

На правах рукописи



Ганченко Георгий Сергеевич

**МИКРОТЕЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА В  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ И ИХ  
УСТОЙЧИВОСТЬ**

Специальность 01.02.05 —  
«Механика жидкости, газа и плазмы»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2015

Работа выполнена на кафедре вычислительной математики и информатики  
ФГБОУ ВПО “Кубанский государственный университет”

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

Официальные оппоненты: **Любимова Татьяна Петровна**,  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
ФГБУН Институт механики сплошных сред  
Уральского отделения РАН,  
заведующий лабораторией вычислительной гид-  
родинамики

**Шутов Александр Алексеевич**,  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
Обнинский институт атомной энергетики — фили-  
ал ФГАОУ ВПО “Национальный исследователь-  
ский ядерный университет “МИФИ”,  
профессор кафедры прикладной математики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт теплофизики  
им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск.

Защита состоится 18 декабря 2015 года в 15 часов 00 минут на заседании дис-  
сертационного совета Д 501.001.89 при Московском государственном универ-  
ситете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленин-  
ские горы, Главное здание МГУ, механико-математический факультет, ауди-  
тория 16-10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке механико-математического  
факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» октября 2015 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
Д 501.001.89, доктор физ.-мат. наук



В.В. Измоленов

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Микро- и нанофлюидика – появившаяся относительно недавно научная дисциплина, рассматривающая движение жидкостей и взвешенных в них объектов в микро- и наномасштабах под воздействием внешнего электрического поля. Микрофлюидика включает в себя микроэлектродинамику, дисциплину, расположенную на стыке нескольких фундаментальных наук: гидромеханики, теории гидродинамической устойчивости и электрофизики, поэтому изучение вопросов электрокинетики имеет огромное теоретическое значение. Кроме того, быстрым развитием микро-, нано- и биотехнологий диктуются естественные приложения микроэлектродинамики: недорогой химический анализ, адресная доставка лекарств, медицинская диагностика в лабораториях на чипе (lab-on-chip). Технологии микроэлектродинамики появились с разработки микронных систем хроматографии, микронасосов, клапанов и датчиков расхода и с тех пор перешли в массовые технологии. Например, струйный принтер использует множество каналов микронного диаметра. Более поздние технологические направления, обусловленные промышленными нуждами, заключаются в интегрированных мелкомасштабных системах разделения/смешивания жидкостей, концентрирования определенных частиц в жидкости и анализа процессов в устройствах размером с микрочип. Такие технологии потенциально могут увеличить эффективность и снизить затраты на производство и обслуживание систем дистанционного химического или биологического зондирования и обнаружения, систем секвенирования ДНК или систем переносной/одноразовой медицинской диагностики.

**Целью** данной работы является теоретическое исследование гидродинамики жидких диэлектриков и растворов электролита в двухфазных и однофазных системах в микро- и наномасштабах под действием внешнего электрического поля при различных условиях на границах исследуемой области.

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

1. Сформулировать задачу о течении ультратонкой плёнки электролита под действием внешнего электрического поля при наличии фик-

сированного заряда на твердой поверхности и мобильного заряда на поверхности раздела жидкой и газовой фаз.

2. Найти одномерное стационарное решение описанной выше задачи. Исследовать линейную и нелинейную устойчивость этого решения относительно периодических вдоль течения возмущений.
3. Изучить влияние гидрофобности ионоселективных мембран на поведение электролита в микрозазоре между такими мембранами при наличии разности потенциалов между ними.
4. Исследовать поведение электролита в ячейке Хеле-Шоу между ионоселективными мембранами при наличии разности потенциалов между ними.
5. Теоретически исследовать механизм увеличения потока ионов в электролите между мембранами, вызванный появлением двумерных и трехмерных структур в зоне пространственного заряда.
6. Оценить возможность применения полученных результатов в некоторых практических приложениях.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования линейной и нелинейной устойчивости тонкой пленки электролита под действием внешнего электрического поля при наличии на свободной поверхности подвижного заряда.
2. Обобщение формулы для скорости электроосмотического проскальзывания и формулы для оценки критических параметров потери устойчивости при малых числах Дебая на случаи:
  - а) гидрофобной мембранной поверхности;
  - б) течения в микроканале в приближении Хеле-Шоу.
3. Анализ устойчивости электролита около гидрофобных мембран и в ячейке Хеле-Шоу.
4. Исследование влияния степени гидрофобности мембраны и ширины ячейки Хеле-Шоу на величину электрического тока в режиме сверхпределных токов.
5. Автомодельность нелинейных когерентных структур, возникающих в зоне пространственного заряда и ответственных за появление режима сверхпределных токов.

6. Математическая модель выпрямления электрического тока в жидкостных микродиодах при наличии геометрической асимметрии.

**Научная новизна:**

1. При исследовании устойчивости течения ультратонкой плёнки электролита под действием внешнего электрического поля были обнаружены три физических механизма неустойчивости, связанные с неоднородностью проводимости, неоднородностью объемного и поверхностного зарядов.
2. Выявлено, что описанные выше механизмы формируют два типа возмущений: внутренние, не искажающие свободной поверхности, и поверхностные волны.
3. При исследовании поведения электролита около ионоселективных мембран найдено обобщение формулы для скорости электроосмотического проскальзывания на случай гидрофобной мембранной поверхности и на случай течения Хеле-Шоу. Дана простая аналитическая зависимость между критическими значениями разности потенциалов для гидрофобных и гидрофильных поверхностей.
4. Исследована линейная и нелинейная устойчивость течения электролита около гидрофобных мембранных поверхностей и течения электролита в ячейке Хеле-Шоу. Обнаружено, что гидрофобность мембран приводит к дестабилизации одномерного режима и к увеличению электрического тока для режима сверхпределных токов. При уменьшении ширины ячейки Хеле-Шоу показан стабилизирующий эффект.
5. Обнаружен гистерезисный характер неустойчивости в микро- и наноканалах.
6. Найден автомодельный характер когерентных структур, возникающих в зоне пространственного заряда и ответственных за изменение вольт-амперной характеристики (двумерные «шипы» с универсальным углом раскрытия  $110.23^\circ$  и трехмерные конусы с универсальным углом раскрытия  $76.78^\circ$ ).
7. Получены количественные оценки выпрямления электрического тока в системе микроканал-мембрана-микроканал при наличии асимметрии в микроканалах.

**Научная и практическая значимость.** Результаты диссертационного исследования могут найти применение в дальнейших исследованиях однофазных и двухфазных течений электролита в микро- и наноканалах, осуществляемых за счет электрического поля. Данные расчетов могут служить для оценки эффективности использования электроосмотических течений при создании экспериментальных систем, а также лечь в основу новых приборов, осуществляющих управление жидкостью в микромасштабах.

**Степень обоснованности и достоверности** полученных результатов обеспечивается использованием классических математических и численных методов. Результаты, полученные как с помощью численных, так и с помощью асимптотических подходов хорошо согласуются между собой и соотносятся с результатами, полученными другими авторами, в том числе экспериментальными.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на научных конференциях:

1. Международная конференция “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентности” (“НеЗаТеГиУс”), г. Москва, МГУ им. Ломоносова, 5–11 февраля 2012 г.
2. X Международная научная конференция “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей”, г. Санкт-Петербург, СПбГУ, 25–28 июня 2012 г.
3. International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, г. Туапсе, 2–7 июня 2013 г.
4. XV Всероссийская конференция-школа молодых исследователей “Современные проблемы математического моделирования”, п. Дюрсо, 16–21 сентября 2013 г.
5. X Всероссийская научная конференция молодых ученых и студентов, г. Анапа, октябрь 2013 г.
6. Международная конференция “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентности” (“НеЗаТеГиУс”), г. Москва, МГУ им. Ломоносова, 25 февраля–4 марта 2014 г.
7. XV Всероссийская конференция молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям, г. Тюмень, 29–31 октября 2014 г.

