DOI: 10.31857/S0023291226050092
УДК 544.6.018.2, 544.6.018.4, 532.5.011

Оригинальная статья

Нелинейный электрофорез заряженной диэлектрической частицы в полярной и неполярной среде: роль параметра электрогидродинамической связи

Е.А. Франц[1,*], А.А. Крылов[1,2], Е.А. Демехин[1,2,3]

[1]Финансовый университет при Правительстве РФ, Москва, Российская Федерация
[2]Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
[3]НИИ Механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация
**E-mail: eafrants@fa.ru*

Аннотация. В работе выполнено прямое численное моделирование электрофореза заряженной диэлектрической микрочастицы в рамках связанной нелинейной системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Стокса в диапазоне от слабого до сильного электрического поля. Целью исследования является сопоставление электрофоретической мобильности и структуры ионного переноса в полярных и неполярных электролитах при фиксированном поверхностном заряде частицы. Для описания этих типов среды рассматриваются два характерных значения длины Дебая, соответствующие тонкому и относительно толстому двойному электрическому слою. Поверхностный заряд частицы фиксируется на величине, которая соответствует режиму, при котором ожидаются выраженные неравновесные эффекты и деформация ионного облака при достаточной напряженности электрического поля. Основное внимание уделено зависимости безразмерной мобильности от напряженности поля и управляющего параметра κ, определяющего интенсивность электрокинетического взаимодействия и влияние гидродинамики на ионный перенос. Показано, что с ростом напряженности отклик становится существенно нелинейным и сопровождается усилением концентрационной поляризации и перестройкой пространственных распределений концентраций и объемного заряда. Проведено сравнение параметрических зависимостей электрофоретической мобильности для двух характерных значений длины Дебая и выделены области параметров, где различие между полярной и неполярной средой проявляется главным образом количественно, а также области, соответствующие качественной перестройке режима переноса. Для характерных режимов приведены пространственные распределения суммарной концентрации ионов и плотности заряда, позволяющие связать изменения мобильности с изменением структуры ионных потоков и объемной электрической силы. Полученные результаты задают критерии наступления неравновесного режима и могут быть использованы для интерпретации экспериментов и проектирования электрокинетических микросистем в полярных и неполярных электролитах.

Ключевые слова: электрофорез, диэлектрическая микрочастица, полярный электролит, неполярный электролит, двойной электрический слой, число Дебая, сильное электрическое поле, концентрационная поляризация, электрофоретическая мобильность

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ Российского научного фонда (проект № 24-79-00129).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция статьи – ФЕА; анализ литературы – ФЕА, КАА; написание рукописи – ФЕА; редактирование – ДЕА; проведение расчетов – ФЕА; визуализация данных расчетов – КАА; физическая интерпретация результатов – ФЕА, ДЕА; работа со списком литературы и рисунками – КАА.

Благодарности. Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылка для цитирования: Франц Е.А., Крылов А.А., Демехин Е.А. Нелинейный электрофорез заряженной диэлектрической частицы в полярной и неполярной среде: роль параметра электрогидродинамической связи. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 5. С. 703–726. https://doi.org/10.31857/S0023291226050092

© Франц Е.А., Крылов А.А., Демехин Е.А., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 5, Pp. 703–726

DOI: 10.31857/S0023291226050092 Original Article

Nonlinear Electrophoresis of a Charged Dielectric Particle in Polar and Nonpolar Media: the Role of the Electrohydrodynamic Coupling Parameter

E.A. Frants[1,*], A.A. Krylov[1,2], E.A. Demekhin[1,2,3]

[1]*Financial University under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation*
[2]*Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation*
[3]*Institute of Mechanics of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*
**E-mail: eafrants@fa.ru*

