

УДК 539.19+ 532.5.032

© А. Н. Жуков, В. Е. Курочкин, Б. П. Шарфарец, 2019

О НЕЛИНЕЙНОСТИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ. ОБЗОР

В результате проведенного обзора работ по нелинейным электрокинетическим явлениям сделаны следующие выводы. Использование электрокинетических эффектов при значительных величинах напряженности внешнего электрического поля может значительно поднять электроосмотическую и электрофоретическую скорости, которые меняются с ростом напряженности стороннего электрического поля: линейно для линейных моделей электрокинетики, кубично при умеренных величинах напряженности поля и квадратично при больших напряженностях электрического поля. Учет этих обстоятельств позволит получать повышенные электрофоретические и электроосмотические скорости жидкости и существенно увеличивать соответствующую подвижность.

Кл. сл.: электрокинетические эффекты, линейные модели электрокинетики, подвижность, электроосмос, электрофорез

ВВЕДЕНИЕ. ФОРМУЛИРОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В электрохимии традиционно при изучении электрокинетических явлений (ЭКЯ) (электроосмос, электрофорез и обратные к ним потенциал течения (эффект Квинке) и потенциал седиментации (эффект Дорна)) при изучении формальной связи между характерными скоростями движения в этих явлениях U и амплитудой напряженности стороннего электрического поля E используется линейное приближение $U \sim f(\Gamma)E^1$. Здесь Γ характеризует параметры рассматриваемых электрокинетических процессов. Такое приближение справедливо лишь в слабых электрических полях $E = |\mathbf{E}|$. Именно так описаны электрокинетические процессы в известных публикациях [2–5] и др., и область ЭКЯ, где это справедливо, уместно назвать областью линейных, или классических, ЭКЯ. При больших величинах E это приближение может стать неприемлемым вследствие нарушения линейной зависимости $U \sim F(E)$. Это может быть следствием как нарушения линейности этой зависимости, так и изменения физики самого электрокинетического процесса по мере роста величины E .

Задачей настоящей работы является обзор известных на настоящий момент методов решения нелинейных задач динамики в условиях нелинейных ЭКЯ.

ОБЗОР МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧ ЭКЯ

Нелинейности, связанные с пондеромоторной силой

В основе математического формализма при получении зависимости $U \sim F(E)$ лежит выбор замкнутой системы уравнений электрогидродинамики (см., например, [6–11]), в которую, в частности, входит уравнение Навье—Стокса движения жидкости

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

Уравнение (1) есть уравнение сохранения импульса для несжимаемой жидкости с динамической вязкостью η , с плотностью ρ , скоростью течения \mathbf{v} и давлением в жидкости p . В правой части (1) фигурирует т.н. пондеромоторная сила \mathbf{f} , которая в жидкостях обычно представляется в виде выражения Гельмгольца [12, с. 95]

$$\mathbf{f} = \rho_e \mathbf{E} - \frac{\epsilon_0}{2} E^2 \nabla \epsilon + \frac{\epsilon_0}{2} \nabla \left(E^2 \rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_T. \quad (2)$$

¹ Это же относится и, например, к зависимости величины средней плотности тока \bar{i} от разности давления Δp в случае потенциала течения $\bar{i} \sim f_1(\Gamma) \Delta p$ (см., например, [1]).

Здесь $\rho_e E$ — сила Кулона, с которой действует электрическое поле E на имеющиеся в жидкости заряды с объемной плотностью (заряд единицы объема жидкости) ρ_e ; второй член — сила, прикладываемая к жидкости при наличии неоднородности электрического поля ($\varepsilon \neq \text{const}$), и третий член (потенциальный) называется стрикционным давлением и может объединяться с гидродинамическим давлением; ε_0 — электрическая постоянная; ε — относительная диэлектрическая проницаемость жидкости; T — абсолютная температура жидкости. В традиционной электрокинетике величина объемной плотности заряда принимается независимой от величины стороннего электрического поля.

Первый член выражения для пондеромоторной силы — сила Кулона $\rho_e E$ — обычно доминирует, особенно при наличии постоянного электрического поля E в проводящих жидких диэлектриках. Второй член — сила, прикладываемая к жидкости при наличии неоднородности электрического поля. Обычно она меньше силы Кулона и может доминировать при приложении переменного электрического поля к изолятору. Третий (потенциальный) член называется стрикционным давлением и может объединяться с гидродинамическим давлением [7, с. 124]. Как было показано в [10], при подаче наряду с постоянным электрическим полем и переменного электрического поля при существенной величине второго и третьего членов в (2) могут возникать кратные (паразитные) гармоники колебаний. Это и может являться критерием существенности величины второго и третьего членов в (2).