8. International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, г. Сочи, 25–30 мая 2015 г.
9. XI Международная научная конференция “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики”, г. Санкт-Петербург, СПбГУ, 29 июня – 3 июля 2015 г.
10. International Symposium of Bifurcations and Instabilities in Fluid Dynamics, г. Париж, Франция, 15–17 июля 2015 г,

а также обсуждались на семинарах:

1. Семинар лаборатории физико-химической гидродинамики Института механики МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством В.А. Полянского, 8 декабря 2014 г.
2. Семинар по механике сплошных сред Института механики МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством А.Г. Куликовского, В.П. Карликова, О.Э. Мельника, 10 декабря 2014 г.
3. Семинар по механике сплошных сред Института механики МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством А.Г. Куликовского, В.П. Карликова, О.Э. Мельника, 9 сентября 2015 г.

Проведенные исследования были поддержаны шестью грантами, в одном из которых соискатель является руководителем:

1. Российский фонд фундаментальных исследований, проект №11-01-96505-р\_юг\_ц “Математическое моделирование электрогидродинамики и переноса ионов в микро- и наноканалах щелевого типа” (исполнитель), 2012 г.
2. Российский фонд фундаментальных исследований, проект №11-08-00480-а “Устойчивость и переход к турбулентности в микро- и нанотечениях в электрическом поле” (исполнитель), 2012 г.
3. Российский фонд фундаментальных исследований, проект №12-08-00924-а “Разработка моделей выпрямления тока, порождаемого потоком ионов, в микро- и нанотечениях” (исполнитель), 2013–2014 гг.
4. Российский фонд фундаментальных исследований, проект №14-08-31260 мол\_а “Устойчивость и распад на капли нанопленки жидкости с мобильным поверхностным зарядом в электрическом поле” (руководитель), 2014–2015 гг.

5. Российский фонд фундаментальных исследований, проект №15-58-45123 ИНД\_а “Гидродинамика и перенос ионов вблизи и внутри неидеальных ионоселективных мембран со сложной морфологией поверхности, а также управление ими” (исполнитель), 2015 г.
6. Российский фонд фундаментальных исследований, проект №15-31-50939 мол\_нр “Нелинейные режимы электроосмотического течения в микромасштабах со свободной границей раздела фаз” (исполнитель), 2015 г.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 21 печатном издании [1–21], 7 из которых [1–7] изданы в журналах, рекомендованных ВАК.

**Личный вклад.** Автору принадлежат: аналитические решения, асимптотический анализ устойчивости одномерных решений, анализ результатов численного моделирования и сравнение этих результатов с аналитическими данными и экспериментальными данными других авторов; подготовка публикаций. Составление математических моделей, обсуждение и интерпретация результатов проводилась совместно с научным руководителем.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и четырех приложений. Полный объём диссертации составляет 118 страниц с 51 рисунком. Список литературы содержит 117 наименований.

## Содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи, перечислены результаты, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая ценность работы, определён личный вклад автора.

Первая глава диссертационной работы посвящена описанию современного состояния электрогидродинамики микро- и наномасштабов однофазных и двухфазных течений. Также в этой главе приведены уравнения и краевые условия математической модели, описывающей рассматриваемые задачи.

В п. 1.1 дан обзор последних достижений отечественных и зарубежных авторов по тематике диссертационного исследования.



В п. 1.2 приведена система нелинейных уравнений в частных производных, описывающая поведение бинарного электролита под действием электрического поля. Электролит рассматривается как жидкий диэлектрик, в котором находятся ионы какого-либо вещества, подчиняющегося законам идеального газа (соотношение Нернста–Эйнштейна). Рассматривается случай полной диссоциации и отсутствия химических реакций и эффектов ионной рекомбинации.

В п. 1.3 составлены краевые условия для случаев, рассмотренных в рамках данной работы:

- Краевые условия на межфазных границах электролит/твердый диэлектрик и на свободной границе электролит/газ при наличии поверхностных зарядов и с учетом наличия внешнего электрического поля, тангенциального границам раздела.
- Краевые условия на границе между ионоселективными мембранами и электролитом с учетом гидрофобных свойств таких мембран и при наличии нормального к поверхностям электрического поля.

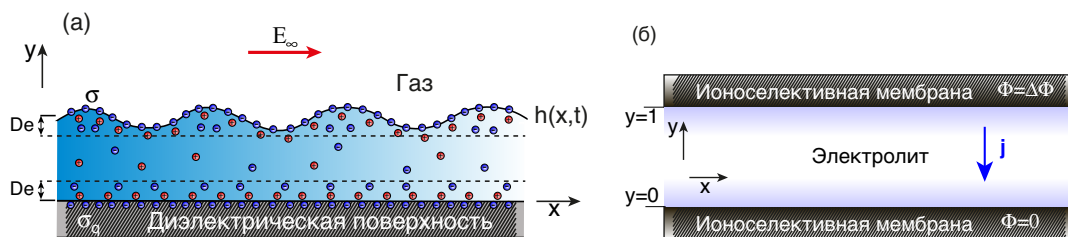


Рис. 1 — Схематическое изображение (а) электроосмотического двухфазного течения ультра-тонкой плёнки электролита в тангенциальном полеи (б) электроосмотического однофазного течения раствора электролита между двумя мембранами под действием нормального к поверхностям электрического поля.

Вторая глава диссертационной работы посвящена исследованию линейной и нелинейной устойчивости микро- и наноплёнок раствора электролита, текущих под действием внешнего тангенциального электрического поля.

В п. 2.1 описаны некоторые особенности математической модели течения плёнки.

В п. 2.2 найдено одномерное стационарное течение, которое описывается нелинейной системой обыкновенных дифференциальных уравнений

(ОДУ), которая в общем случае решалась численно, а для случая слабого электрического поля аналитически в приближении Дебая–Хюккеля.

В п. 2.3 была исследована устойчивость найденного решения относительно малых возмущений. Задача устойчивости сводилась к исследованию проблемы собственных значений системы ОДУ с переменными коэффициентами. Решение задачи в длинноволновом приближении было найдено аналитически при помощи разложения по малому параметру, волновому числу  $\alpha$ . Обосновано существование трех длинноволновых мод, соответствующих действию трех физических механизмов: возмущению объемной проводимости, возмущению объемного заряда и возмущению поверхностного заряда на свободной границе раздела фаз. В приближении Дебая–Хюккеля получено аналитическое выражение для критического значения внешнего электрического поля

$$E_{\infty}^* = \sqrt{\frac{(4\sigma - \sigma_q)}{2\kappa(1 - 2\delta)}} \left( \sqrt{2}\sigma \frac{\kappa}{\text{De}} + \frac{1}{2} \right) \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{\text{De}}}\right), \quad (1)$$

где  $\delta$  — отношение диэлектрических проницаемостей газа и электролита,  $\sigma_q, \sigma$  — невозмущенный поверхностный заряд на твердой поверхности и на свободной границе раздела фаз соответственно,  $\kappa$  — параметр, зависящий от свойств электролита, а  $\text{De}$  — число Дебая. Зависимость приведена на рис. 2 (а) пунктирной линией.

