
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 541.13+537.362+537.364

© Н. Н. Князьков, Б. П. Шарфарец, Е. Б. Шарфарец

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
СЛОЯ В НЕСТАЦИОНАРНОМ ПО ВРЕМЕНИ ПРОЦЕССЕ.
Ч. 1. О ПОТЕНЦИАЛЕ ПРОСТОГО СЛОЯ**

Поставлена задача о моделировании в электростатическом приближении динамики двойного электрического слоя в электрокинетических процессах при условиях неравновесного состояния потока ионов. Отмечается необходимость замены уравнения Пуассона—Больцмана краевой задачей Неймана для уравнения Пуассона в общей системе связанных уравнений, описывающих электрокинетический процесс в целом. В работе рассмотрена задача для простого слоя без учета объемной плотности зарядов. Приведены необходимые факты из теории потенциала. Полное решение поставленной задачи будет представлено в следующей части работы.

Кл. сл.: электрокинетические явления, уравнение Пуассона, уравнение Нернста—Планка, краевая задача Неймана, двойной электрический слой, потенциал простого слоя

ВВЕДЕНИЕ

В электрокинетических процессах одним из важнейших факторов является двойной электрический слой (ДЭС) [1–3 и др.]. Обычно при его формализации исходят из равновесного состояния для потока каждого растворенного вещества, после чего из уравнений Нернста—Планка, описывающих эти потоки [4, выражение (32)], следует не зависящее от времени статистическое распределение Больцмана, связывающее концентрацию ионов с электрическим потенциалом [4, выражение (8)]. Поэтому при использовании электростатического уравнения Пуассона для связи электрического потенциала с плотностью заряда ионов в растворе последний определяется именно из статического распределения Больцмана, и уравнение Пуассона преобразуется в уравнение Пуассона—Больцмана (см. [4, выражение (10)], там же расшифровка обозначений):

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) - 2\frac{Zec_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{Ze}{k_B T}\varphi(\mathbf{r})\right) = 0.$$

Это уравнение представляет собой уже не неоднородное уравнение Лапласа, каковым является уравнение Пуассона, а однородное эллиптическое уравнение типа уравнения Гельмгольца. Более того, в случае использования приближения Дебая оно преобразуется точно в уравнение Гельмгольца [4, выражение (14)]:

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{\lambda_D^2}\varphi(\mathbf{r}) = 0.$$

На практике приходится иметь дело с неравно-

весными процессами (наличие конвекции, временная нестационарность параметров жидкости и т. д.). Тогда, безусловно, следует исходить из нестационарного уравнения Нернста—Планка для потоков, что нарушает статистическое распределение Больцмана, связывающее концентрацию и электрический потенциал (см. выше). В этом случае получаются зависящая от времени связанная система уравнений для закона сохранения массы, где фигурирует электрический потенциал [4, выражение (34)]

$$\begin{aligned} \frac{\partial\tilde{C}_\alpha}{\partial t} &= -\nabla\cdot\tilde{\mathbf{J}}_\alpha + R_\alpha = \\ &= -\nabla\cdot(-z_\alpha u_\alpha F\tilde{C}_\alpha\nabla\varphi - D_\alpha\nabla\tilde{C}_\alpha + \tilde{C}_\alpha\mathbf{v}) + \tilde{R}_\alpha, \end{aligned}$$

и уравнения Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho_{el}}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

для электрического потенциала, в правой части которого фигурирует концентрация ионов [4, выражения (4), (9)]. Тогда вместо стандартной правой части в уравнении Пуассона будет фигурировать произвольное зависящее от времени распределение плотности зарядов, и сразу возникает потребность в решении краевых задач для уравнения Пуассона.

Именно описанию методов решения краевых задач для уравнения Пуассона применительно к физике образования ДЭС в условиях неравновесных потоков ионов будет посвящена серия статей, первая из которых (настоящая работа) затра-

гивает для решения соответствующих задач ДЭС применение понятия потенциала простого слоя. При этом будем исходить из того, что имеет место приближение электростатики, что означает, что время релаксации заряда τ много больше реального времени протекания процесса t : $\tau \gg t$ (см. [4, выражение (41)] и комментарии к нему в обзоре).