Abstract. Direct numerical simulations of the electrophoresis of a charged dielectric microparticle are performed within the framework of a coupled nonlinear Nernst–Planck–Poisson–Stokes system over a range from weak to strong electric fields. The aim of the study is to compare the electrophoretic mobility and the structure of ionic transport in polar and non-polar electrolytes at a fixed particle surface charge. To represent these two types of media, two characteristic values of the Debye length are considered, corresponding to a thin and a relatively thick electric double layer. The particle surface charge is fixed at a value for which pronounced nonequilibrium effects and deformation of the ionic cloud are expected at sufficiently high electric field strengths. Particular attention is paid to the dependence of the dimensionless mobility on the electric field strength and on the control parameter κ, which determines the intensity of electrokinetic coupling and the influence of hydrodynamics on ionic transport. It is shown that, as the field strength increases, the response becomes strongly nonlinear and is accompanied by enhanced concentration polarization and restructuring of the spatial distributions of ion concentrations and space charge. Parametric dependences of the electrophoretic mobility are compared for the two characteristic Debye lengths, and parameter regions are identified in which the difference between polar and non-polar media is primarily quantitative, as well as regions corresponding to a qualitative restructuring of the transport regime. For representative regimes, spatial distributions of the total ion concentration and charge density are presented, allowing the changes in mobility to be related to changes in the structure of ionic fluxes and the bulk electric force. The obtained results provide criteria for the onset of the nonequilibrium regime and may be used for interpreting experiments and designing electrokinetic microsystems in polar and non-polar electrolytes.

Keywords: electrophoresis, dielectric microparticle, polar electrolyte, nonpolar electrolyte, electric double layer, Debye number, strong electric field, electrophoretic mobility

Funding. This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 24-79-00129).

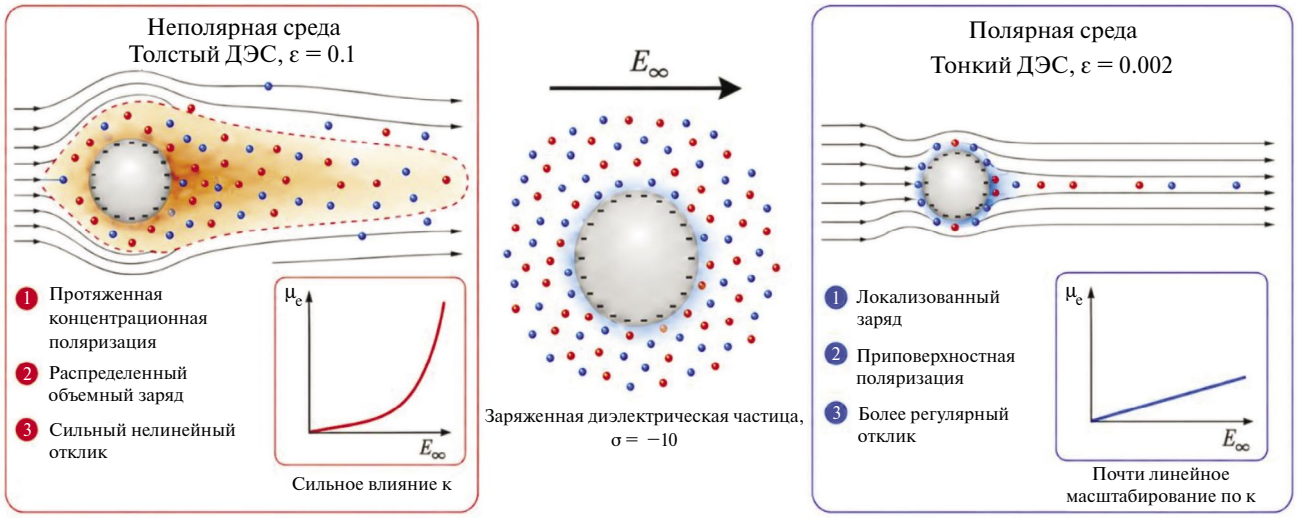
Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Article concept – FEA; literature review – FEA, KAA; manuscript writing – FEA; editing – DEA; calculations – FEA; visualization of calculation data – KAA; physical interpretation of results – FEA, DEA; work with the list of references and figures – KAA.

Acknowledgements. This work was carried out using the resources of the supercomputer complex of Lomonosov Moscow State University.

For Citation: Frants E.A., Krylov A.A., Demekhin E.A. Nonlinear Electrophoresis of a Charged Dielectric Particle in Polar and Nonpolar Media: the Role of the Electrohydrodynamic Coupling Parameter. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(5):703–726. (In Russ.)
https://doi.org/10.31857/S0023291226050092

© Frants E.A., Krylov A.A., Demekhin E.A., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Электрофорез коллоидных частиц остается одним из ключевых механизмов управляемого переноса вещества в дисперсных системах и микрофлюидных устройствах, а электрофоретическая подвижность является центральной наблюдаемой характеристикой, связывающей микроскопическую электрокинетическую динамику с макроскопическими режимами переноса и разделения [1–4]. Несмотря на классическую историю вопроса, современный интерес к электрофорезу заметно сместился в область сильных полей и неравновесных режимов, где двойной электрический слой (ДЭС) и концентрационные поля существенно перестраиваются, а отклик системы перестает подчиняться линейным зависимостям [5]. Именно такие режимы оказываются определяющими в задачах интенсивного переноса, высокопроизводительного разделения, электрокинетического смешивания и манипулирования частицами в микроканалах [3, 4, 6].