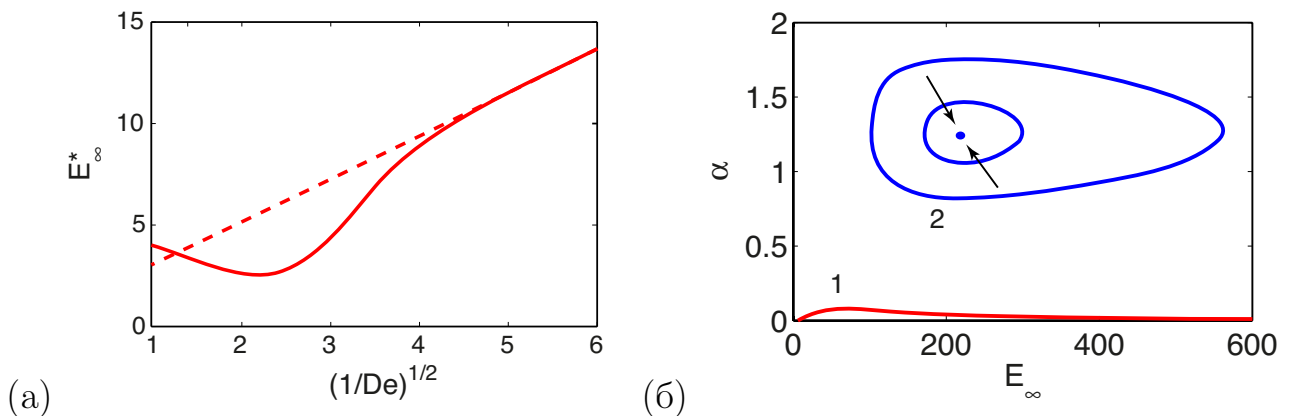


Рис. 2 — (а) Зависимость  $E_{\infty}^*$  от  $1/\sqrt{\text{De}}$ . Сплошная линия — численное решение, пунктирная линия — аналитическое выражение (1). (б) Кривые нейтральной устойчивости при  $\text{De} = 0.15 - 0.17$ .

Задача об устойчивости относительно возмущений произвольной длины была решена численно, с использованием  $\tau$ -модификации метода Галёркина с полиномами Чебышёва в качестве базисных функций. Этот алгоритм

дискретизации был использован и в других задачах данной диссертационной работы для численного исследования одномерного решения и решения задачи линейной устойчивости. Типичный спектр собственных значений, показанный на рис. 3, подтверждает существование длинноволновой неустойчивости и, кроме того, показывает наличие коротковолновой неустойчивости.

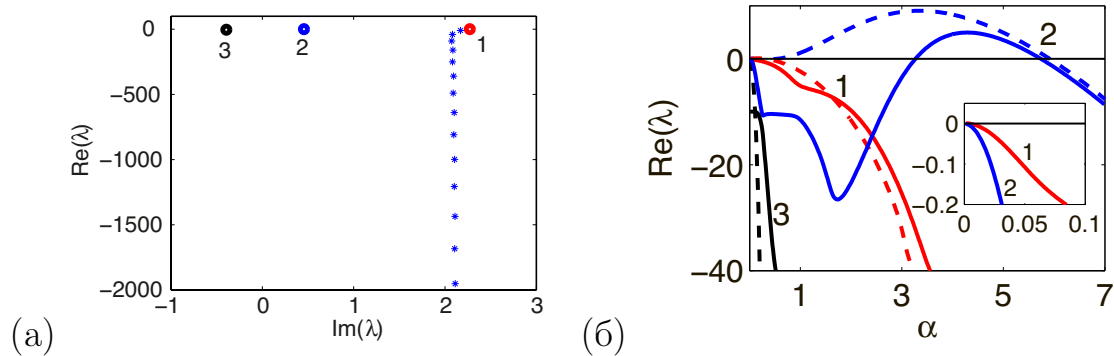


Рис. 3 — (а) Дискретный спектр устойчивости  $\{\lambda^{(1)}, \lambda^{(2)}, \dots, \lambda^{(m)}\}$  для  $De = 0.03$ ,  $E_\infty = 60$ ,  $\alpha = 0.1$ . (б) Пунктирные линии: зависимость  $Re(\lambda)$  от  $\alpha$  для деформируемой поверхности,  $\hat{h} \neq 0$ ; сплошные линии: та же зависимость для недеформируемой поверхности,  $\hat{h} = 0$  для  $E_\infty = 90$  и  $De = 0.02$ .

Установлено, что коротковолновая неустойчивость остается и в том случае, когда предполагается отсутствие деформации свободной границы,  $h = 1$ . Это сходно со случаем плёнок Марангони, где коротковолновая неустойчивость также может проявляться для недеформируемой поверхности [Nepomnyashchy A. A., Velarde M. G., Colinet P. *Interfacial phenomena and convection*. – London, New-York, Washington, DC: CRC Press, 2001.]

Интересная бифуркация происходит при достаточно большом значении числа Дебая,  $De$ , см. рис. 2 (б). С увеличением числа Дебая,  $De$ , кривая, соответствующая коротковолновой области неустойчивости, становится изолированной, сужается, схлопывается в точку и в конечном счёте исчезает. Как следствие, при достаточно больших числах Дебая остаётся только длинноволновая область неустойчивости.

В п. 2.4 исследована нелинейная устойчивость одномерного стационарного течения. Рассматриваемый случай интересен для теории устойчивости, поскольку наблюдается три моды, две из которых могут соответствовать возмущениям, выводящим одномерное решение из состояния равновесия. Типичная зависимость волнового числа максимального роста от внешнего электри-

ческого поля,  $E_\infty$ , показаны на рис. 4 (а). Как было отмечено ранее, существуют две неустойчивые моды: длинноволновая и коротковолновая со своими  $(\alpha_m, \lambda_m)$ ; см. включение к рисунку. Критическое значение  $E_\infty^*$  определяется длинноволновой модой 1.

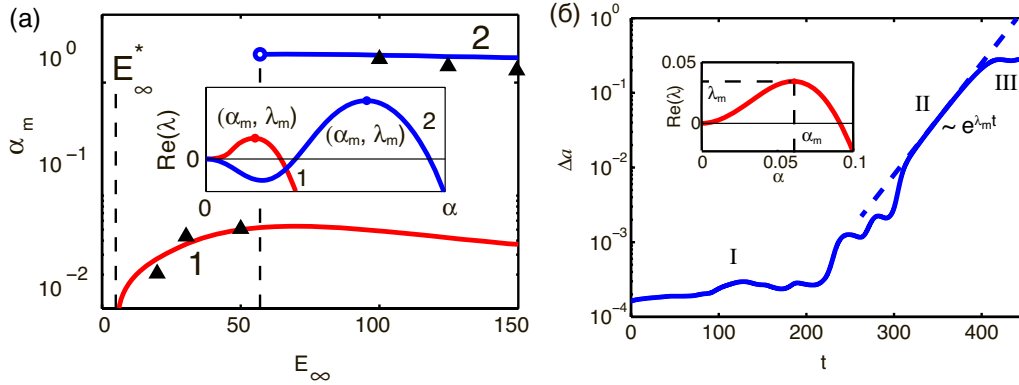


Рис. 4 — (а) Волновое число максимального роста,  $\alpha_m$  для  $De = 0.1$ ,  $\varkappa = 0.2$ ,  $\sigma_q = -3$ , и  $\sigma = 1$ . Сплошные линии соответствуют линейному анализу устойчивости, треугольниками обозначены результаты прямого численного моделирования. Включение: схематичное изображение показателя роста для двух мод, 1 и 2. (б) Эволюция амплитуд возмущений,  $\Delta a$  для  $E_\infty = 50$ .