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Описание процесса образования ДЭС содержится во многих работах, в частности в [1–3, 5, 6]. Коротко приведем основные моменты, связанные с образованием и физикой ДЭС.

На границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, представляющий собой тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака; природа образования ДЭС разнообразна и описана, в частности, в указанных выше работах.

ДЭС подразделяется на плотную (адсорбционную) и диффузную части. Адсорбционная (плотная, неподвижная) часть ДЭС состоит из потенциалопределяющих ионов и части противоионов, диффузная (подвижная) часть ДЭС образована остальными противоионами, поэтому при относительном перемещении фаз граница скольжения проходит на некотором расстоянии от твердой поверхности.

Скорость перемещения фаз в электрическом поле определяется величиной потенциала на поверхности скольжения, который поэтому назван электрокинетическим потенциалом и кратко обозначается как ζ -потенциал (дзета-потенциал). Этому потенциалу приписывают знак заряда твердой поверхности.

Противоионы находятся под действием электрического поля заряженной поверхности и теплового движения, стремящегося равномерно распределить их в объеме, что приводит к закономерному динамическому распределению противоионов подобно облаку, плотность которого убывает по мере удаления от заряженной поверхности; внешняя граница этого облака противоионов определяет толщину ДЭС.

Электрокинетические явления проявляются в разбавленных растворах электролитов с концентрацией < 0.1 н (здесь "н" означает нормальную концентрацию); электрокинетический потенциал имеет порядок $\zeta = 0.001 - 0.1$ В.

Первичный адсорбционный слой (поверхность твердой фазы) имеет потенциал φ_0 (не поддающаяся измерению величина). Противоионы не могут приблизиться к поверхности ближе, чем на определенное предельное расстояние δ , которое

зависит от радиуса ионов. На этом расстоянии потенциал уменьшается до величины φ_δ , а за пределами этого расстояния в диффузном слое потенциал уменьшается до нуля. Плоскость скольжения может отстоять от твердой стенки на величину δ либо дальше. В первом случае $\zeta = \varphi_\delta$, во втором $\zeta < \varphi_\delta$. Отметим, что ζ -потенциал реально измеряется по электроосмотической скорости коллоидных частиц в электрическом поле (см., например, [1, с. 34, выражение (2.6)]).

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ДЭС

В качестве простого примера рассматриваем плоскость $y=0$, как границу раздела двух однородных полупространств с распределением диэлектрической проницаемости в средах 1 ($y < 0$) и 2 ($y > 0$)

$$\varepsilon(y) = \begin{cases} \varepsilon_1, & y < 0; \\ \varepsilon_2, & y > 0. \end{cases}$$

Пусть среда 1 — твердая фаза, среда 2 — жидкая фаза.

Как известно [7], поведение электрического потенциала φ в системе СИ в отечественной нотации описывается уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho_{el}}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (1)$$

Здесь ρ_{el} , Кл/м³ — объемная плотность зарядов; ε — относительная диэлектрическая проницаемость, безразмерная величина; $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Кл/(В·м) = $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная.

Предположим, что в начальный момент $t = t_0$ ДЭС отсутствует, а объемная плотность заряда в жидкой фазе $\rho_{el} = 0$. В силу различных описанных выше причин на поверхности твердой фазы образуется слой потенциалопределяющих ионов. В результате чего на ее поверхности образуется слой заряда с поверхностной плотностью заряда $\mu(\mathbf{x})$, что эквивалентно наличию потенциала простого слоя [9] (см. Приложение). В этом случае первичное распределение потенциала в жидкой фазе не совпадает с уравнением Пуассона—Больцмана [4, выражение (10), либо (15) в случае приближения Дебая]. Покажем это.

