -U_\infty \cos \theta$$

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right|_{r=R_{max}} = -U r \sin \theta = -U_\infty r \sin^2 \theta$$

$$\Psi|_{r=R_{max}} = \int \frac{\partial \Psi}{\partial r} dr = -U_\infty \sin^2 \theta \int r dr = -\frac{1}{2} U_\infty r^2 \sin^2 \theta + C$$

Предположим, что константа интегрирования равна нулю. Из граничных условий при $r = R_{max}$

$$\text{psi}(\text{Im}, j) = -\frac{1}{2} U_\infty \text{rn}^2(\text{Im}) \text{stn}^2(j)$$

$$\text{psi}'(\text{Im}+1, j) = -U_\infty \text{rn}(\text{Im}) \text{stn}^2(j)$$

$$i = \text{Im} - 2: \quad \text{a5}(i) \text{psi}(\text{Im} - 4, j) + \text{b5}(i) \text{psi}(\text{Im} - 3, j) + \text{c5}(i) \text{psi}(\text{Im} - 2, j) + \\ \text{d5}(i) \text{psi}(\text{Im} - 1, j) + \text{e5}(i) \text{psi}(\text{Im}, j) = \text{R}(\text{Im} - 2, j)$$

Необходимо исправить правую часть уравнения

$$R(\text{Im} - 2, j) \rightarrow R(\text{Im} - 2, j) - e5(i) \text{psi}(\text{Im}, j)$$

$$i = \text{Im} - 1 : \quad a5(i) \text{psi}(\text{Im} - 3, j) + b5(i) \text{psi}(\text{Im} - 2, j) + c5(i) \text{psi}(\text{Im} - 1, j) + d5(i) \text{psi}(\text{Im}, j) + e5(i) \text{psi}(\text{Im} + 1, j) = R(\text{Im} - 1, j)$$

Чтобы выразить $\text{psi}(\text{Im} + 1, j)$, запишем следующее выражение

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right|_{r=R_{max}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\text{psi}(\text{Im}, j) - \text{psi}(\text{Im} - 1, j)}{\text{rm1}(\text{Im})} + \frac{\text{psi}(\text{Im} + 1, j) - \text{psi}(\text{Im}, j)}{\text{rm1}(\text{Im} + 1)} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{psi}(\text{Im} + 1, j) &= \frac{\text{rm1}(\text{Im} + 1)}{\text{rm1}(\text{Im})} \text{psi}(\text{Im} - 1, j) + \left(1 - \frac{\text{rm1}(\text{Im} + 1)}{\text{rm1}(\text{Im})} \right) \text{psi}(\text{Im}, j) + \\ &+ 2 \text{rm1}(\text{Im} + 1) \left. \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right|_{r=R_{max}} = \frac{\text{rm1}(\text{Im} + 1)}{\text{rm1}(\text{Im})} \text{psi}(\text{Im} - 1, j) + \\ &+ \left(1 - \frac{\text{rm1}(\text{Im} + 1)}{\text{rm1}(\text{Im})} \right) \text{psi}(\text{Im}, j) + 2 \text{rm1}(\text{Im} + 1) \text{psi}'(\text{Im} + 1, j) \end{aligned}$$

Нужно скорректировать коэффициент $c5(\text{Im} - 1)$ и правую часть уравнения $i = \text{Im} - 1$:

$$c5(i) \rightarrow c5(i) + \frac{\text{rm1}(\text{Im} + 1)}{\text{rm1}(\text{Im})} e5(i)$$

$$\begin{aligned} R(\text{Im} - 1, j) \text{ to } R(\text{Im} - 1, j) - d5(i) \text{psi}(\text{Im}, j) - \\ - e5(i) \left[\left(1 - \frac{\text{rm1}(\text{Im} + 1)}{\text{rm1}(\text{Im})} \right) \text{psi}(\text{Im}, j) + 2 \text{rm1}(\text{Im} + 1) \text{psi}'(\text{Im} + 1, j) \right] - \\ - d3(i) \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \text{psi}(\text{Im}, j) \end{aligned}$$

Для итоговой пятидиагональной матрицы коэффициенты $a(i)$ и $e(i)$ остаются неизменными.

$$b5(i) \rightarrow b5(i) + \text{eigvalue}(j) \cdot b3(i)$$

$$c5(i) \rightarrow c5(i) + \text{eigvalue}(j) \cdot c3(i) + \text{eigenvalue}^2(j)$$

$$d5(i) \rightarrow d5(i) + \text{eigvalue}(j) \cdot d3(i)$$

А.4 Решение уравнений Нернста-Планка

Пространственная дискретизация с достаточно подробным разрешением сетки приводит к жестким задачам и требует применения неявных методов для интегрирования по времени. Более эффективными являются полуявные методы, в которых только часть оператора уравнения Нернста-Планка обрабатывается неявно.