Для подтверждения и иллюстрации результатов линейный анализ устойчивости был дополнен прямым численным решением полной системы. Берутся естественные с точки зрения эксперимента начальные условия случайного характера, определяемые низко-амплитудным белым шумом. Типичные результаты прямого численного моделирования для естественных возмущений, вызванных белым шумом, представлены на рис. 4 (а). Эволюция шума характеризуется амплитудой возмущений  $\Delta a^2 = \Delta a_1^2 + \Delta a_2^2$ . Здесь  $\Delta a_1$  и  $\Delta a_2$ , соответственно, вклады поверхностных и объёмных возмущений из одномерного стационарного решения. Появление коротковолновой неустойчивости (рис. 4 (а)) кардинально меняет сценарий развития неустойчивости.

Важный результат прямого численного моделирования состоит в том, что для  $E_\infty > E_\infty^*$  нелинейные когерентные структуры практически не затрагивают поверхности раздела жидкость–газ,  $\Delta a_1/\Delta a_2 \ll 1$ , и поверхностная амплитуда,  $h_{max} - h_{min}$ , очень мала, примерно в  $10^3 - 10^2$  меньше основной толщины плёнки. По сути, поверхность плоская, а возмущения носят внутренний характер. Это результат подтверждает выводы анализа линейной устойчивости; см рис. 3 (б) и рис. 4 (а).

В п. 2.5 проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Существующие эксперименты, результаты которых описаны в статье [Lee J. S. H., Li D. // *Microfluidics and Nanofluidics*. — 2006. — Vol. 2, no. 4. — Pp. 361–365.], были проведены для значений параметров, находящихся в зоне линейной устойчивости, где реализуется одномерное стационарное решение. Использование дзета-потенциала удобно для экспериментальных измерений, но в краевых условиях данного исследования нужно учитывать поверхностный заряд  $\tilde{\sigma}_q$  и  $\tilde{\sigma}$ . Соотношение между поверхностным зарядом и дзета-потенциалом имеет вид

$$\tilde{\sigma}_q, \tilde{\sigma} = -\frac{2\sqrt{2}\varepsilon\tilde{\varepsilon}_0\tilde{\Phi}_0}{\tilde{\lambda}_D} \sinh\left(\frac{\tilde{\zeta}}{2\tilde{\Phi}_0}\right). \quad (2)$$

Уравнение (2) получено асимптотически, при  $De \rightarrow 0$ . Стоит отметить, что если имеет место перехлест верхнего и нижнего дебаевских слоёв (случай наноплёнок), понятие дзета-потенциала не несёт физического смысла.

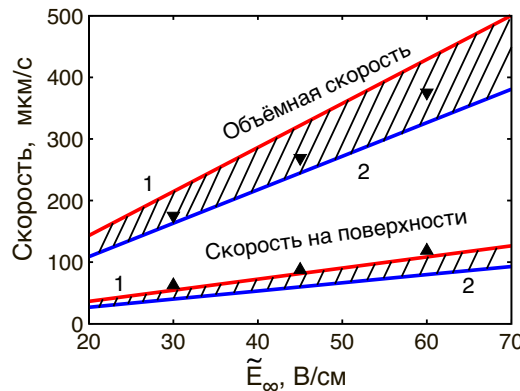


Рис. 5 — Зависимость скорости от напряженности внешнего электрического поля. Сплошными линиями 1 и 2 показаны, соответственно, теоретические результаты при  $\tilde{T} = 15^\circ \text{C}$  и  $\tilde{T} = 25^\circ \text{C}$ ; треугольниками отмечены экспериментальными данными.

Для взятых знаков  $\tilde{\sigma}_q$  и  $\tilde{\sigma}$  жидкость на поверхности движется медленнее, чем в объёме. Экспериментальная и теоретическая зависимости для объёмной и поверхностной скоростей изображены на рис. 5 как функции от напряжённости электрического поля. Как видно, наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента. Несколько большее значение теоретической скорости по сравнению с экспериментальной скоростью может быть объяснено влиянием твёрдых стенок, ограничивающих длину канала в эксперименте.

В третьей главе рассмотрена гидродинамика и электростатика однофазного раствора электролита вблизи электрической мембраны с гидрофобными свойствами.

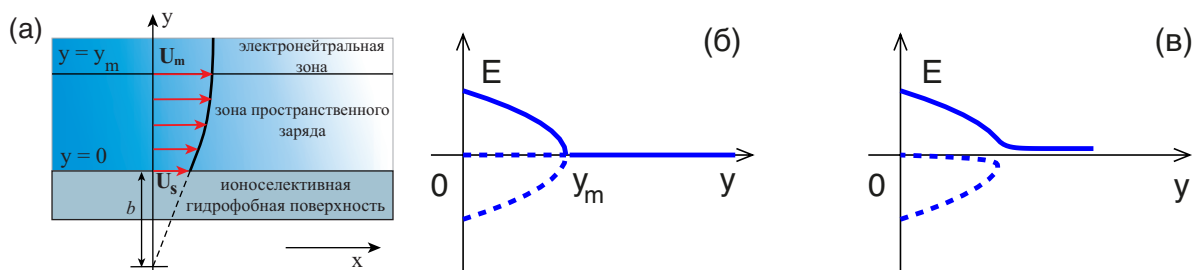


Рис. 6 — (а) Гидрофобное проскальзывание  $U_s$  на ионоселективной гидрофобной поверхности  $y = 0$  и электроосмотическая скорость  $U_m$  на границе зоны пространственного заряда  $y = y_m$ . (б) и (в) схематичные бифуркационные диаграммы. (б) Решение уравнения (3) имеет вилочную бифуркацию, которая структурно неустойчива и (в) для малых, но конечных  $De$  этот тип бифуркации разрушается. Сплошная линия соответствует решению, имеющему физический смысл.

В п. 3.1 представлена математическая модель, описывающая поведение электролита между полупроницаемыми ионообменными мембранами под действием внешнего электрического поля. Мембрана  $y = 0$  предполагается гидрофобной.

В п. 3.2 рассмотрено одномерное состояние равновесия и исследована его устойчивость относительно малых возмущений. Одномерная система аналогична системе из п. 2.1, однако, в силу специфики условий на ионоселективных мембранах, имеет принципиальные особенности. Как и в пункте п. 2.1, эта система может быть сведена к одному нелинейному ОДУ второго порядка относительно  $E \equiv d\Phi/dy$ :

$$De^2 \frac{d^2 E}{dy^2} + \left[ j(y_m - y) - \frac{De^2}{2} E^2 \right] E + j = 0, \quad (3)$$

где константы интегрирования  $j$  и  $y_m$  можно интерпретировать как величину электрического тока через систему и ширину зоны пространственного заряда соответственно.