Потенциал простого слоя находим для простого слоя (см. Приложение), который в случае границы $y = 0$ имеет вид

$$\frac{\mu(\mathbf{x})\delta_s}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{\mu(\mathbf{x})\delta(y)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (2)$$

Исходя из соображений симметрии, понятно, что потенциал простого слоя зависит только от координаты y . Поэтому на всех плоскостях, параллельных плоскости $y=0$, потенциал должен быть одинаковым и меняться только в зависимости от величины y . Тогда эту зависимость можно рассматривать, например, только в точке $(0, y, 0)$. Имеем для потенциала простого слоя в этой точке (обозначим его через φ^0 , подчеркивая связь с потенциалом простого слоя)

$$\begin{aligned} \varphi^0(0, y, 0) &= \varphi^0(y) = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int_S \frac{\mu(\mathbf{x}_0)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} ds_0 = \\ &= \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mu_0}{\sqrt{x_0^2 + z_0^2 + y^2}} dx_0 dy_0 = \\ &= \frac{\mu_0}{2\varepsilon\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{\rho_0}{\sqrt{\rho_0^2 + y^2}} d\rho_0 = \frac{\mu_0}{2\varepsilon\varepsilon_0} \sqrt{\rho_0^2 + y^2} \Big|_0^{\infty}. \end{aligned}$$

Последний интеграл справа табличный. Как видно, интеграл расходится. Тем не менее, для решения задачи применим стандартный подход нахождения решения дифференциального уравнения. Для этого рассмотрим соответствующее уравнение Пуассона (см. Приложение, (П8))

$$\Delta\varphi^0 = -\frac{\mu_0\delta(y)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (3)$$

Учитывая зависимость решения уравнения (3) только от переменной y , имеем

$$\varepsilon(y)\varepsilon_0 \frac{\partial^2\varphi^0}{\partial y^2} = -\mu_0\delta(y). \quad (4)$$

Решение этой задачи в силу свойств δ -функции таково (это следует из того, что везде, кроме точки $y=0$, решениями (4) являются прямые):

$$\varphi^0(y) = \begin{cases} Ay + B, & y < 0; \\ Cy + D, & y > 0 \end{cases} \quad (5)$$

с краевыми условиями

$$\varepsilon(y)\varepsilon_0 \frac{\partial\varphi^0}{\partial y} \Big|_{-0}^{+0} = -\mu_0, \quad \varphi^0 \Big|_{-0}^{+0} = 0,$$

или иначе

$$\varepsilon_2\varepsilon_0 \frac{\partial\varphi^0(+0)}{\partial y} - \varepsilon_1\varepsilon_0 \frac{\partial\varphi^0(-0)}{\partial y} = -\mu_0, \quad (6)$$

$$\varphi^0(+0) = \varphi^0(-0).$$

Здесь символом ± 0 обозначается предельное значение выражения при стремлении аргумента к точке $y=0$ справа (+) или слева (-).

Эти краевые условия, естественно, совпадают со стандартными краевыми условиями для электрической индукции и потенциала на границе раздела двух сред с различной диэлектрической проницаемостью при наличии на ней поверхностного заряда [7, с. 151].

Из (5) и (6) следует

$$\begin{aligned} B &= D, \\ \varepsilon_2\varepsilon_0 C - \varepsilon_1\varepsilon_0 A &= -\mu_0. \end{aligned} \quad (7)$$

Последняя система недоопределена. Остается открытым вопрос о величине потенциала в точке $y=0$ (B, D), который является несущественным, поскольку потенциал определен с точностью до аддитивной константы. Во втором уравнении величины A и C связаны уравнением прямой (бесчисленное число решений). Например, в работе [11, с. 232–234] в подобной ситуации эту трудность удается обойти при условии $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Для доопределения уравнения (7) поступим следующим образом. Попытаемся вычислить напряженности электрического поля в интегральном виде, как выше было проделано для потенциала. Для линейного потенциала напряженность электрического поля должна быть постоянным вектором в каждом полупространстве, что позволяет рассчитать его в единственной точке с каждой стороны плоскости $y=0$. Учитывая, что

$$d\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \frac{\mu_0}{R^2} d\mathbf{s}\mathbf{r},$$

