

УДК 541.182+537

© Б. П. Шарфарец, В. Е. Курочкин, 2020

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ НА СУММАРНОМ ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ. I. ПЕРЕМЕННОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ, КРИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

Проанализированы предложенные ранее механизмы создания переменным электрическим полем нелинейных стационарных течений вблизи дисперсных частиц: инерционный и поляризационный. Такое рассмотрение предпринято авторами в целях изучения в следующих работах эффекта совместного использования электрофореза на постоянном и переменном электрических полях. В процессе рассмотрения существующих моделей возникновения стационарных течений при воздействии переменного поля вследствие наличия поляризационных эффектов обнаружено, что, кроме стационарного течения и переменного течения на частоте задающего переменного поля, возникает еще и переменное течение на кратной частоте. Эти результаты могут оказаться полезными при возможном осуществлении электрофореза на суммарном постоянном и переменном электрическом поле.

Кл. сл.: электрофорез, электрическое поле, дисперсная частица, переменные течения, стационарные течения, уравнение Навье—Стокса, функции тока, течения с удвоенной частотой

ВВЕДЕНИЕ

Изучению возможности увеличения подвижности ионов и дисперсных частиц при капиллярном электрофорезе в настоящее время уделяется повышенное внимание. Этому способствуют выявленные в последнее время эффекты, связанные с нелинейной зависимостью между подвижностью ионов (дисперсных частиц) и приложенным электрическим полем (см., например, обзоры [1–3], а также [4, гл. 10]). Причем в разных случаях возникает различная прямая степенная зависимость между скоростью частицы и напряженностью приложенного электрического поля. Обычно эти зависимости рассматриваются для случая постоянного электрического поля.

Кроме прямого влияния на подвижность частиц вследствие нелинейной зависимости между скоростью частиц и напряженностью приложенного постоянного электрического поля, следует отметить также сравнительно недавно открытый и исследованный эффект возникновения в окрестностях частиц при приложении переменного электрического поля целого спектра разнообразных течений различной интенсивности [5, 6] (см. также библиографию в них). Все эти течения имеют общую особенность: их скорость квадратично зависит от напряженности приложенного электрического поля [5, 6]. В работе [6] рассматриваются нелинейные течения, вызванные поляризацией двойного

электрического слоя (ДЭС), в то время как в работе [5], кроме этого, рассмотрено еще два механизма, обуславливающих возникновение стационарных нелинейных течений: инерционного и электрокапиллярного.

В работе [5, с. 65] приведены данные о том, что скорости электрофореза в открытом объеме при постоянном электрическом поле более чем в 25 раз превосходят скорости стационарных течений при приложении переменного электрического поля при одинаковых величинах амплитуд напряженностей электрического поля. Однако в условиях капиллярного электрофореза заряженных частиц вполне может оказаться целесообразным совместное использование и постоянного, и переменного электрических полей. Для этого необходимо критически рассмотреть выбор математического формализма и физических моделей рассматриваемой проблемы.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Настоящая работа посвящена случаю, когда электрофорез осуществляется на переменном электрическом поле. Целью настоящей работы является критический обзор известных в настоящее время посвященных этому вопросу работ, оценка выбора физических и математических моделей, посвященных электрофорезу на перемен-

ном электрическом поле. Существует несколько механизмов образования стационарных течений жидкости в окрестностях частиц. Здесь будет рассмотрено два из них: инерционный и поляризационный механизмы образования стационарных течений в условиях приложения переменного поля. Рассмотрение сопровождается ссылками на работы [5, 6], в которых приведена обширная библиография по анализируемому вопросу.

ИНЕРЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ ТЕЧЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Воздействие на дисперсные частицы переменного электрического поля вызывает их колебательные движения. В этом случае причиной возникновения стационарных течений в окрестности частиц служат инерционные эффекты. Для этих течений, как упоминалось выше, характерна квадратичная зависимость скорости от амплитуды напряженности электрического поля. Данный эффект проявляется как для твердых частиц, так и для капель, совершающих колебательное движение относительно их сферической формы [5, с. 112].

В работе [5, гл. 4] для исследования заявленной тематики за основу берется неусеченная система гидродинамических уравнений Навье—Стокса для несжимаемой вязкой жидкости (см., напримр, [7, § 16]; [8, с. 39, 44]):

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v}, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2)$$

Здесь \mathbf{v} — вектор скорости течения жидкости; ρ и p — соответственно ее плотность и давление в ней; η — динамическая вязкость жидкости.

Отметим, что при рассмотрении этого механизма не принимается допущение о малости числа Рейнольдса, равного отношению инерционного члена $\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$ к вязкому члену $\eta \Delta \mathbf{v}$, и тем самым не отбрасывается нелинейный инерционный член в уравнении (1), что привело бы к линеаризации уравнения движения (1) и соответственно к невозможности моделирования нелинейного течения, которое не может возникнуть в задаче, описываемой линейной моделью. Задача решается в терминах безразмерной функции тока для осесимметричных течений в свободном пространстве. Рассматривается сферическая частица. Тогда (размерные) компоненты вектора скорости $\mathbf{v}(V_R, V_\theta, t)$

можно представить через безразмерную функцию тока для сферических координат [5, с. 113] (см. также Приложение 1)

$$V_R = -\frac{U_0}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}, \quad V_\theta = \frac{U_0}{r \sin \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial r}. \quad (3)$$

Здесь $r = R/a$ — безразмерное расстояние от центра частицы, где a — радиус сферической частицы; U_0 — амплитуда скорости колебательного процесса; Φ — безразмерная функция тока, равная $\Phi = \frac{\Psi}{U_0 a^2}$, где Ψ — размерная функция тока, описанная в Приложении 1; (R, θ, φ) — исходные сферические координаты, отсчитываемые из центра частицы.