Найдено аналитическое решение задачи при  $De \rightarrow 0$ ,  $O(\ln(1/De)) < \Delta\Phi < O(1/De)$  в области  $0 < y < y_m$

$$E = \frac{1}{De} \sqrt{2j(y_m - y)}, \quad De\Phi = \frac{2\sqrt{2}}{3j} (jy_m)^{3/2} - \frac{(2jy_m - 2jy)^{3/2}}{3j}. \quad (4)$$

Второе асимптотическое решение уравнения (3) реализуется в электронейтральной зоне

$$E = 0, \quad \rho = 0, \quad \Phi = \frac{(2jy_m)^{3/2}}{3jDe} \quad \text{для } y_m < y < 1.$$

Как следствие, в точке  $y = y_m$  происходит вилочная бифуркация, которая разделяет зону пространственного заряда ( $C^+ \neq C^-$ ) и электронейтральную зону ( $C^+ = C^-$ ). Для аналитического исследования устойчивости одномерного решения использовано предположение, что решение в зоне пространственного заряда,  $0 < y < y_m$ , не является равномерным вдоль  $x$  ( $\partial/\partial x \neq 0$ ), но изменения функций вдоль  $x$  намного меньше изменений вдоль  $y$ ,  $\partial/\partial x \ll \partial/\partial y$ . В результате получается выражение для скорости электроосмотического проскальзывания,

$$\frac{1}{\varkappa} U_m = -\frac{1}{8} (1 + 3\beta) \Delta\Phi^2 \frac{1}{j} \frac{\partial j}{\partial x}, \quad (5)$$

где  $\beta \equiv b/y_m$  — коэффициент, определяемый степенью гидрофобности мембраны, а  $U_m = U(y_m)$ . На основе системы уравнений в электронейтральной зоне можно аналитически исследовать линейную устойчивость одномерного решения по отношению к двумерным возмущениям  $f = f_0(y) + \hat{f}(y) \exp(i\alpha x + \lambda t)$ . Было получено выражение для критической разности потенциалов  $\Delta\Phi^*$  из условия  $\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial \alpha} |_{\alpha=\alpha^*} = 0$ , которое даёт соотношение

$$\left( \frac{\Delta\Phi^*}{\Delta\Phi_0^*} \right)^2 = \frac{1}{1 + 3\beta}, \quad (6)$$

(см. рис. 7 (б)), где  $\Delta\Phi_0^*$  критическое значение при  $\beta = 0$ . Это выражение даёт приближенную поправку для оценки критических  $\Delta\Phi$  для случая произвольных длин гидрофобного скольжения  $\beta$ . Из этой формулы сразу следует, что  $\Delta\Phi^* < \Delta\Phi_0^*$ , а это значит, что для гидрофобных поверхностей одномерное

решение теряет устойчивость при меньших разностях потенциалов, чем для гидрофильных ( $\beta = 0$ ).

Получено численное решение задачи линейной устойчивости для произвольных значений чисел Дебая. В отличие от задачи об устойчивости плёнки, описанной в главе 2, данная задача имеет действительный спектр, что свидетельствует о монотонной потере устойчивости.

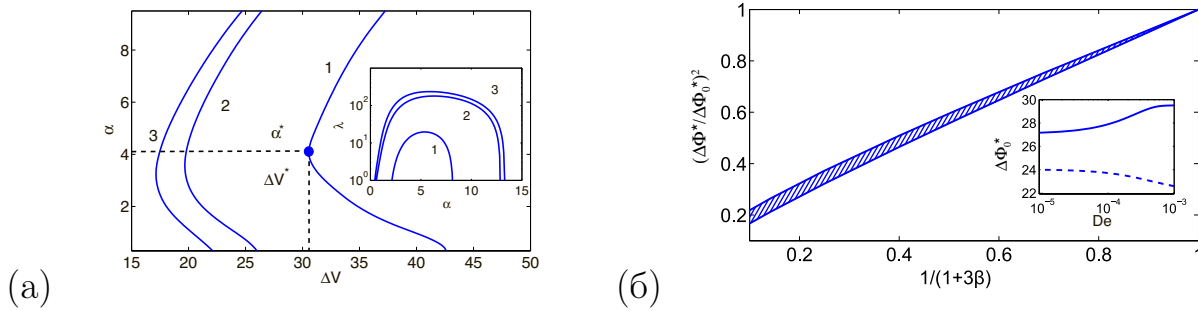


Рис. 7 — (а) Кривые нейтральной устойчивости для  $\varkappa = 0.1$  и  $De = 10^{-3}$ . 1:  $\beta = 0$ ; 2:  $\beta = 1$ ; 3:  $\beta = 3$ . Включение: Показатели линейного роста  $\lambda$  в зависимости от волнового числа  $\alpha$  для различных гидрофобностей  $\beta$ . (б) Квадрат критической разности потенциалов, относенный к своему значению при  $\beta = 0$  в зависимости от  $1/(1 + 3\beta)$ . Заштрихованная область — значения между  $De = 4 \times 10^{-4}$  (верхняя линия) и  $De = 10^{-2}$  (нижняя линия).

Даже относительно малая степень гидрофобности,  $\beta = 1$ , приводит к значительной дестабилизации и смещению точки потери устойчивости к меньшим  $\Delta\Phi$ . При дальнейшем увеличении  $\beta$  наблюдается насыщение зависимости порогового значения неустойчивости от степени гидрофобности. Изменение степени гидрофобности  $\beta$  от 0 до 1 сопровождается увеличением коэффициента максимального роста возмущений  $\lambda_m(\alpha)$  более, чем в десять раз. Результаты исследования линейной устойчивости обобщены на рис. 7. Рис. 7 (б) показывает линейное поведение  $(\Delta\Phi^*/\Delta\Phi_0^*)^2$  по отношению к  $1/(1 + 3\beta)$ , подтверждающее предсказанное формулой (6). Зависимость от числа Дебая,  $De$ , достаточно слабая, и изменения уместаются в заштрихованной области на рис. 7 (б). Сплошная линия соответствует численным результатам, пунктирная — аналитическим. Разница между этими линиями уменьшается при  $De \rightarrow 0$ , но всё ещё конечна. Чтобы получить лучшее совпадение, требуется рассматривать следующее приближение по  $De$ .

В п. 3.3 рассмотрена нелинейная устойчивость и изменение вольт-амперной характеристики при наличии конвективного механизма переноса



ионов. Данные последних экспериментов [E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya et al. // *Electrochimica Acta.*– 2012.– Vol. 59.– Pp. 412-423.] указывают на наличие сильной корреляции между величиной электрического тока и степенью гидрофобности поверхности. На объёмную концентрацию

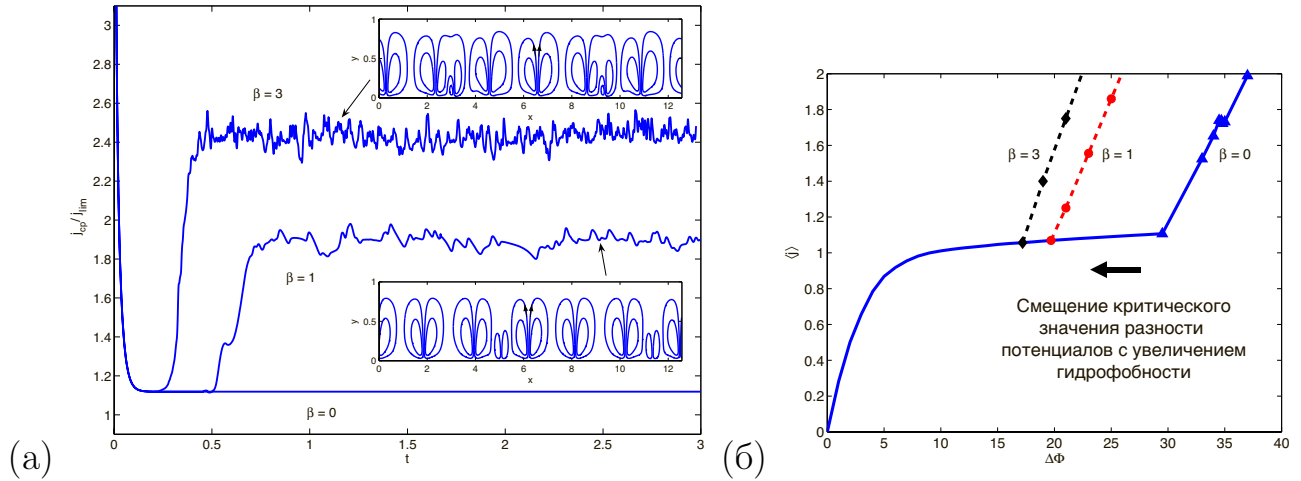


Рис. 8 — (а) Средний электрический ток в зависимости от времени при  $\Delta\Phi = 25$ ,  $\varkappa = 0.1$ ,  $De = 10^{-3}$  и  $\beta = 0$ ,  $\beta = 1$  и  $\beta = 3$ . Предельный ток  $j_{lim} = 4$ . Включение: линии тока пар электроконвективных вихрей. (б) Вольт-амперная характеристика для различных степеней гидрофобности  $\beta$ , треугольники:  $\beta = 0$ , круги:  $\beta = 1$  и ромбы:  $\beta = 3$ .