здесь \mathbf{r} — единичный вектор, направленный из точки плоскости $(x_0, y_0 = 0, z_0)$, рассчитаем модули векторов \mathbf{E} в точках $(0, y, 0)$ и $(0, -y, 0)$. Имеем по аналогии с потенциалом

$$\begin{aligned} |\mathbf{E}|_i(0, \pm y, 0) &= \varphi^0(y) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_i\varepsilon_0} \int_S \frac{\mu(\mathbf{x}_0)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2} ds_0 = \\ &= \frac{\mu_0}{2\varepsilon_i\varepsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{\rho_0}{\rho_0^2 + y^2} d\rho_0 = \frac{\mu_0}{4\varepsilon_i\varepsilon_0} \ln|\rho_0^2 + y^2| \Big|_0^{\infty}, \\ i &= 1, 2. \end{aligned}$$

Как видно, последний интеграл вновь расходится, однако ситуация небезнадежна. Образуем

отношение $|\mathbf{E}|_1 / |\mathbf{E}|_2$ при некотором $\rho_0 = t$ и перейдем к пределу при $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (|\mathbf{E}|_1 / |\mathbf{E}|_2) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}.$$

Таким образом, получаем

$$\left| \frac{\partial \varphi^0(+0)}{\partial y} \right| / \left| \frac{\partial \varphi^0(-0)}{\partial y} \right| = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}.$$

Тогда в (7)

$$|C| / |A| = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}, \text{ или } |C| = |A| \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}.$$

При $\mu > 0$ вектора напряженности электрического поля направлены от плоскости $y = 0$ в противоположные стороны. Исходя из определения

$\mathbf{E} = -\nabla \varphi^0$, получаем, что $A > 0$, а $C < 0$, $B = D > 0$. Это значит, что в (7) второе уравнение можно переписать так:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 \varepsilon_0 C - \varepsilon_1 \varepsilon_0 A &= -\varepsilon_2 \varepsilon_0 |C| - \varepsilon_1 \varepsilon_0 |A| = \\ &= -\varepsilon_2 \varepsilon_0 |A| \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - \varepsilon_1 \varepsilon_0 |A| = -|\mu_0|. \end{aligned}$$

Или окончательно:

$$|A| = \frac{|\mu_0|}{2\varepsilon_1 \varepsilon_0}, \quad |C| = \frac{|\mu_0|}{2\varepsilon_2 \varepsilon_0}. \quad (8)$$

При $\mu_0 < 0$ получаем $B = D < 0$, $A < 0$, а $C > 0$. Тогда второе уравнение (7) можно переписать так:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 \varepsilon_0 C - \varepsilon_1 \varepsilon_0 A &= \varepsilon_2 \varepsilon_0 |C| + \varepsilon_1 \varepsilon_0 |A| = \\ &= \varepsilon_2 \varepsilon_0 |A| \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \varepsilon_1 \varepsilon_0 |A| = |\mu_0|, \end{aligned}$$

что вновь приводит к значениям (8) для искомым коэффициентов. Таким образом, окончательно имеем

$$\varphi^0(y) = \begin{cases} Ay + B, & y < 0, \\ Cy + D, & y > 0, \end{cases} = \frac{\mu_0}{2\varepsilon_1 \varepsilon_0} |y| + \operatorname{sgn}(\mu_0) |B|. \quad (9)$$

Подобную задачу можно рассмотреть для ограниченной плоской поверхности раздела, для бесконечного или ограниченного цилиндра и т. д.