Таким образом, при использовании модели (1), (2) в этих уравнениях может возникнуть нелинейность по электрическому полю до порядка $|f| \sim O(E^2)$. При этом плотность заряда ρ_e полагалась независимой от величины E . На практике, впрочем, обычно обходятся линейной зависимостью пондеромоторной силы [2–5 и др.]

$$f \approx \rho_e E. \quad (3)$$

Нелинейности, связанные с поляризацией двойного электрического слоя

Сравнительно недавно появились работы, в которых теоретически было предсказано и подтверждено на практике наличие зависимости плотности заряда ρ_e от величины напряженности электрического поля применительно к электрокинетическим задачам (см., например, оригинальные и обзорные работы [13–20]). Такого сорта задачи были отнесены к нелинейной электрокинетике.

Так, в работе [3] гл. 10 посвящена рассмотрению нелинейных электрокинетических явлений. Там, в частности, отмечается [3, с. 195], что общей чертой всех существующих теорий поляризации двойного слоя является учет только линейных по полю эффектов, поэтому имеющиеся формулы зависимости скоростей справедливы лишь в слабых полях.

За время, прошедшее после выхода работы [3], произошел существенный прогресс в этом направлении. Так, например, в работах [13–15] рассматривается электроосмос с индуцированным зарядом. Речь идет о том, что в результате поляризации двойного слоя на границе раздела (твердое тело—жидкость) в сильном электрическом поле нарушается линейная зависимость $U \sim F(E)$, характерная для слабых полей. Происходит это потому, что в сильных полях электрокинетический потенциал перестает быть независимым от амплитуды внешнего поля E и становится от него линейно зависимым

$$\zeta \sim E. \quad (4)$$

Как следствие меняется линейная зависимость $U \sim E$ для слабых полей на квадратичную зависимость

$$U \sim E^2, \quad (5)$$

т.е. лишняя степень E возникает за счет линейного роста величины электрокинетического потенциала от этой величины.

В работе [16] рассматриваются два вида нелинейного электрофореза, которые можно обнаружить в сильных электрических полях (несколько сотен В/см). Первый ("классический" нелинейный электрофорез) обусловлен взаимодействием внешнего поля с индуцированными полем ионными зарядами в двойном электрическом слое в условиях, когда вызванные полем изменения концентрации электролита остаются небольшими по сравнению с его равновесными значениями (т.е. в отсутствие внешнего электрического поля). В этом случае зависимость скорости U_{eph} классического нелинейного электрофореза определяется выражением²

$$U_{\text{eph}} = \mu_{\text{eph}} E + \mu_{\text{eph-3}} E^3. \quad (6)$$

Здесь μ_{eph} — подвижность частицы при линейном электрофорезе, когда нелинейность еще не учиты-

² Здесь и далее при обзоре [16] следует иметь в виду, что в этой работе приведены все необходимые ссылки на первоисточники. В частности, отмечается значительный вклад в рассматриваемую тематику таких ученых, как С.С. Духин, Н.А. Мишук и В.Н. Шилов.

вается; $\mu_{\text{eph-3}}$ — подвижность, соответствующая третьей степени амплитуды внешнего поля E^3 ; $\mu_{\text{eph-3}}$ от поля E не зависит, выражения для $\mu_{\text{eph-3}}$ приведены в [16] (выражения [16, (5) и (5a)] для различных случаев).

Второй, так называемый "сверхбыстрый электрофорез" связан с взаимодействием сильного внешнего поля с вторичным диффузным слоем противоионов, который индуцируется вне первичного (классического) диффузного слоя самим внешним полем вследствие концентрационной поляризации. "Сверхбыстрый электрофорез" предсказывает квадратичную зависимость скорости электрофореза однополярных (ионных или электронных) проводящих частиц от градиента внешнего поля и линейную зависимость от размера частиц в сильных электрических полях. Это резко контрастирует с законами классического электрофореза. Выражение для скорости электрофореза проводящих частиц ионного типа определяется квадратичной зависимостью от поля E

$$U_{\text{eph}} \approx \frac{16 \varepsilon \varepsilon_0 a}{27 \eta} E^2. \quad (7)$$

Здесь a — радиус частицы.

Электрофоретическую скорость частиц с электронной проводимостью можно приблизительно оценить [16, выражение (7)]

$$U_{\text{eph}} \approx \frac{4 \varepsilon \varepsilon_0 (2E - \Phi_d)^2}{27 \eta a}. \quad (8)$$

Здесь Φ_d — напряжение разложения электролита.