ионов накладывается возмущение в виде малоамплитудного белого шума, и эта суперпозиция берётся в качестве начального условия при  $t = 0$ . Изменение среднего значения электрического тока вдоль мембраны,  $j_{cp}(t)$ , определяемое уравнением  $j_{cp} = \frac{1}{l} \int_0^l j dx$ , достаточно хорошо определяет поведение системы, см. рис. 8 (а). Гидрофобность поверхности,  $\beta = 1$ ,  $\beta = 3$ , значительно изменяет поведение системы. Чем больше степень гидрофобности поверхности, тем более интенсивным является сверхпредельный ток. Качественное сравнение с численными результатами показывает, что эффект от применения гидрофобных поверхностей сильно дестабилизирует систему. Вывод качественно согласуется с данными экспериментов. Линии тока для пар вихрей представлены на вставках рисунка 8 (а). Результаты проведённого нелинейного исследования обобщены на рис. 8 (б). Здесь  $\langle j \rangle$  есть осреднённый по времени электрический ток.

Четвертая глава посвящена исследованию гидродинамики и электрокинетики электролитов около мембранной поверхности в узких щелях с характерной шириной щели от десятков нанометров до сотен микрон. Эти так

называемые нано- и микроканалы находят широкое практическое применение в разных технологиях, с чем и связан теоретический интерес к исследованию течения Хеле-Шоу при наличии электрических сил.

В п. 4.1 приводится постановка задачи для случая электроизолированных стенок, непроницаемых для обоих типов ионов. В соответствии с моделью Хеле-Шоу, электрический потенциал и концентрации ионов считаются постоянными в  $z$ -направлении, а компоненты скорости,  $U$  и  $V$ , имеют параболический профиль Пуазейля. Оставляя в системе гидродинамических уравнений только первые члены в разложении по малой ширине канала  $l$ , приходим к закону Дарси

$$\mathbf{U} = -\frac{l^2}{3}\nabla P - \frac{\varkappa l^2}{3\text{De}^2}\rho\nabla\Phi,$$

дополненному слагаемым с силой Кулона. Задача описывается четырьмя безразмерными параметрами:  $\Delta\Phi$ ,  $\text{De}$ ,  $\varkappa$  и  $l$ . Для  $\text{De} \ll 1$  и плотностях тока, соответствующих предельному режиму, получено выражение для скорости электроосмотического проскальзывания на границе  $y_m$

$$U_m = -\frac{\varkappa}{8}\Delta\Phi^2\frac{1}{j}\frac{\partial j}{\partial x}f\left(\frac{y_m}{l}\right), \quad f\left(\frac{y_m}{l}\right) = 2\frac{l^2}{y_m^2}\left[\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{l}{y_m}\tanh\frac{y_m\sqrt{3}}{l} - \frac{1}{\cosh\frac{y_m\sqrt{3}}{l}}\right]. \quad (7)$$

Если  $\Delta\Phi \rightarrow \infty$ ,  $y_m/l \rightarrow \infty$  и  $f(y_m/l) \rightarrow 0$ , то (7) превращается в

$$U_m = -\frac{2\varkappa}{9\sqrt{3}}\frac{l^3}{\text{De}^2}\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (8)$$

При известном выражении для скорости проскальзывания было найдено решение в электронейтральной области.

Было получено аналитическое дисперсионное соотношение для кривых нейтральной устойчивости при малых  $\text{De}$ . Кривые нейтральной устойчивости, полученные численно, представлены на рис. 9 (а). Для существенно широких микроканалов,  $l \gg 1$ , кривые практически совпадают со случаем неограниченной мембраны. С уменьшением толщины микроканала наблюдается новое поведение: критическое значение разности потенциалов возрастает, область неустойчивости сужается и в конечном итоге становится зажатой по обе стороны от критического волнового числа. При ширине канала, приблизительно равной  $l = l^* \approx 0.01735$ , кривая нейтральной устойчивости меняет тополо-

гию: образуется островок неустойчивости при малых разностях потенциалов, соответствующих первичной неустойчивости Зальцмана–Рубинштейна, и область вторичной неустойчивости при больших разностях потенциалов. Сепаратриса показана на рис. 9 (а) пунктирной линией. Графики зависимости

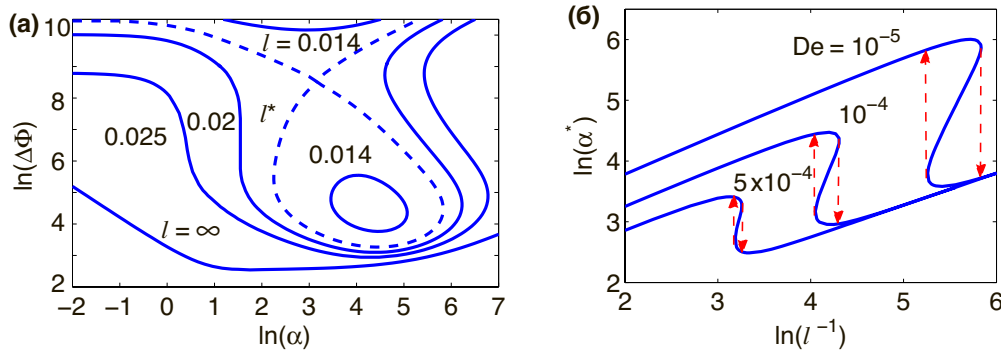


Рис. 9 — (а) Топология нейтральных кривых для  $\kappa = 0.2$ ,  $De = 10^{-4}$  и для различных значений параметра  $l$ . Сепаратриса возникает при  $l = l^* \approx 0.01735$ . (б) Зависимость критического волнового числа от обратного значения ширины канала для  $\kappa = 0.2$  и различных значений  $De$ .

критических значений параметров от ширины канала для различных значений безразмерной длины Дебая представлены на рис. 9 (б).

Топология критических параметров приводит к гистерезису, рис 9 (б): если постепенно уменьшать ширину канала, система в конечном итоге перейдет к нижней ветви критической кривой (скачок показан пунктирной линией), переход от нижней ветви на верхнюю происходит в другой точке, для бóльшей ширины канала  $l$ . Тем не менее, следует отметить, что в типичных экспериментальных условиях напряжение для возникновения вторичной неустойчивости должно быть достаточно высоким, что соответствует (размерному) напряжению более 1 кВ.