После применения к (1) оператора ротор $\nabla \times$ получается следующее общее выражение для вычисления функции тока Φ в сферических координатах [5, с. 113]:

$$E^4 \Phi - Re \cdot \sin \theta \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \frac{E^2 \Phi}{r^2 \sin^2 \theta} - 2 \left(\frac{a}{\delta} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \tau} E^2 \Phi = 0. \quad (4)$$

Здесь $Re = \frac{a U_0}{\nu}$ — число Рейнольдса процесса; $\nu = \eta / \rho$ — кинематическая вязкость; $\delta = \left(\frac{2\nu}{\omega} \right)^{1/2}$ — глубина проникновения вязкой волны; E^2 — оператор Стокса, равный в сферических координатах [8, с. 125] $E^2 = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\sin \theta}{R^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$, а применительно к (4)

$$E^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad [5, с. 113];$$

$\tau = \omega t$ — безразмерное время; ω — угловая частота переменного электрического поля.

Нелинейное по Φ уравнение (4) решается итерациями с помощью разложения

$$\Phi = \Phi_0 + Re \Phi_1 + (Re)^2 \Phi_2 + \dots \quad (5)$$

Вначале получено из (4) решение $\Phi_0(r, \theta, t) = F_0(r, \theta) e^{-i\omega t}$ при $Re = 0$. Решения Φ_n , $n = 2, 3, 4, \dots$ могут быть получены итеративно после подстановки разложения (5) в (4) и последовательного нахождения решений Φ_1, Φ_2, \dots .

Следующее решение ищется в виде $\Phi_1(r, \theta, t) = \Phi_a(r, \theta) + \Phi_i(r, \theta, t)$, а стационарное течение подчиняется уравнению

$$E^4 \Phi_a = \sin \theta \times \left\langle \left[\frac{\partial \operatorname{Re}(\Phi_0)}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial \operatorname{Re}(\Phi_0)}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \frac{E^2 \operatorname{Re}(\Phi_0)}{r^2 \sin^2 \theta} \right\rangle, \quad (6)$$

где $\langle \rangle$ означает усреднение по времени, а $\operatorname{Re}(\Phi_0)$ — действительная часть Φ_0 .

В [5, § 4.2] найдено решение (6) для стационарных течений в окрестности осциллирующих жидких капель, в [5, § 4.3] такое решение найдено для осциллирующих жестких сферических частиц.

В заключение данного пункта отметим, что при нахождении стационарных решений, вызванных инерционными свойствами как жидкости, так и включений, нелинейность учитывалась только в уравнении движения Навье—Стокса (1). Краевые условия, принимавшиеся в задаче, оставались линейными.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СТАЦИОНАРНЫХ ТЕЧЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

План изложения

Поляризационный механизм достаточно хорошо изучен (см., например, [4, гл. 6–8]; [5, 6]; [9, гл. 9]; [10, гл. 3, 4, 11]; [12]).

Далее рассмотрим последовательно поляризацию незаряженных или слабо заряженных частиц, когда отсутствует необходимость учета механизмов концентрационной поляризации и поверхностной проводимости частиц [5, 6]. После чего коснемся более сложного механизма поляризации частиц, когда этими механизмами пренебречь нельзя [11, 12]. Остановимся и на случае сильно заряженных частиц, когда проявляется качественно новый эффект, связанный с наличием у них объемного заряда, квадратичного по напряженности электрического поля [13].

Поляризация слабо заряженных частиц

Общая постановка задачи [5, гл. 5]; [6]

Система уравнений, описывающая рассматриваемый процесс, состоит из гидродинамического блока, включающего модернизированное для малых чисел Рейнольдса уравнение движения (1) (называемое в этом случае уравнением Стокса) и уравнения непрерывности для жидкости (2) (будем далее рассматривать случай совместного дей-

ствия постоянного \mathbf{E}_0 и гармонического \mathbf{E}_1 векторов электрической напряженности), а также уравнения непрерывности потока катионов и анионов (см. Приложение 2) и уравнения Пуассона для потенциала электростатического поля (см. [10, §§ 3.1 и 3.2], а также [5, с. 157]; [6])

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v} + \rho_e \mathbf{E}_0 + \rho_e \mathbf{E}_1, \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{j}^\pm + \frac{\partial c_\pm}{\partial t} = 0, \quad (9)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{4\pi \rho_{el}}{\varepsilon} \quad (\text{в СГСЭ}). \quad (10)$$

Здесь рассматривается случай симметричного электролита с модулем зарядного числа ионов Z и концентрацией зарядов положительного c^+ и отрицательного c^- ; ρ_e — плотность электрического заряда; ε , ε' — соответственно диэлектрическая проницаемость жидкости и частицы. В качестве вектора \mathbf{j}^\pm рассматривается плотность потока этих ионов (см. Приложение 2, (П6))

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^\pm &= c^\pm \mathbf{v}_{\text{migr}} - D^\pm \nabla \cdot c^\pm + c^\pm \mathbf{v} = \\ &= \pm c^\pm \mu^\pm \mathbf{E} - D^\pm \nabla \cdot c^\pm + c^\pm \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (11)$$

где μ — подвижность ионов; D — коэффициент диффузии; \mathbf{E} — вектор напряженности приложенного электрического поля.