Скорость электрофореза в случае существования пространственного заряда с обеих сторон частицы (это справедливо для проводящих частиц электронного типа) также приведена в [16, выражение (8)]. В этом случае также сохраняется отмеченная квадратичная зависимость $U_{\text{eph}} \sim E^2$.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного короткого обзора можно сделать следующие выводы.

Использование электрокинетических эффектов при значительных величинах напряженности внешнего электрического поля может значительно поднять электроосмотическую и электрофоретическую скорости, которые меняются с ростом напряженности стороннего электрического поля согласно зависимостям: $U \sim E$ для линейных

электрокинетических явлений; $U \sim E^3$ для умеренных значений величин E , но таких, что электрокинетические явления уже перестают быть линейными; $U \sim E^2$ — для больших значений величины E . Учет этих обстоятельств позволяет получать повышенные электрофоретические и электроосмотические скорости жидкости и существенно увеличивать соответствующие подвижности.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-00780-19-02 по теме № 0074-2019-0013 Министерства науки и высшего образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарфарец Б.П. Реализация приемной антенны на механизме электрокинетического явления "потенциал течения" // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, № 2. С. 103–108.
URL: <http://iairas.ru/mag/2019/abst2.php#abst13>
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.
3. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 332 с.
4. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
5. Bruus H. Theoretical Microfluidics. Oxford University Press, 2008. 346 p.
6. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей: физические основы электрогидродинамики. М.: Наука, 1979. 320 с.
7. Electrohydrodynamics / Edited by Antonio Castellanos. Wien: Springer-Verlag, 1998. 362 p.
8. Мелчер Дж., Тейлор Дж. Электрогидродинамика: обзор роли межфазных касательных напряжений // Механика: Сб. переводов. 1971. № 5. С. 66–99.
9. Болога М.Н., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
10. Шарфарец Б.П. Применение системы уравнений электрогидродинамики для математического моделирования нового способа электроакустического преобразования // Научное приборостроение. 2018. Т. 28, № 4. С. 127–134.
URL: <http://iairas.ru/mag/2018/abst4.php#abst21>
11. Шарфарец Б.П. Система уравнений электрогидродинамики применительно к электроосмотическим процессам // Научное приборостроение. 2019. Т. 29, № 1. С. 135–142.
URL: <http://iairas.ru/mag/2019/abst1.php#abst20>
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
13. Squires T.M., Bazant M.Z. Induced-charge electro-osmosis // J. Fluid Mech. 2004. Vol. 509. P. 217–252. DOI: 10.1017/S0022112004009309

14. Squires T.M., Bazant M.Z. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis // J. Fluid Mech. 2006. Vol. 560. P. 65–101. DOI: 10.1017/S0022112006000371
15. Bazant M.Z., Kilic M.S., Storey B.D., Ajdari A. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions // Advances in Colloid and Interface Science. Elsevier, 2009. Vol. 152. P. 48–88. DOI: 10.1016/j.cis.2009.10.001
16. Barany S. Electrophoresis in strong electric fields // Advances in Colloid and Interface Science. Elsevier, 2009. Vol. 147-148. P. 36–43. DOI: 10.1016/j.cis.2008.10.006
17. Mishchuk N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena // Advances in Colloid and Interface Science. Elsevier, 2010. Vol. 160. P. 16–39. DOI: 10.1016/j.cis.2010.07.001
18. Hunter R.J. Recent developments in the electroacoustic characterization of colloidal suspensions and emulsions. Review // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1998. Vol. 141, is. 1. P. 37–66. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00202-7
19. O'Brien R.W. Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles // J. Fluid Mech. 1988. Vol. 190. P. 71–86. DOI: 10.1017/S0022112088001211
20. Муццовкин В.А. Нелинейные течения вблизи поляризованных дисперсных частиц // Коллоидный журн. 1996. Т. 58, № 3. С. 358–367.

Санкт-Петербургский государственный университет (Жуков А.Н.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Курочкин В.Е., Шарфарец Б.П.)

Контакты: Шарфарец Борис Пинкусович, sharb@mail.ru

Материал поступил в редакцию 15.10.2019

ON THE NONLINEARITY OF ELECTROKINETIC PHENOMENA. OVERVIEW

A. N. Zhukov¹, V. E. Kurochkin², B. P. Sharfarets²

¹*Saint Petersburg State University, Russia*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

As a result of a review of work on nonlinear electrokinetic phenomena, the following conclusions are made. The use of electrokinetic effects at significant values of the external electric field can significantly increase the electroosmotic and electrophoretic speeds, which vary with increasing external electric field strength: linearly for linear models of electrokinetics, cubically at moderate field strengths and quadratically at high electric field strengths. Consideration of these circumstances will allow to obtain increased electrophoretic and electroosmotic fluid velocities and significantly increase the corresponding mobility.