Двумерная постановка полной нелинейной задачи была решена численно, аналогично тому, как это было сделано в пункте 3.3. Расчеты подтвердили результаты линейного анализа устойчивости, согласно которому с уменьшением ширины канала критическое значение разности потенциалов увеличивается и одномерное решение стабилизируется. На рис. 10 представлена вольт-амперная характеристика для нескольких значений  $l$ . Случай  $l = \infty$  соответствует данным, полученным в работе [Demekhin E. A., Nikitin N. V., Shelistov V. S. // Physics of Fluids. — 2013. — Vol. 25, no. 12. — P. 122001.]. При уменьшении ширины канала величина электрического тока в режиме сверх-

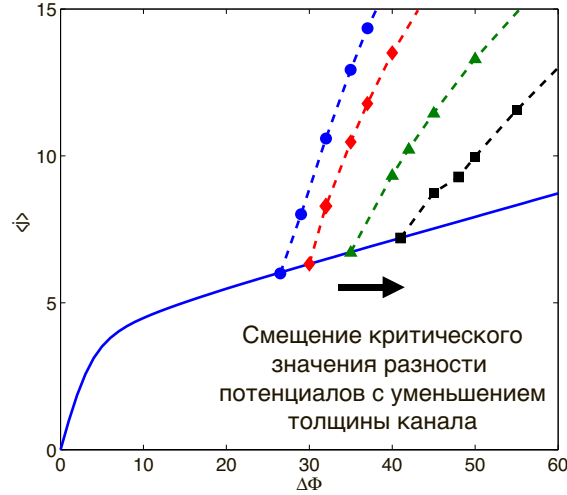


Рис. 10 — Вольт-амперная характеристика для  $De = 0.1$  для различных значений ширины канала  $l$ , круги:  $l = \infty$ , ромбы:  $l = 0.5$ , треугольники:  $l = 0.3$  и квадраты:  $l = 0.2$ . Сплошная линия — одномерное стационарное решение.

предельных токов также уменьшается. Общая тенденция, заключающаяся в том, что снижение ширины микроканала увеличивает критическое значение разности потенциалов, качественно согласуется с наблюдениями [Yossifon G., Mushenheim P., Chang H.-C. // *Europhysics Letters*. — 2010. — Vol. 90, no. 6. — P. 64004.].

В п. 4.2 выявлен физический механизм, приводящий к увеличению потока ионов к мембранной поверхности для сверхпредельных токов. Результаты численного моделирования полной двумерной системы показали, что при возникновении режима сверхпредельных токов возникают нелинейные структуры, которые для плотности заряда имеют форму “шипа”. Эти шипы образованы границей пространственного заряда, где значение  $\rho$  максимально. Данные структуры важны, так как из них выдавливается жидкость. В зоне пространственного заряда выведено уравнение, описывающее поведение заряда

$$\operatorname{div}(\nabla\varphi\nabla^2\varphi) = 0; Y = 0: \quad \varphi = 0, \quad (9)$$

$$Y = Y_m(X,t): \quad \varphi = \Delta\varphi \equiv \frac{De}{\epsilon^{3/2}}\Delta\Phi = 0, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial\Pi} = 0. \quad (10)$$

Система дополняется условием непрерывности тока при переходе через поверхность  $y_m(x,t)$ , причём в зоне пространственного заряда ток создаётся электромиграцией, а в диффузионной зоне — диффузией.

Расчеты [?] показали, что форма “шипов” практически не меняется во времени и при изменении параметров. Краевая задача (9) – (10) была рассмотрена в двумерной постановке, в полярных координатах, где в качестве границы раздела берутся края двумерного конуса (клина).

Уравнения для электрического потенциала (9) в полярных координатах  $(r, \theta)$  допускает решение вида  $\varphi = r^k \phi(\theta)$ . Из решения уравнения найдено выражение  $\phi(\theta) = \theta^{3/2} (-1 + a_1 \theta + a_2 \theta^2 + a_3 \theta^3 + \dots)$ , где

$$a_1 = 0, \quad a_2 = -\frac{1}{7} k^2 + \frac{1}{21} k, \quad a_3 = 0, \quad a_4 = \frac{1}{154} k^4 - \frac{19}{3465} k^3 + \frac{79}{20790} k^2, \quad a_5 = 0.$$

Параметр  $\theta_0$  находится из условия  $\nabla^2 \varphi|_{\theta=\theta_0} = r^{k-2} [\phi'' + k^2 \phi]|_{\theta=\theta_0} = 0$ . Это условие означает, что плотность заряда  $\rho = -\text{De}^2 \nabla^2 \Phi$  равна нулю на оси клина, что соответствует численным данным. А для каждого значе-

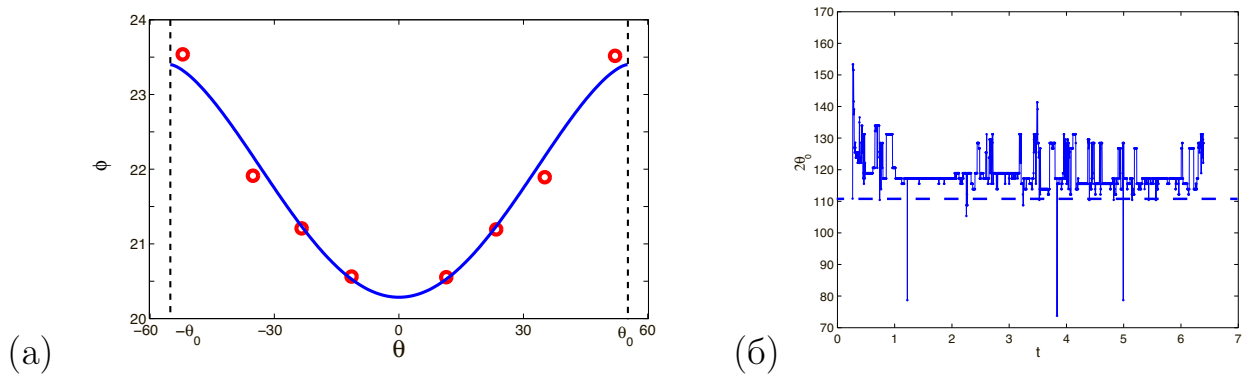


Рис. 11 — (а) Качественное сравнение аналитического и численного результатов для электрического потенциала  $\phi$ . Сплошная линия — аналитическое решение, точки — численные данные. (б) Типичная зависимость величины угла шипа от времени. Пунктирные линии — теоретические данные.

ния  $\theta_0$  ищется собственное значение  $k$  из условия  $\phi'(\theta_0) = 0$ , для достижения нечётности относительно центра клина. Была найдена пара значений:  $k = -1,999988882 \approx -2$ ,  $2\theta_0 = 1,923835107 \approx 110.23^\circ$ . Такой угол раскрытия шипа хорошо соотносится с результатами численного эксперимента [?]. На рисунке 11 (а) изображено качественное соотношение найденного аналитического решения и результатов прямого численного интегрирования полной системы. На рис. 11 (б) представлены результаты численных расчетов для типичных значений параметров. Как видно из графиков, угол раскрытия со временем изменяется незначительно, за исключением начальных времен уста-

новления режима. С увеличением  $\Delta\Phi$  и далее с переходом к стохастическому режиму шипы перестают иметь строгую форму.