Замечание. Из первого уравнения краевых условий (6) следует следующее соотношение для второй среды:

$$\frac{\partial \varphi^0(+0)}{\partial y} = -\frac{1}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} \mu_0 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{\partial \varphi^0(-0)}{\partial y}.$$

В работе [7, с. 178] на границе проводника и диэлектрика (среда 2 — проводник), а в работе [2, с. 184] применительно к формализму ДЭС на границе электролита и диэлектрика (среда 2 — электролит) поставлено краевое условие, которое в теории краевых задач называется неоднородным краевым условием Неймана:

$$\frac{\partial \varphi^0(+0)}{\partial y} = -\frac{1}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} \mu_0. \quad (10)$$

Как видно, первое краевое условие в (6) отличается от краевого условия Неймана (10) некоторой добавкой $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{\partial \varphi^0(-0)}{\partial y}$.

Решение для потенциала во второй среде в случае краевого условия (10), как легко вычислить, будет иметь вид

$$\varphi^0(y) = Cy + D = D - \frac{\mu_0}{\varepsilon_1 \varepsilon_0} y, \quad y > 0,$$

где D — некоторая константа. В работе [2, с. 185, выражение (52-9)] приведена привязка плотности поверхностного заряда μ_0 к электрокинетическому потенциалу (ζ -потенциалу) в случае равновесного состояния (т. е. в случае справедливости распределения Больцмана).

ПЛАН ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

План полностью совпадает с соответствующим планом работы [4] по решению связанной системы уравнений. И если все пункты плана достаточно ясны, то особенности решения краевой задачи для уравнения Пуассона необходимо конкретизировать. Что и будет сделано в следующей работе.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в условиях неравновесного состояния потоков ионов становится несправедливым распределение Больцмана, связывающее концентрацию с электрическим потенциалом. Поэтому необходимо решать не уравнение Пуассона—Больцмана (типа уравнения Гельмгольца), как в случае равновесных потоков, а краевые задачи для уравнения Пуассона совместно с уравнением материального баланса [4, выражение (34)]. В настоящей работе рассмотрена задача для простого слоя без учета объемной плотности зарядов. В следующей работе будет описано решение уравнения Пуассона для общего случая, в частности, при наличии ненулевой плотности объемного заряда.

ПРИЛОЖЕНИЕ

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО (КУЛОНОВА)
ПОТЕНЦИАЛА

О формуле Грина и краевых задачах

Рассматриваем трехмерное пространство \mathbf{R}^3 . Пусть V^+ — ограниченная область, $V^+ \subset \mathbf{R}^3$, $S = \partial V^+$ — ее граница и $V^- = \mathbf{R}^3 \setminus V^+$ — дополнение до всего пространства. Вначале приведем фундаментальную формулу Грина [7, с. 154], [8, с. 310], [9, с. 360], [10, с. 527]. Выпишем эту формулу для пары функций: функции $\varphi(\mathbf{x})$, удовлетворяющей уравнению Пуассона (1), и функции $\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}$, удовлетворяющей уравнению Лапласа везде, кроме точки $\mathbf{x}=\mathbf{y}$. Пусть $\varphi(\mathbf{x})$ — функция непрерывная вместе со своими первыми производными на границе S и дважды дифференцируемая в самой области V^+ . Тогда справедлива следующая формула Грина:

$$\begin{aligned} q(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}) &= -\int_V \frac{\Delta\varphi}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} d\mathbf{x}_0 + \int_S \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \frac{\partial\varphi}{\partial n} ds_0 - \\ &\quad - \int_S \varphi \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \right) ds_0 = \\ &= \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0} \int_V \frac{\rho(\mathbf{x}_0)}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} d\mathbf{x}_0 + \int_S \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \frac{\partial\varphi}{\partial n} ds_0 - \\ &\quad - \int_S \varphi \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \right) ds_0, \end{aligned}$$

где $q(\mathbf{x})$ определяется формулой Гаусса для потенциала двойного слоя

$$\int_S \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \right) ds_0 = q(\mathbf{x}) = \begin{cases} 4\pi, & \mathbf{x} \in V^+; \\ 2\pi, & \mathbf{x} \in S; \\ 0, & \mathbf{x} \in V^-. \end{cases}$$

После деления на q получается формула Грина в каноническом ее виде. Для области V^+ получаем

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{x}) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int_V \frac{\rho(\mathbf{x}_0)}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} d\mathbf{x}_0 + \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \frac{\partial\varphi}{\partial n} ds_0 - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi} \int_S \varphi \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \right) ds_0, \end{aligned}$$

что уже совпадает с выражением, приведенным в [7, с. 154].