Далее будем рассматривать стационарную и нестационарную задачи отдельно.

Нестационарная задача. Диэлектрическая частица в проводящей жидкости [5, § 5.1.1]; [6]

Принимается, что в декартовых координатах поле \mathbf{E}_1 ориентировано вдоль оси Oz : $\mathbf{E}_1(0, 0, E_1)$, где $E_1 = \bar{E}_1 e^{-i\omega t}$. Электрическое поле \mathbf{E}_1 изменяет концентрации положительных $c^+ e^{-i\omega t}$ и отрицательных $c^- e^{-i\omega t}$ ионов. Результирующая плотность заряда ρ_{el} в (10) определяется из выражения

$$\begin{aligned} \rho_{el}(R, \theta, t) &= Ze(c^+(R, \theta) - c^-(R, \theta))e^{-i\omega t} = \\ &= Ze\delta c(R, \theta)e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (11)$$

¹⁾ Отметим, что в оригинальных работах [5, 6] автор рассматривает однородное уравнение движения (7). В качестве источника фигурирует только переменное поле \mathbf{E}_1 . Действие этого источника проявляется в [5, 6] в краевом условии и в распределении поля в отсутствие поляризации.

Здесь e — заряд протона; $\delta c = c^+ - c^-$ — разностная концентрация ионов.

Пусть $\delta c_{\pm}(R, \theta)e^{-i\omega t} = c^{\pm}(R, \theta)e^{-i\omega t} - c_0$ — невязки концентраций катионов и анионов относительно их равновесной концентрации c_0 .

Допущение 1

Принимается допущение о малости числа Пекле $Pe = Va/D \ll 1$, где V — характерная величина амплитуды скорости; a — радиус частицы; D — коэффициент диффузии ионов (принимается одинаковым $D = D^+ = D^-$). Как показано в [10], это условие справедливо даже для заряженных частиц в случае слабой поляризации, т.е. при условии

$$\delta c_{\pm}(R, \theta) \ll c_0. \quad (12)$$

При $Pe \ll 1$ в (11) можно пренебречь конвективным членом $c^{\pm} \mathbf{v}$. После этого система (7)–(10) распадается на две независимые подсистемы: гидродинамическую (7), (8) и электрическую (9), (10). Задача поляризации таким образом решается с помощью только электрической системы (9), (10).

Для упрощения выкладок принимается также допущение о равенстве коэффициентов диффузии $D = D^+ = D^-$ и подвижности $\mu = \mu^+ = \mu^-$ ионов. Тогда (9) сводится к одному выражению

$$-i\omega \delta c = D \Delta \delta c + 2c_0 \mu \Delta \varphi. \quad (13)$$

Окончательно из (10) и (13) получено

$$\Delta \delta c = \gamma^2 \delta c, \quad (14)$$

где $\gamma^2 = \kappa^2 - i\omega/D$; $\kappa = \lambda^{-1}$; λ — длина Дебая. Подставка решения (14) в выражение для $\rho_{el} = Ze \delta c(R, \theta)$, а затем в уравнение Пуассона (10) и учет граничных условий на границах дает окончательно для *диэлектрических частиц*

$$\begin{aligned} \varphi(R, \theta, t) &= \\ &= \varphi_0(R, \theta, t) + \varphi_d(R, \theta, t) + \varphi_p(R, \theta, t), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\delta c(R, \theta, t) = \frac{\varepsilon \gamma^2}{4\pi Ze} \varphi_p(R, \theta, t), \quad (16)$$

где

$$\varphi_0(R, \theta, t) = -\bar{E}_1 R \cos \theta e^{-i\omega t}, \quad (17)$$

$$\varphi_d(R, \theta, t) = a^3 \bar{E}_1 \frac{\cos \theta}{R^2} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \frac{3\kappa^2 \left(1 + \frac{2\varepsilon \gamma^2}{\varepsilon' \kappa^2} \right) \left[(1 - \gamma a)^2 + 1 \right] - (\gamma a)^2}{2\gamma^2 \left(1 + \frac{2\varepsilon}{\varepsilon'} \right) \left[(1 + \gamma a)^2 + 1 \right] - (\kappa a)^2} \right\} e^{-i\omega t}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \varphi_p(R, \theta, t) &= \frac{3a\bar{E}_1 e^{-\gamma(R-a)}}{\gamma R} \left(1 + \frac{1}{\gamma R} \right) \times \\ &\times \frac{(\kappa a)^2}{\left(1 + \frac{2\varepsilon}{\varepsilon'} \right) \left[(1 + \gamma a)^2 + 1 \right] - (\kappa a)^2} \cos \theta e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь φ_0 — потенциал, вызванный исходным полем \mathbf{E}_1 , определяемый из условия, что напряженность, соответствующая потенциалу, равна

$$\mathbf{E}(R, \theta, t) = \mathbf{E}(R, \theta) e^{-i\omega t},$$

$$\mathbf{E}(R, \theta) e^{-i\omega t} \Big|_{R \rightarrow \infty} = \mathbf{E}_1,$$

где \mathbf{E}_1 определен выше: $\mathbf{E}_1(x, y, z, t) = (0, 0, \bar{E}_1) e^{-i\omega t}$, $\bar{E} = \text{const}$.