В обзорной работе [7] суммированы ключевые достижения последнего десятилетия в области нелинейного электрофореза заряженных диэлектрических коллоидных частиц в водных растворах, где «нелинейность» понимается как нелинейная зависимость электрофоретической подвижности от напряженности поля. Автор выделяет три взаимодополняющих направления: 1) экспериментальные измерения электрофоретической подвижности от электрического поля и ее отклонений от зависимостей для слабого электрического поля [8–10]; 2) асимптотические подходы для наиболее распространенного предела тонкого двойного слоя, позволяющие аналитически описывать вклад концентрационной поляризации, поверхностной проводимости и связанные нелинейные поправки в скорость электрофореза [11–17]; 3) прямые численные расчеты полной системы электрокинетических уравнений, которые дают доступ к режимам и параметрам, где аналитические приближения становятся недостаточными [18, 19]. В заключение автор также формулирует перспективные задачи для дальнейших исследований, включая расширение на более сильные поля, более сложные электролиты/поверхности и более реалистичную связь переноса ионов и гидродинамики. В [7] особенно подчеркивается, что в сильных полях нелинейный электрофорез определяется не только электростатическими процессами в ДЭС, но и полнотой учета обратной связи между переносом ионов и гидродинамикой. В приближениях тонкого слоя гидродинамическая часть задачи часто сводится к эффективному граничному условию (скольжению жидкости на внешней границе слоя) и рассматривают конвекцию как вторичный эффект. Однако при росте напряженности поля конвекция способна становиться сравнимой с диффузией и качественно перестраивать концентрационную поляризацию и распределение объемного заряда. Поэтому более реалистичное описание требует совместного решения уравнений переноса ионов и уравнений течения без чрезмерного упрощения гидродинамической части, что позволяет выявлять режимы, где структура ионных потоков и объемной электрической силы меняется не только количественно, но и по своей пространственной структуре. Именно такой режимный подход и мотивирует параметрическое исследование режимов сильного электрического поля в настоящей работе.

Во многих практических ситуациях, особенно в средах с низкой концентрацией зарядоносителей и малой диэлектрической проницаемостью, эффективная длина экранирования может возрастать, и толщина ДЭС перестает быть пренебрежимо малой по сравнению с размером частицы. В этом случае распределение объемного заряда становится менее локализованным, а объемная электрическая сила действует в более широкой области, что потенциально усиливает

роль конвективной обратной связи и меняет характер нелинейного отклика. Чтобы исследовать границы применимости тонкослойных приближений и проследить, как меняются режимы переноса при переходе от тонкого к относительно толстому ДЭС, в данной работе рассматривается не только предел тонкого слоя, но и более высокие значения безразмерной длины Дебая. В работе не рассмотрен случай бесконечно большого ДЭС (предела Хюккеля), когда длина Дебая становится значительно большей, чем радиус частицы.

Увеличение длины Дебая характерно прежде всего для неводных, в том числе неполярных сред, где концентрация подвижных зарядоносителей (заряженных обратных мицелл, формирующихся при введении ПАВ или агентов контроля заряда) мала. В результате длина Дебая может становиться существенно большей, чем в типичных водных растворах электролитов, и режим тонкого ДЭС перестает быть универсально применимым.

В настоящей работе под полярной и неполярной средой понимаются растворители с резко различающимися физическими свойствами, прежде всего диэлектрической проницаемостью, вязкостью и электропроводностью, содержащие малые концентрации зарядоносителей. Для полярной (водной) среды характерна высокая относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_m \approx 78.4$ при 25°C, тогда как для типичных неполярных органических растворителей ε_m порядка 2–3 (например, для бензола $\varepsilon_m \approx 2.3$). При этом проводимость водных растворов электролитов может быть на порядки выше: например, для 0.01 моль/л KCl при 25°C она составляет 0.141 См/м [20]. Для неполярных систем характерна крайне низкая собственная электропроводность растворителя (например, для додекана менее 10^{-13} См/м), и перенос заряда становится возможен лишь при добавлении специализированных зарядоносителей (например, обратных мицелл). Добавление носителей заряда в додекан в диапазоне 0.8–200 моль/м^3 дает проводимость порядка 10^{-10}–5×10^{-8} См/м [21]. Вязкости полярных и неполярных сред сопоставимы по порядку величины, но различаются количественно: для воды при комнатной температуре $\eta\sim1\cdot10^{-3}$ Па·с, а для додекана $\eta\approx1.34\cdot10^{-3}$ Па·с, а при добавлении мицелл вязкость возрастает примерно до $1.77\cdot10^{-3}$ Па·с.