Как будет видно ниже, функция $\varphi(\mathbf{x})$ представляется в виде суммы трех кулоновских (ньютоновых) потенциалов. В случае $\rho(\mathbf{x}_0) \equiv 0$ функция $\varphi(\mathbf{x})$ удовлетворяет уравнению Лапласа, т. е. является гармонической и в последнем выражении для нее остаются только поверхностные интегралы:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \frac{\partial\varphi}{\partial n} ds_0 - \frac{1}{4\pi} \int_S \varphi \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \right) ds_0. \quad (\text{П1})$$

В теории краевых задач решение уравнения Пуассона ищется в виде суммы частного решения уравнения Пуассона при условии, что это решение удовлетворяет однородным краевым условиям первого (Дирихле), второго (Неймана) или третьего рода на границе S , и решения уравнения Лапласа, удовлетворяющего фактическим краевым условиям [9]. Однако из теорем единственности для задач Дирихле и Неймана следует, что, вообще говоря, не существует гармонической функции $\varphi(\mathbf{x})$ с произвольно заданными значениями φ

и $\frac{\partial\varphi}{\partial n}$ на S . Поэтому формулу Грина (П1) нельзя непосредственно использовать для решения поставленных краевых задач [9, с. 415]. В этой связи используются другие подходы, в частности, подходы, основанные на теории потенциала.

Простой и двойной слой

Простым слоем называется следующее обобщение δ — функции на поверхности [9, с. 98]. Пусть S — кусочно-гладкая поверхность и $\mu(\mathbf{x})$ — непрерывная функция от $\mathbf{x}=(x,y,z)$, заданная на S . Вводится обобщенная функция, действующая по правилу

$$(\mu\delta_S, \varphi) = \int_S \mu(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}) ds, \quad \mu\delta_S = 0, \quad \mathbf{x} \notin S.$$

Обобщенная функция $\mu\delta_S$ и называется простым слоем на поверхности S с плотностью $\mu(\mathbf{x})$. Эта обобщенная функция описывает поверхностную плотность $\mu(\mathbf{x})$ монополярных зарядов на поверхности S .

Обобщением производной дельта-функции $\delta'(\mathbf{x})$ является двойной слой [9, с. 115]. Пусть \mathbf{n} — единичная нормаль к поверхности S и $\mu(\mathbf{x})$ — непрерывная функция, заданная на S . Вводится

обобщенная функция $-\frac{\partial}{\partial n}(v\delta_s)$, действующая по правилу

$$\left(-\frac{\partial}{\partial n}(v\delta_s), \varphi\right) = \int_S v(\mathbf{x}) \frac{\partial \varphi}{\partial n} dS.$$

Обобщенная функция $-\frac{\partial}{\partial n}(v\delta_s)$ называется двойным слоем на поверхности S с плотностью $v(\mathbf{x})$, ориентированным по нормали \mathbf{n} . Эта обобщенная функция описывает плотность зарядов, соответствующую распределению диполей на поверхности S с поверхностной плотностью момента $v(\mathbf{x})$ и ориентированных вдоль заданного направления нормали \mathbf{n} на S .

Объемный потенциал, потенциалы простого и двойного слоев

Пусть $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^3$. Фундаментальным решением E_3 уравнения Лапласа является решение уравнения

$$\Delta E_3 = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0),$$

которое равно [9, с. 202]

$$E_3 = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|}.$$

Пусть V^+ — замкнутая область трехмерного пространства с гладкой границей $S = \partial V^+$, $V^- = \mathbf{R}^3 \setminus (V^+ \cup S)$. Интегралы, зависящие от \mathbf{x} как от параметра:

$$U(\mathbf{x}) = \int_{V^+} \frac{\rho(\mathbf{x}_0)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} d\mathbf{x}_0, \quad (П2)$$

$$U^0(\mathbf{x}) = \int_S \frac{\mu(\mathbf{x}_0)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} ds_0, \quad (П3)$$

$$U^1(\mathbf{x}) = \int_S v(\mathbf{x}_0) \frac{\partial}{\partial n_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} \right) ds_0, \quad (П4)$$