Составляющая φ_d (19) суммарного потенциала, вызванная поляризацией частицы, представляет собой осциллирующий дипольный момент. Наконец еще одно следствие поляризации, вызванной внешним электрическим полем, — появление скачка потенциала φ_p .

Как видно из (15)–(19), пока все решения исходной системы (9), (10) линейны, являются гармоническими функциями частоты ω исходного электрического поля (отсутствуют постоянная составляющая и кратные гармоники).

Допущение 2. Тонкий двойной слой

Выполняются условия тонкого двойного слоя $\kappa a \ll 1$, частота поля много меньше частоты максвелл-вагнеровской поляризации $\omega \ll D\kappa^2$. В этом случае выражения (16), (18) и (19) упрощаются [5, 6]:

$$\varphi_d(R, \theta, t) = -\frac{a^3 \bar{E}_1 \cos \theta}{2 R^2} e^{-i\omega t}, \quad (20)$$

$$\varphi_p(R, \theta, t) = \frac{3a\bar{E}_1}{2} \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \kappa a} e^{-\kappa(R-a)} \cos \theta e^{-i\omega t}, \quad (21)$$

$$\delta c(R, \theta, t) = -c_0 \left(\frac{2eZ}{kT} \right) \varphi_p(R, \theta, t). \quad (22)$$

Допущение 3. Малость числа Духина

$$Du \approx \frac{\exp\left(\frac{e\Psi_d}{2kT}\right)}{\kappa a} \ll 1. \text{ Здесь } \Psi_d \text{ — штерновский}$$

потенциал. Приведенные выше выкладки справедливы при отсутствии у частицы поверхностного заряда, наличие которого, согласно [10], вызывает необходимость учета эффектов, связанных с поверхностной проводимостью и концентрационной поляризацией. Для частиц с тонким двойным слоем относительный вклад этих эффектов характеризуется величиной числа Du . Отсюда следует, что при условии тонкого двойного слоя поляризацию слабо заряженных частиц, т.е. когда $\frac{e\Psi_d}{2kT} \leq 1$,

можно не только качественно, но и количественно описывать как поляризацию незаряженных частиц [10]. В связи с этим предложенная в [5, 6] теория в случае частиц с тонким двойным слоем пригодна для описания не только незаряженных, но и также слабо заряженных частиц, отвечающих условию $Du \ll 1$.

При этом найденное распределение $\varphi_p(R, \theta, t)$ и разностной концентрации ионов $\delta c(R, \theta, t)$ в пределах двойного слоя необходимо изменить на величину сферически симметричных добавок $\Psi(R)$ и $\delta c_0(R)$, характеризующих распределение соответственно потенциала и концентрации объемного заряда в равновесном двойном слое [5, с. 166]; [6].

Кроме поляризации диэлектрических частиц, в [5, § 5.1.2] рассмотрен также случай поляризации идеально поляризуемой частицы. Техника решения этой задачи идентична технике, приведенной выше. Отличия состоят лишь в граничных условиях.

Отметим в заключение этого раздела, что до сих пор рассматривались только линейные модели, при которых не должно создаваться эффекта возникновения стационарных течений.

Стационарные поляризационные течения, вызванные переменным электрическим полем.

Диэлектрическая частица в проводящей жидкости [5, § 5.2]; [6]

Электроосмотическое скольжение жидкости по поверхности частицы вызвано действием тангенциальной составляющей электрического поля на распределенные в подвижной части двойного слоя электрические заряды. При тонком двойном слое $\kappa a \gg 1$ полагается, что скорость жидкости на поверхности частицы совпадает со скоростью электроосмотического обтекания этой частицы.

Допущение 4 [5, с. 170]; [6]

Изменение скорости электроосмоса по поверхности частицы за счет выделения в диффузном слое двойного слоя при $\kappa a \gg 1$ поляризационных зарядов формально можно учесть с помощью добавки в формуле Смолуховского к равновесному ζ -потенциалу величины $\varphi_p^0 = \varphi_p(a, \theta, t)$, действительной составляющей выражения (21) для скачка потенциала (21) в точке $R = a$: $\varphi_p(R, \theta, t)|_{R=a}$, вызванного поляризацией двойного слоя

$$\varphi_p^0 = \frac{3a\bar{E}_1}{2} \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \kappa a} \cos \theta \cos \omega t. \quad (23)$$

Кроме того, меняется и значение электрического поля, вызывающего движение: кроме тангенциальной составляющей поля E_1 , добавляется тангенциальная составляющая электрического поля, вызванного скачком потенциала поля φ_d . В результате тангенциальная составляющая скорости жидкости при $R = a$ равна [5, с. 171]; [6]

$$V_\theta|_{R=a} = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta} (\zeta + \varphi_p^0) \frac{\partial(\varphi_0 + \varphi_d)}{a\partial\theta} \Big|_{R=a}. \quad (24)$$

Здесь φ_p^0 определяется из (23):

$$\varphi_0(R = a, \theta, t) = -a\bar{E}_1 \cos \theta \cos \omega t. \quad (25)$$