Для решения уравнения Нернста-Планка была составлена полуявная схема Рунге-Кутты третьего порядка точности [86; 87]. Оператор, обращаемый неявно, является параметром данного метода. После каждого шага происходит оценка его погрешности и корректировка величины шага.

$$\frac{dw}{dt} = F(t, w)$$

где $w(t)$ – неизвестная векторная функция, t – независимая переменная (время), и F – известный нелинейный оператор. Полуявный метод для продвижения от w_n в момент времени t_n к w_{n+1} в момент времени $t_{n+1} = t_n + \tau$ основан на следующей явной схеме Рунге-Кутта третьего порядка точности:

$$\frac{w' - w_n}{\tau} = \frac{2}{3} F_n \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{w'' - w_n}{\tau} = \frac{1}{3} F_n + \frac{1}{3} F' \quad (\text{A.38})$$

$$\frac{w_{n+1} - w_n}{\tau} = \frac{1}{4} F_n + \frac{3}{4} F'' \quad (\text{A.39})$$

где $F_n \equiv F(t_n; w_n)$, $F' \equiv F(t_n + 2\tau/3; w')$, и $F'' \equiv F(t_n + 2\tau/3; w'')$.

Этот конкретный метод выбирается из двухпараметрического семейства методов Рунге-Кутты третьего порядка точности в соответствии со следующими требованиями. Во-первых, третий шаг метода (A.39) не включает F' . Это существенное требование для дальнейшего построения полуявной схемы. Во-вторых, метод имеет одинаковые абсциссы (F' и F'' оцениваются в один и тот же момент времени $t_n + 2\tau/3$).

Полуявная схема строится из (A.38)-(A.4) с учетом следующих соотношений:

$$w' = w(t_n + 2\tau/3) + O(\tau^2)$$

$$w'' = w(t_n + 2\tau/3) + O(\tau^3)$$

$$w_{n+1} = w(t_{n+1}) + O(\tau^4)$$

Обозначим соответствующий оператор L (неявный оператор, некоторое приближение к якобиану $\partial F/\partial w$), а γ - положительное число. Рассмотрим следующую неявную схему:

$$\frac{w' - w_n}{\tau} = \frac{2}{3} F_n + \gamma L(w' - w_n) \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{w'' - w_n}{\tau} = \frac{1}{3} F_n + \frac{1}{3} F' + \gamma L(w'' - w') \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{w_{n+1} - w_n}{\tau} = \frac{1}{4} F_n + \frac{3}{4} F'' + \gamma L(w_{n+1} - \tilde{w}_{n+1}) \quad (\text{A.42})$$

здесь \tilde{w}_{n+1} некоторое $O(\tau^2)$ приближение к $w(t_{n+1})$ (т.е. $\tilde{w}_{n+1} = w(t_{n+1}) + O(\tau^3)$).

Правая часть (A.40) является возмущением $O(\tau)$ правой части (A.38), что приводит к $O(\tau^2)$ изменению в w' и в F' . Тогда правая часть (A.41) представляет собой возмущение $O(\tau^2)$ правой части (A.39), что приводит к изменению $O(\tau^3)$ в w'' и в F'' . Наконец, правая часть (A.42) представляет собой возмущение $O(\tau^3)$ правой части (A.4), вызывая изменение $O(\tau^4)$ в w_{n+1} . Таким образом, локальная ошибка схемы $w_{n+1} - w(t_{n+1})$ по-прежнему равна $O(\tau^4)$, так что схема сохраняет третий порядок точности. Отметим, что необходимым условием для этого является отсутствие F' в правой части (A.42).

Конкретная форма неявного оператора не влияет на порядок точности схемы, но определяет ее свойства устойчивости. В тривиальном случае $L = 0$ схема превращается в явную схему Рунге-Кутты третьего порядка. Вообще говоря, чем ближе оператор L к якобиану оператора уравнений Нернста-Планка, тем выше устойчивость схемы. Важным критерием выбора оператора является то, насколько эффективно может быть решен соответствующий набор уравнений (A.40)-(A.42).

Уравнение Нернста-Планка в сферической системе координат имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^\pm}{\partial t} + U \frac{1}{r} \frac{\partial c^\pm}{\partial \theta} + V \frac{\partial c^\pm}{\partial r} &= \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \left(\frac{\partial c^\pm}{\partial \theta} \pm c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) \right] + \\ &+ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c^\pm}{\partial r} \pm r^2 c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right] \end{aligned}$$

Предполагается, что $F(w)$ может быть расщеплен $F(w) = G(w) + H(w)$, где $H(w)$ создает неустойчивость

$$\frac{w_1 - w_0}{\Delta t} = G(w_0) + H(w_1)$$

$$w_1 - \Delta t H(w_1) = w_0 + \Delta t G(w_0)$$

и система $w_1 - \Delta t H(w_1)$ может быть с легкостью решена. Простейший случай, когда $H(w) = Aw$ с ленточной матрицей A . Если $H(w) = Aw$, то $(E - \Delta t A)w_1 = w_0 + \Delta t G(w_0)$.

Основная проблема состоит в том, чтобы выбрать правильный оператор, который будет обрабатываться неявно, поскольку он сильно влияет как на устойчивость, так и на шаг интегрирования по времени.

Предлагаемая схема Рунге-Кутты имеет 4 шага. При этом линейная система, связанная с неявным оператором и вычисление значений функций Φ , U , V производятся не на каждом шаге.

Не будем подробно описывать формирование оператора уравнения Нернста-Планка, но укажем, какая часть этого оператора рассматривается неявно. Оператор, соответствующий этому члену уравнения Нернста-Планка, вычисляется по неявной схеме:

$$V \frac{\partial c^\pm}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c^\pm}{\partial r} \pm r^2 c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right]$$

Матрица этого оператора является блочно-трехдиагональной, поэтому решение соответствующей системы осуществляется довольно просто. Тем не менее, на эту часть алгоритма затрачивается до 80% времени расчета.