где \mathbf{n}_0 — внешняя нормаль в точке $\mathbf{x}_0 \in S$ к поверхности S , называются соответственно (ньютонным, кулоновским) объемным потенциалом, потенциалом простого слоя и потенциалом двойного слоя [9, с. 146–147], [10, с. 523].

Описанные потенциалы обладают целым рядом свойств (см. [7–10]). Здесь приведем некоторые из них [9, с. 394–396], [10, с. 524, 525].

Объемный потенциал. Пусть $\rho(\mathbf{x})$ — абсолютно интегрируема на V^+ и $\rho(\mathbf{x})=0$, $\mathbf{x} \in V^-$. Тогда объемный потенциал $U(\mathbf{x})$ и его производные первого порядка непрерывны всюду в \mathbf{R}^3 , причем их можно вычислять дифференцированием под знаком интеграла. Производные второго порядка непрерывны всюду вне S , но при переходе через поверхность S они претерпевают разрыв. В области V^+ удовлетворяется уравнение Пуассона

$$\Delta U(\mathbf{x}) = -4\pi\rho(\mathbf{x}), \quad (П5)$$

а в области V^- — уравнение Лапласа (потенциал — гармоническая функция)

$$\Delta U(\mathbf{x}) = 0;$$

при $\mathbf{x} \in V^-$ потенциал $U(\mathbf{x})$ допускает непрерывное дифференцирование под знаком интеграла бесконечное число раз.

Потенциалы простого и двойного слоев. Пусть S — ограниченная кусочно-гладкая поверхность, \mathbf{n} — выбранное направление к ней и μ и v — непрерывные функции на S . Тогда потенциалы (П3) и (П4) представляют собой локально интегрируемые функции в \mathbf{R}^3 . Эти потенциалы удовлетворяют уравнению Пуассона соответственно [9, с. 396, 397]

$$\Delta U^0 = -4\pi\mu\delta_s, \quad \Delta U^1 = 4\pi \frac{\partial}{\partial n}(v\delta_s). \quad (П6)$$

Потенциалы U^0 и U^1 — гармонические функции вне поверхности S , U^0 непрерывна в \mathbf{R}^3 и, согласно [9, с. 398],

$$U^0(\mathbf{x}) = O\left(\frac{1}{|\mathbf{x}|}\right), \quad U^1(\mathbf{x}) = O\left(\frac{1}{|\mathbf{x}|^2}\right), \quad |\mathbf{x}| \rightarrow \infty.$$

Потенциал двойного слоя и нормальная производная простого слоя на границе S претерпевают разрыв [9, с. 407, 409]:

$$\left(\frac{\partial U^0}{\partial n}\right)_+ - \left(\frac{\partial U^0}{\partial n}\right)_- = 4\pi\mu(\mathbf{x}),$$

$$(U^1)_+ - (U^1)_- = -4\pi v(\mathbf{x}).$$

Здесь нижние индексы $+$ и $-$ характеризуют предельные значения стоящих в скобках величин при стремлении \mathbf{x} к поверхности S изнутри ($+$) и извне ($-$).