φ_d определяется в (20) при $R = a$ и с заменой экспоненты ее действительной частью

$$\begin{aligned} \varphi_d(a, \theta, t) &= -\frac{a^3 \bar{E}_1 \cos \theta}{2} \frac{\cos \omega t}{a^2} = \\ &= -\frac{a \bar{E}_1}{2} \cos \theta \cos \omega t. \end{aligned} \quad (26)$$

Радиальная компонента скорости на поверхности частицы равна нулю

$$V_R|_{R=a} = 0. \quad (27)$$

На бесконечности для радиальной скорости ставится краевое условие

$$V_R|_{R \rightarrow \infty} = U_0 = \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta} \bar{E}_1 e^{-i\omega t}. \quad (28)$$

Для описания осесимметричных в данном случае течений в окрестности частицы решается система уравнений (7), (8), (24), (27), (28). Для этого в [5, 6] используется функция тока Φ (3). Согласно [5, 6], решение (как отмечает автор, *линейной*

задачи) ищется в виде

$$\Phi(r, \theta, t) = \Phi_0(r, \theta, t) + \Phi_p(r, \theta, t), \quad (29)$$

где $\Phi_0(r, \theta, t)$ соответствует решению задачи об электрофорезе в переменном электрическом поле без учета поляризации двойного слоя и соответствует члену Φ_0 в разложении (5), который раскрыт в [5, с. 119] и представляет собой периодическую функцию времени с частотой ω ; $\Phi_p(r, \theta, t)$ — искомая добавка к решению, обусловленная только поляризацией частицы. Функция $\Phi_p(r, \theta, t)$ ищется в [5, 6] в виде

$$\Phi_p(r, \theta, t) = \Phi_a(r, \theta) + \Phi_t(r, \theta, t), \quad (30)$$

где $\Phi_a(r, \theta) = \langle \Phi_p(r, \theta, t) \rangle_t$, где $\langle \rangle_t$ означает осреднение по времени.

В [5, с. 172, 173]; [6] приведены окончательные уравнения и граничные условия для определения функции тока Φ_a , а также связанной с ней скорости течения:

$$E^4 \Phi_a = 0, \quad (31)$$

$$\Phi_a \Big|_{r=1} = \frac{\Phi_a}{r^2} \Big|_{r \rightarrow \infty} = 0, \quad (32)$$

$$\frac{\partial \Phi_a}{\partial r} \Big|_{r=1} = -a \sin^2 \theta \cos \theta. \quad (33)$$

Решение системы (31)–(33) имеет вид [5, с. 173]; [6]:

$$\Phi_a(r, \theta) = -\frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{1}{r^2} \right) \sin^2 \theta \cos \theta,$$

и соответственно для компонент скорости:

$$V_r(r, \theta) = -\frac{\alpha U_0}{2} \left(1 - \frac{1}{r^2} \right) (3 \sin^2 \theta - 1),$$

$$V_\theta(r, \theta) = \alpha U_0 \frac{1}{r^4} \sin \theta \cos \theta,$$

где

$$\alpha = \frac{9}{32 U_0} \frac{\varepsilon \bar{E}_1^2 a}{\pi \eta} \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \kappa a}.$$

Таким образом, на примере диэлектрической сферической частицы показан механизм образования поляризационных нелинейных течений, индуцированных переменным электрическим полем.

Аналогичные результаты получены в [5, 6] и для идеально поляризуемых сферических частиц. В [5, 6] приведены различия в решениях для этих двух случаев, на которых здесь не останавливаемся.

Замечания по поводу приведенных в [5, 6] результатов, полученных для нелинейных поляризационных течений

Остановимся на некоторых замечаниях к изложенным выше результатам, касающимся поляризационных течений.

Во-первых, изначально автор рассматривается линейная (как он сам утверждает в [6, с. 363]) задача (7), (8), (24), (27) и (28) (нумерация соответствует настоящей работе). После чего делается вывод о наличии возможности искать ее решение в виде суммы периодической функции времени с частотой ω , совпадающей с частотой внешнего электрического поля, и не зависящей от времени функции (см. выражения (29), (30)). Однако известно, что в линейной задаче при наличии периодического по времени источника невозможно получение аperiodического решения.

Во-вторых, автор рассматривает линейную однородную систему уравнений движения Навье—Стокса (7), (8). Однако краевое условие (24) по умолчанию предполагает нелинейность задачи в силу того, что, несмотря на наличие исходного поля частотой ω , явочным порядком появляются постоянная составляющая $\omega = 0$ и кратная частота 2ω . Поэтому для справедливости утверждения о линейности рассматриваемой задачи необходимо сторонний источник характеризовать краевыми условиями (24)–(28).

В-третьих, если рассмотреть краевое условие (24), то выясняется неотмеченное автором [5, 6] еще одно качество получаемого решения. А именно: разложим краевое условие (24) на слагаемые

$$V_\theta \Big|_{R=a} = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta a} \times \left(\zeta \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi_d}{\partial \theta} \right) + \varphi_p^0 \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi_d}{\partial \theta} \right) \right) \Big|_{R=a}.$$

Учитывая выражения для φ_p^0 (23), φ_0 (25) и φ_d (26), а также что $\zeta = \text{const}$, делаем вывод о том, что первое слагаемое в нем $\zeta \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi_d}{\partial \theta} \right)$ содержит гармоники только исходной частоты ω , в то время как слагаемое $\varphi_p^0 \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi_d}{\partial \theta} \right)$ содержит как постоянную составляющую, соответствующую $\omega = 0$, отвечающую за наличие стационарного те-

чения, так и гармонику двойной частоты 2ω . Таким образом, в процессе присутствует *три*, а не *две* составляющие поляризационного течения: стационарное течение, соответствующее $\omega=0$, периодическое по времени течение с частотой ω и *периодическое по времени течение с двойной частотой 2ω* .