В п. 4.3 дано практическое приложение: математическая модель жидкостного микро- нанодиода. Общим для жидкостных микро- и нанодиодов является то, что ректификационный эффект обусловлен тем или иным видом асимметрии. В данном пункте рассматривается простая схема выпрямляющего устройства, состоящего из двух микроканалов с различной геометрией, разделенный ионоселективной мембраной.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Составлена модель электроосмотического движения двухфазной системы жидкость-воздух в микро- и наномасштабах с учетом мобильности поверхностного заряда на свободной границе раздела фаз, образованного ионами диссоциированной воды;
2. Составлена модель поведения электролита в микрозазоре между плоскими ионоселективными мембранами при наличии разности потенциалов между ними с учетом гидрофобности мембран.
3. Найдено одномерное стационарное течение: аналитически, на основе приближений Дебая-Хюккеля и Гуи-Чапмена для случая предельно малых и предельно больших чисел Дебая; и численно для произвольных чисел Дебая;
4. Аналитически изучена устойчивость одномерного течения по отношению к длинноволновым периодическим возмущениям. При этом обнаружено существование сразу трех нулевых мод (трехкратное нулевое собственное значение для нормальных возмущений), одна из которых соответствует неустойчивым длинноволновым возмущениям;
5. Численно изучена устойчивость одномерного течения по отношению к возмущениям произвольной длины. При этом, помимо моды, соответствующей длинноволновым возмущениям, обнаружена мода, соответствующая коротковолновым неустойчивым возмущениям. Обнаружено, что возмущения из этой моды практически не искажают свободной границы раздела фаз, а приводят к вихревому движению внутри жидкой фазы;

6. Численно изучена нелинейная устойчивость одномерного течения при малых временах после потери устойчивости одномерным течением. Подтверждены все эффекты, обнаруженные при линейном анализе.
7. Обобщена формула электроосмотического проскальзывания Зальцмана–Рубинштейна на случай гидрофобной мембраны;
8. Получена простая формула для пересчета критических значений разности потенциалов на произвольный коэффициент гидрофобности для малых чисел Дебая;
9. С помощью численных методов в линейном приближении количественно оценена степень влияния гидрофобности мембраны на критическое значение разности потенциалов для произвольных значений числа Дебая;
10. Численный нелинейный анализ устойчивости позволил верифицировать результаты линейного анализа, а также дал возможность оценить влияние гидрофобных свойства мембраны на величину электрического тока в режиме сверхпределных токов.
11. Обобщена формула электроосмотического проскальзывания Зальцмана–Рубинштейна на случай ограниченного микроканала в приближении течения Хеле–Шоу по координате вдоль мембраны.
12. На основе численного решения нелинейной системы получена зависимость электрического тока от ширины канала при режиме сверхпределных токов в приближении Хеле–Шоу. Обнаружено, что уменьшение ширины канала приводит к стабилизации одномерного решения и уменьшению электрического тока в режиме сверхпределных токов;
13. Показана автомодельность нелинейных структур, ответственных за возникновение режима сверхпределных токов, представляющих форму шипа. Аналитически найдены универсальные углы раскрытия шипов для двумерного и трёхмерного осесимметричного случаев, составляющие  $110.23^\circ$  и  $76.78^\circ$  соответственно;
14. На основе численного решения одномерной нестационарной системы оценена возможность выпрямления переменного электрического тока системой из двух микроканалов, разделенных ионоселектив-

ной мембраной. Обнаружено, что степень выпрямления тока усиливается с увеличением асимметрии двух микроканалов.

## Публикации автора по теме диссертации

1. Численное моделирование электрокинетической неустойчивости в полупроницаемых мембранах / В. С. Шелистов, Н. В. Никитин, Г. С. Ганченко, Е. А. Демёхин // *Доклады РАН*. — 2011. — Т. 440, №5. — С. 625–630.
2. *Schiffbauer J., Demekhin E. A., Ganchenko G. S.* Electrokinetic instability in microchannels // *Physical Review E*. — 2012. — Vol. 85. — P. 055302.
3. *Shelistov V. S., Demekhin E. A., Ganchenko G. S.* Electrokinetic instability near charge-selective hydrophobic surfaces // *Physical Review E*. — 2014. — Vol. 90. — P. 013001.
4. *Шелистов В. С., Демёхин Е. А., Ганченко Г. С.* Автомодельное решение задачи об электрокинетической неустойчивости в полупроницаемых мембранах // *Вестник Московского университета. Серия 1: Математика. Механика*. — 2014. — №5. — С. 62–65.
5. Об одном способе выпрямления тока в микромасштабах / Е. А. Демёхин, М. Г. Барышев, Г. С. Ганченко, Е. В. Горбачева // *Прикладная механика и техническая физика*. — 2014. — Т.55, №5. — С.3–13.
6. Численное решение задачи линейной устойчивости микро- и нанопленки электролита под действием внешнего электрического поля / Е. В. Горбачева, Г. С. Ганченко, Е. А. Демёхин, В. А. Кирий // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. — 2014. — №4. — С. 29–37.
7. Electrokinetic instability of liquid micro- and nanofilms with a mobile charge / G. S. Ganchenko, E. A. Demekhin, M. Mayur,



**S. Amiroudine // *Physics of Fluids*. — 2015. — Vol. 27, No. 6. — P. 062002.**

8. Ганченко Г. С., Сажин М. М. Об автомодельном поведении решения в окрестности особенности системы Нернста–Планка–Пуассона–Стокса // Материалы международной конференции “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентности”. — 2012. — С. 51–52.
9. Ганченко Г. С., Сажин М. М. Особое решение системы Нернста–Планка–Пуассона–Стокса // Материалы X международной научной конференции “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей”. — 2012. — С. 156–157.
10. Ганченко Г. С., Демёхин Е. А. О сингулярном решении системы Нернста–Планка–Пуассона–Стокса // *Вестник СНО факультета математики и компьютерных наук КубГУ*. — 2013. — Т. 3. — С. 5–10.
11. Горбачева Е. В., Ганченко Г. С., Демёхин Е. А. О потере единственности решения в задаче нелинейной электроконвекции // *Вестник СНО факультета математики и компьютерных наук КубГУ*. — 2013. — Т. 4. — С. 5–9.
12. Ганченко Г. С., Горбачева Е. В., Куцепалов А. С. Уточнение формулы электроосмотического проскальзывания // *Наука Кубани*. — 2013. — №4. — С. 10–15.
13. Ganchenko G. S., Gorbacheva E. V. Stability of a thin film under a DC electric field // *Proceedings of the International Conference: Ion transport in organic and inorganic membranes*. — 2013.
14. Ганченко Г. С., Горбачева Е. В., Франц Е. А. О жидкостных микроиодах // Труды X Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов “Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах”. — 2013. — С. 80–83.
15. Горбачева Е. В., Франц Е. А., Ганченко Г. С. Математическое моделирование явления асимметричной концентрационной поляризации в растворе электролита // Сборник докладов XV Всероссийской Конференции-

школы молодых исследователей “Современные проблемы математического моделирования”. — 2013. — С. 51–55.

16. *Ганченко Г. С., Горбачева Е. В.* Устойчивость микро-нано пленки электролита с мобильным зарядом на границе раздела газ/жидкость // Материалы международной конференции “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность”. — 2014. — С. 46–48.
17. *Франц Е. А., Ганченко Г. С.* Механизм выпрямления электрического тока в жидкостных микродиодах // Материалы международной конференции “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентности”. — 2014. — С. 230–232.
18. *Чернов М. В., Ганченко Г. С.* Исследование оптических свойств конической наноструктуры диэлектрик-металл-диэлектрик // Материалы международной конференции “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентности”. — 2014. — С. 241–242.
19. *Горбачева Е. В., Ганченко Г. С.* Численное исследование линейной устойчивости микропленки электролита под действием электрического поля // Материалы всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. — 2014. — С. 29.
20. *Ганченко Г. С., Горбачева Е. В., Демёхин Е. А.* Неустойчивость мобильного заряда на поверхности сверхтонкой пленки электролита // Материалы XI международной научной конференции “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики”. — 2015. — С. 251–253.
21. *Ganchenko G. S., Demekhin E. A., Amiroudine S.* Linear stability of ultrathin films of electrolyte under external electric field // Proceedings of the International Conference: Bifurcations and Instabilities in Fluid Dynamics. — 2015. — P. 183.