В электростатике для потенциалов формулируются несколько отличные от (П5–П6) уравнения

Пуассона, которые следуют из представленных в [7, с. 171, 173] выражений для потенциалов простого и двойного слоя в интегральном виде. Так, вместо (П5) рассматривается уравнение (1), вместо (П6), как легко видно, необходимо рассматривать уравнения с также несколько измененной правой частью. Для наглядности выпишем их все (для удобства обозначения работы [7] приведены к принятым в настоящей работе)

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho_{el}}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (\text{П7})$$

$$\Delta\varphi^0 = -\frac{\mu(\mathbf{x})\delta_S}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (\text{П8})$$

$$\Delta\varphi^1 = \frac{\frac{\partial}{\partial n}(v(\mathbf{x})\delta_S)}{\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (\text{П9})$$

Здесь φ^0 — аналог потенциала простого слоя, представляется в виде [7, с. 171]

$$\varphi^0(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int_S \frac{\mu(\mathbf{x}_0)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} ds_0, \quad (\text{П10})$$

а φ^1 — аналог потенциала двойного слоя, представляется в виде [7, с. 173]

$$\varphi^1(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \int_S v(\mathbf{x}_0) \frac{\partial}{\partial n_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|} \right) ds_0. \quad (\text{П11})$$

Здесь множитель $\frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}$, В·м/Кл, в правой части уравнений по сравнению с работой [9] появился вследствие теоремы Гаусса для электростатики в однородной среде

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \nabla \cdot (\varepsilon\varepsilon_0 \mathbf{E}) = \varepsilon\varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = -\varepsilon\varepsilon_0 \Delta\varphi = \rho_{el},$$

приводящей к уравнению Пуассона (1). Появление этого множителя урегулирует, кроме того, равенство размерностей в обеих частях последних уравнений

Пуассона для уравнений (П8)–(П9): $\frac{\text{В}}{\text{м}^2} = \frac{\text{В}}{\text{м}^2}$.

В уравнениях Пуассона учтены также размерности

$$[\rho_{el}] = \frac{\text{Кл}}{\text{м}^3}, \quad [\mu] = \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2}, \quad [v] = \frac{\text{Кл} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Кл}}{\text{м}}, \quad [\delta_S] = \frac{1}{\text{м}}.$$

Размерность δ_S следует из определения одномерной δ -функции: $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x_0)f(x)dx = f(x_0)$ в случае, когда $[x] = \text{м}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 332 с.
2. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
3. Bruus H. Theoretical Microfluidics. Oxford University Press, 2008. 346 p.
4. Князьков Н.Н., Шарфарец Б.П., Шарфарец Е.Б. Базовые выражения, используемые в электрокинетических явлениях. Обзор // Научное приборостроение. 2014. Т. 24, № 4. С. 13–21.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. 24-е изд. Л.: Химия, 1985. 702 с.
6. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Т. 2. Методы химического анализа. М.: Высш. шк., 2004. 503 с.
7. Стрэттон Дж.А. Теория электромагнетизма. М.: Огиз, 1948. 539 с.
8. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 2004. 798 с.
9. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981. 512 с.
10. Математическая энциклопедия. Т. 4. М.: Советская энциклопедия, 1984. 1215 с.
11. Шубин М.А. Лекции об уравнениях математической физики. М.: МЦНМО, 2003. 303 с.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург*

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович,
sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию: 13.10.2014

MODELING THE DYNAMICS OF THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER IN THE NON-STATIONARY TIME PROCESS. PART 1. ABOUT THE SIMPLE LAYER POTENTIAL

N. N. Knyaz'kov, B. P. Sharfarets, E. B. Sharfarets

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, RF

We put the problem of modeling in the electrostatic approximation of the dynamics of the electrical double layer in electrokinetic processes in conditions of non-equilibrium state of the ions' flow. It is the necessity of replacing of the Poisson—Boltzmann equation by the solution of the Neumann's boundary problem for the Poisson equation in the general system of related equations which describe the electrokinetic process as a whole. In this work we considered the problem for a simple layer without account of bulk density of the charges. The required facts from potential theory are presented. The full solution of the problem will be presented in the next part of the work.

Keywords: electrokinetic phenomena, Poisson equation, equation of Nernst—Planck, Neumann's boundary problem, electrical double layer, simple layer potential

REFERENCES

1. Bruus H. Theoretical Microfluidics. Oxford University Press, 2008. 346 p.

Contacts: *Sharfarets Boris Pinkusovich*,
sharb@mail.ru

Article arrived in edition: 13.10.2014