По мнению авторов, способ решения задачи (7)–(10) в работах [5, 6] является несколько искусственным, поскольку изначально ставится линейная задача, а затем привносятся нелинейные артефакты типа краевого условия (24). Видимо, поэтому в [5, 6] не была обнаружена составляющая решения на кратной частоте 2ω , что, впрочем, не умаляет изобретательности автора работ [5, 6] в решении столь сложной задачи.

ВЫВОДЫ

В работе проанализированы два предложенных ранее механизма создания переменным электрическим полем нелинейных стационарных течений вблизи дисперсных частиц. Из существующих рассмотрены два механизма, инициирующих создание стационарных течений: инерционный и поляризационный. Такое рассмотрение предпринято авторами в целях изучения в следующих работах эффекта совместного использования электрофореза на постоянном и переменном электрических полях. В процессе рассмотрения существующих моделей возникновения стационарных течений при воздействии переменного поля вследствие наличия поляризационных эффектов обнаружено, что, кроме стационарного течения и переменного течения на частоте задающего переменного поля, возникает еще и переменное течение на кратной частоте. Эти результаты могут оказаться полезными при возможном осуществлении электрофореза на суммарном постоянном и переменном электрическом поле.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ФУНКЦИИ ТОКА

Для течений несжимаемой жидкости часто используется метод функции тока, позволяющий свести решение к нахождению единственной скалярной функции — функции тока $\psi(x, y)$. Для двумерных задач используется функция тока Лагранжа [8, § 3.1]. Существуют классы трехмерных течений, которые также можно единственным образом описать с помощью одной скалярной функции. Практически очень важным случаем является обтекание тела вращения потоком жидкости, параллельным его оси симметрии (осесимметричные течения). В этом случае используется метод функ-

ций тока, предложенный Дж. Стоксом. Функция тока в общем случае несжимаемой жидкости, когда справедливо полное уравнение движения Навье—Стокса [8, с. 124]

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v},$$

подчиняется динамическому уравнению

$$\nu E^4 \psi - \gamma \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{\partial \psi}{\partial \gamma} \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{E^2 \psi}{\gamma^2} - \frac{\partial}{\partial t} (E^2 \psi) = 0.$$

В случае уравнения Стокса

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \Delta \mathbf{v},$$

когда силы вязкости превосходят инерционные силы (малые числа Рейнольдса), функция тока подчиняется уравнению [8, с. 124], но в уравнении для функции тока нелинейный член выпадает:

$$\nu E^4 \psi - \frac{\partial}{\partial t} (E^2 \psi) = 0.$$

В стационарном случае это уравнение максимально упрощается

$$E^4 \psi = 0.$$

Дифференциальный оператор E^2 (оператор Стокса) в цилиндрических координатах выражается так [8, с. 123]:

$$E^2 = \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta - \frac{2}{\gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma}.$$

Фигурирующие в динамических уравнениях независимые переменные $\psi = \psi(\gamma, z)$ таковы: z — ось симметрии; γ — расстояние, отсчитываемое по нормали к оси симметрии, что совпадает с азимутально-симметричной цилиндрической системой координат (ρ, z) .

В сферических координатах выражение для E^2 имеет вид [8, с. 125]:

$$E^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right).$$

Выражение для оператора E^2 в криволинейных координатах вращения (q_1, q_2, φ) представлено в работе [8, выражение (4.7.17)].

Граничные условия для функции тока приводятся в работе [8, § 4.13]. Кроме того, в [8, § 4.23] приведена схема получения решения уравнения $E^4 \psi = 0$ с помощью решения уравнения $E^2 \psi = 0$.

Отметим, что после получения решения $\psi = \psi(\gamma, z)$ компоненты скорости течения могут быть определены из соотношения [8, с. 119]

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\gamma} [\mathbf{i}_\varphi, \nabla \psi] = - \left[\nabla, \frac{\psi}{\gamma} \mathbf{i}_\varphi \right].$$

Что дает для цилиндрической системы координат

$$v_\rho = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial z}, \quad v_z = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \rho},$$

и для сферической системы координат

$$V_R = - \frac{1}{R^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \quad V_\theta = \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial R}.$$

В более общем случае, если (q_1, q_2, φ) образуют правую систему ортогональных криволинейных координат вращения, составляющие скорости (v_1, v_2) определяются выражением (4.4.3) работы [8].

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. УРАВНЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОСТИ

Дифференциальная форма общего уравнения непрерывности такова [14]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = \sigma. \quad (\text{П1})$$

Здесь ρ — объемная плотность некоторой величины q ; \mathbf{j} — плотность потока величины q ; σ — скорость изменения величины q в единице объема. В случае, если величина q сохраняется (например, энергия), то (П1) записывается в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (\text{П2})$$

Электромагнетизм. В случае, если в качестве величины q рассматривается совокупный электрический заряд некоторого объема жидкости, тогда аналогом объемной плотности ρ следует рассматривать объемную плотность заряда ρ_e , в качестве плотности потока заряда следует рассматривать вектор плотности электрического тока и (П1) переписывается в виде

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = \sigma_e, \quad (\text{П3})$$

где σ_e — добавление величины заряда q в единицу объема в единицу времени за счет внешнего источника.