Keywords: electrokinetic effects, linear models of electrokinetics, mobility, electroosmosis, electrophoresis

REFERENCES

1. Sharfarets B.P. [Implementation of receiving antenna using mechanism of electrokinetic phenomenon "Flow potential"]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2019, vol. 29, no 2, pp. 103–108. DOI: 10.18358/np-29-2-i103108 (In Russ.).
2. Levich V.G. *Fiziko-himicheskaya gidrodinamika* [Physical and chemical hydrodynamics]. Moscow, AN SSSR Publ., 1952. 538 p. (In Russ.).
3. Duhin S.S., Deryagin B.V. *Elektroforez* [Electrophoresis]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 332 p. (In Russ.).
4. Newman J.S. *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973. 432 p. (Russ. ed.: Newman J. *Elektrochimicheskie sistemy*. Moscow, Mir Publ., 1977. 464 p.).
5. Bruus H. *Theoretical Microfluidics*. Oxford University Press, 2008. 346 p. (In Russ.).
6. Ostroumov G.A. *Vzaimodeystvie elektricheskikh i gidrodinamicheskikh polej: fizicheskie osnovy elektrogidrodinamiki* [Interaction of electric and hydrodynamic fields: physical bases of electrohydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 320 p. (In Russ.).
7. Castellanos A., ed. *Electrohydrodynamics*. Wien, Springer-Verlag, 1998. 362 p.
8. Melcher J.R., Taylor G.I. *Electrohydrodynamics: A Re-*

- view of the Role of Interfacial Shear Stresses, Chap. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1, Palo Alto, Calif., Annual Reviews Inc., 1969. (Russ. ed.: Melcher G., Taylor G. Elektrogidrodinamika: obzor roli mezhfaznykh kasetel'nykh napryazheniy. *Mekhanika, Sb. perevodov*, 1971, no. 5, pp. 66–99).
9. Bologa M.N., Grosu F.P., Kozhuhar I.A. *Elektrokonvekciya i teploobmen* [Electroconvection and heat exchange]. Kishinev, Shtiinza, 1977. 320 p. (In Russ.).
 10. Sharfarets B.P. [Application of the system of electrohydrodynamics equations for mathematical modeling of a new method of electro-acoustic transformation]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2018, vol. 28, no 4, pp. 127–134. DOI: 10.18358/np-28-4-i127134 (In Russ.).
 11. Sharfarets B.P. [System electrohydrodynamics equations applied to electroosmotic processes]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2019, vol. 29, no 1, pp. 135–142. DOI: 10.18358/np-29-1-i135142 (In Russ.).
 12. Landau L.D., Lifshiz E.M. *Teoreticheskaya fizika. T. 6. Gidrodinamika* [Theoretical physics. Vol. 6. Hydrodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 736 p. (In Russ.).
 13. Squires T.M., Bazant M.Z. Induced-charge electro-osmosis. *J. Fluid Mech.*, 2004, vol. 509, pp. 217–252. Doi: 10.1017/S0022112004009309
 14. Squires T.M., Bazant M.Z. Breaking symmetries in induced-charge electro-osmosis and electrophoresis. *J. Fluid Mech.*, 2006, vol. 560, pp. 65–101. DOI: 10.1017/S0022112006000371
 15. Bazant M.Z., Kilic M.S., Storey B.D., Ajdari A. Towards an understanding of induced-charge electrokinetics at large applied voltages in concentrated solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, 2009, vol. 152, P. 48–88. DOI: 10.1016/j.cis.2009.10.001
 16. Barany S. Electrophoresis in strong electric fields. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, 2009, vol. 147-148, pp. 36–43. DOI: 10.1016/j.cis.2008.10.006
 17. Mishchuk N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, 2010, vol. 160, pp. 16–39. DOI: 10.1016/j.cis.2010.07.001
 18. Hunter R.J. Recent developments in the electroacoustic characterization of colloidal suspensions and emulsions. Review. *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, vol. 141, is. 1, pp. 37–66. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00202-7
 19. O'Brien R.W. Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.*, 1988, vol. 190, pp. 71–86. DOI: 10.1017/S0022112088001211
 20. Murtcovkin V.A. [Nonlinear flows near polarized particulate matter]. *Kolloidny zhurnal* [Colloidal journal], 1996, vol. 58, no 3, pp. 358–367. (In Russ.).

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

Article received by the editorial office on 15.10.2019