В случае $\sigma_e = 0$ уравнение (П3) приводится к виду (П2)

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (\text{П4})$$

а в стационарном случае, когда плотность заряда не зависит от времени $\rho_e(\mathbf{x}, t) = \rho_e(\mathbf{x})$, выражение (П4) сводится к уравнению

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (\text{П5})$$

Далее для других физических явлений рассматриваем случаи сохранения величины q , т.е. $\sigma = 0$.

Теория волн. В теории волн уравнение непрерывности выражает собой закон сохранения энергии в элементарном объеме, в котором распространяются волны любой природы:

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0.$$

Здесь w — плотность энергии W ; $\mathbf{j} = \mathbf{j}(x, y, z, t)$ — вектор плотности потока энергии в точке четырех векторов (\mathbf{x}, y, z, t) .

Гидродинамика. В гидродинамике уравнение непрерывности записывают так (его также называют уравнением неразрывности)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0,$$

где $\rho = \rho(x, y, z, t)$ — плотность жидкости; $\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t)$ — вектор скорости жидкости; $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ — вектор плотности потока жидкости с направлением, совпадающим с направлением вектора скорости. Для однородной несжимаемой жидкости $\rho = \text{const}$, и уравнение непрерывности упрощается

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0.$$

Движение ионов в жидкости. В работе [10, гл. 3, §§ 1, 2] уравнение непрерывности рассматривается применительно к следующим величинам: в качестве величины q принимается количество в некотором объеме некоторых одинаковых ионов. Тогда в качестве плотности величины q рассматривается объемная концентрация этих ионов c (количество ионов в единице объема). В качестве вектора \mathbf{j} рассматривается плотность потока этих ионов (количество ионов, проходящих через единичную площадку, нормальную направлению их результирующей скорости в единицу времени). Вектор \mathbf{j} описывается уравнением Нернста—

Планка (см., например, [2]; [15, с. 157]; [16, с. 245])

$$\mathbf{j}^{\pm} = c^{\pm} \mathbf{v}_{\text{migr}} - D^{\pm} \nabla \cdot c^{\pm} + c^{\pm} \mathbf{v} = \\ = \pm c^{\pm} \mu^{\pm} \mathbf{E} - D^{\pm} \nabla \cdot c^{\pm} + c^{\pm} \mathbf{v}. \quad (\text{П6})$$

Здесь c — концентрация рассматриваемого вида ионов; D — коэффициент диффузии этого иона; \mathbf{v} — вектор скорости окружающей жидкости; \mathbf{v}_{migr} — миграционная скорость иона, равная [15, с. 144]

$$\mathbf{v}_{\text{migr}} = \mu \mathbf{E} = \frac{Ze}{6\pi\eta a} \mathbf{E};$$

μ — миграционная подвижность иона; Z — зарядное число иона (валентность с учетом знака заряда); e — заряд протона; η — динамическая вязкость жидкости; a — радиус иона; верхний индекс \pm относится соответственно к величинам, характеризующим катионы и анионы.

Окончательно уравнение непрерывности потока ионов записывается стандартно в виде (см., например, [10, с. 76])

$$\frac{\partial c^{\pm}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}^{\pm} = 0, \quad (\text{П7})$$

где вектор плотности потока ионов \mathbf{j} определяется уравнением Нернста—Планка (П6).

В случае неизменной концентрации ионов последнее уравнение модифицируется к виду (см., например, [10, с. 61])

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0.$$

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-00780-20-00 по теме № 0074-2019-0013 Министерства науки и высшего образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков А.Н., Курочкин В.Е., Шарфарец Б.П. О нелинейности электрокинетических явлений. Обзор // Научное приборостроение. 2020. Т. 30, № 1. С. 17–21. URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst1.php#abst2>
2. Курочкин В.Е., Шарфарец Б.П. О подвижности ионов при электрофорезе в однородной жидкости и в пористых средах в случае линейной зависимости скорости от амплитуды вектора электрической напряженности // Научное приборостроение. 2020. Т. 30, № 2. С. 33–40. URL: <http://iairas.ru/mag/2020/abst2.php#abst5>

3. Мицук Н.А., Барина Н.О. Теоретическое и экспериментальное исследование нелинейного электрофореза // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73, №: 1. С. 74–82. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15598772>
4. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.
5. Мурцовкин В.А. Электродинамические эффекты в поверхностных явлениях. Дис. ... д. ф.-м. н. М.: Инст. физ. химии, 1992. 300 с.
6. Мурцовкин В.А. Нелинейные течения вблизи поляризованных дисперсных частиц // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58, № 3. С. 358–367.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
8. Хэпфель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 630 с.
9. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2016. 708 с.
10. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова думка, 1972. 207 с.
11. Шилов В.Н., Духин С.С. Теория поляризации диффузной части двойного слоя сферической частицы в переменном электрическом поле // Коллоидный журнал. 1970. Т. 32, № 1. С. 117–123.
12. Симонов И.Н., Шилов В.Н. Теория поляризации диффузной части тонкого двойного слоя сферических проводящих частиц в переменном электрическом поле // Коллоидный журнал. 1973. Т. 35, № 2. С. 381–385.
13. Симонова Т.С., Духин С.С. Нелинейная поляризация диффузной части тонкого двойного слоя сферической частицы // Коллоидный журнал 1976. Т.38, №1. С. 79–85.
14. Continuity equation // Wikipedia. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Continuity_equation
15. Bruus H. Theoretical microfluidics. Oxford University Press, 2008. 346 p.
16. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.

**Институт аналитического приборостроения,
Санкт-Петербург**

Контакты: Шарфарец Борис Пинкович,
sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию 8.05.2020

ELECTROPHORESIS ON THE TOTAL CONSTANT AND HARMONIC ELECTRIC FIELD. I. HARMONIC ELECTRIC FIELD, A REVIEW OF THE STATE OF THE ISSUE

B. P. Sharfarets, V. E. Kurochkin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The previously proposed mechanisms for creating an alternating electric field of nonlinear stationary flows near dispersed particles: inertial and polarizing, are analyzed. Such a consideration was undertaken by the authors in order to study in the following works the effect of the joint use of electrophoresis in a constant and an alternating electric field. In the process of considering the existing models of the appearance of stationary flows under the influence of an alternating field due to the presence of polarization effects, it was found that in addition to the stationary flow and the sinusoidal flow at the frequency of the driving sinusoidal field, an sinusoidal flow occurs at a dual frequency. These results may be useful in the possible implementation of electrophoresis in the total constant and alternating electric field.

Keywords: electrophoresis, electric field, dispersed particle, variable flows, stationary flows, the Navier-Stokes equation, double frequency flows

REFERENCES

1. Zhukov A.N., Kurochkin V.E., Sharfarets B.P. [On the non-linearity of electrokinetic phenomena. Overview]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 1, pp. 17–21. DOI: 10.18358/np-30-1-i1721 (In Russ.).
2. Kurochkin V.E., Sharfarets B.P. [On the mobility of ions during electrophoresis in a homogeneous liquid and in porous media in the case of a linear dependence of the velocity on the amplitude of the electric voltage vector]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2020, vol. 30, no. 2, pp. 33–40. DOI: 10.18358/np-30-2-i3349 (In Russ.).
3. Mishchuk N.A., Barinova N.O. [Theoretical and experimental study of nonlinear electrophoresis]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2011, vol. 73, no. 1, pp. 74–82. DOI: 10.1134/S1061933X11010133
4. Duhin S.S., Deryagin B.V. *Elektroforez* [Electrophoresis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 328 p. (In Russ.).
5. Murtcovkin V.A. *Elektrohidrodinamicheskie efekty v poverkhnostnykh yavleniyah*. Diss. dok. fiz. mat. nauk [Electrohydrodynamic effects in the superficial phenomena. dock. phys. math. sci. diss.]. Moscow, Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences, 1992. 300 p. (In Russ.).
6. Murtcovkin V.A. [Nonlinear flows near polarized particulate matter]. *Kolloidny zhurnal* [Colloid journal], 1996, vol. 58, no. 3, pp. 358–367. (In Russ.).
7. Landau L.D., Lifshiz E.M. *Teoreticheskaya fizika. T. 6. Gidrodinamika* [Theoretical physics. Vol. 6. Hydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 736 p. (In Russ.).
8. Happel J., Brenner H. *Low Reynolds number hydrodynamics*. Springer, Netherlands, 1983. 553 p. (Russ. Ed.: Happel Dzh., Brenner G. *Gidrodinamika pri malykh chislakh Rejnolds*. Moscow, Mir Publ., 1976. 630 p. DOI: 10.1007/978-94-009-8352-6.
9. Levich V.G. *Fiziko-himicheskaya gidrodinamika* [Physical and chemical hydrodynamics]. Moscow—Izhevsk, Institute of Computer Science, 2016. 708 p. (In Russ.).
10. Dukhin S.S., Shilov V.N. *Dielektricheskie yavleniya i dvoynoy sloj v dispersnykh sistemah i polielektrolitah* [Dielectric phenomena and double layer in disperse systems and polyelectrolytes]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1972. 207 p. (In Russ.).
11. Shilov V.N., Dukhin S.S. [Theory of polarization of the diffuse part of the double layer of a spherical particle in a variable electric field]. *Kolloidny zhurnal* [Colloid journal], 1970, vol. 32, no. 1, pp. 117–123. (In Russ.).
12. Simonov I.N., Shilov V.N. [Theory of polarization of the diffuse part of the thin double layer of spherical conducting particles in an alternating electric field]. *Kolloidny zhurnal* [Colloid journal], 1973, vol. 35, no. 2, pp. 381–385. (In Russ.).
13. Simonova T.S., Dukhin S.S. [Nonlinear polarization of diffuse part of thin double layer of spherical particle]. *Kolloidny zhurnal* [Colloid journal], 1976, vol. 38, no. 1. pp. 79–85. (In Russ.).
14. Continuity equation // Wikipedia.
URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Continuity_equation
15. Bruus H. *Theoretical microfluidics*. Oxford University Press, 2008. 346 p.
16. Newman J. *Electrochemical Systems*. Wiley-Interscience, 672 p. (Russ. Ed.: Nyumen Dzh. *Elektrohimicheskie sistemy*. Moscow, Mir Publ., 1977. 464 p.).

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

Article received by the editorial office on 8.05.2020