В неполярных жидкостях электрокинетические явления принципиально зависят от природы и концентрации зарядоносителей, поскольку собственная диссоциация в таких средах крайне мала. В обзорной работе [22] систематически обсуждаются механизмы формирования носителей заряда в жидкостях, включая слабополярные и неполярные среды: роль примесей, ионных пар, а также включения специализированных добавок, которые обеспечивают появление подвижных зарядоносителей и тем самым делают возможными электрокинетические эффекты. Такой подход важен для интерпретации электрофореза в неполярных средах. В отличие от водных растворов, систему зарядоносителей в неполярной среде следует понимать не как раствор обычной соли, а как систему с малой, но конечной концентрацией зарядоносителей.

Экспериментально параметры ДЭС и зарядоносителей в неполярных средах с добавками могут быть извлечены из электрических измерений. В работе [23] показано, что электрохимическая импеданс-спектроскопия в тонкой ячейке позволяет оценивать проводимость, диэлектрический отклик и дифференциальную емкость ДЭС для неполярной жидкости с добавками. Тем самым подтверждается, что даже в неполярных системах ДЭС и его параметры являются измеряемыми и зависят от типа добавок, то есть от химической природы и концентрации зарядоносителей. Развитие этой идеи представлено в работе [24], где метод импеданс-спектроскопии использован для определения концентрации зарядоносителей с учетом адсорбции заряда на границе раздела. Подчеркивается, что поверхностное «поглощение» заряда может существенно влиять на эффективные электрокинетические характеристики в неполярной среде.

Наконец, в работе [25] предложен альтернативный чувствительный подход к детектированию зарядоносителей в неполярных жидкостях: измерение динамического межфазного натяжения в электрическом поле демонстрирует высокую чувствительность к наличию даже малой концентрации подвижных зарядов. В совокупности эти результаты подчеркивают, что для неполярных сред ключевыми являются 1) механизм образования зарядоносителей, 2) их эффективная концентрация и подвижность и 3) межфазные процессы (включая адсорбцию), которые определяют масштаб экранирования и характер электрокинетического отклика.

Все эти различные характеристики полярных и неполярных растворителей в конечном итоге проявляются на макроскопическом уровне через параметры электрокинетической модели, прежде всего через характерный масштаб экранирования (толщину ДЭС) и интенсивность электрогидродинамической связи, определяющую относительную роль объемной электрической силы и вязкого сопротивления. В настоящей работе мы сознательно используем упрощенную макроскопическую постановку в рамках модели Нернста–Планка–Пуассона–Стокса, не учитывая специфические химические детали процесса, такие как конкретные механизмы зарядообразования, ассоциации/диссоциации и межионные взаимодействия. Мы рассматриваем задачу в безразмерном виде, фокусируясь на сравнении режимов, соответствующих различным диапазонам этих эффективных параметров. Таким образом, сопоставление полярной и неполярной сред в данной работе понимается как сравнение режимов экранирования и переноса в средах с различными характеристиками, а не как сопоставление одинаковых по химической природе электролитов в воде и углеводородах.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ДОПУЩЕНИЯ МОДЕЛИ

В настоящей работе рассматриваются сильно разбавленные растворы как для полярной, так и для неполярной среды. Это означает, что концентрация подвижных зарядоносителей достаточно мала, чтобы описывать их перенос в рамках континуальной модели Нернста–Планка без явного учета конечных размеров частиц, специфических межионных взаимодействий, ассоциации/диссоциации и химических реакций. В водной среде подвижными компонентами могут быть ионы растворенного электролита, тогда как в неполярной среде они интерпретируются как эффективные зарядоносители, например, заряженные обратные мицеллы или иные носители заряда, возникающие при введении специальных добавок. Таким образом, используемая модель симметричного бинарного электролита является макроскопическим описанием двух типов подвижных зарядоносителей противоположного знака.

В жидкой среде так же находится сферическая диэлектрическая микрочастица радиуса $\tilde{a}$, взвешенной в растворе симметричного бинарного электролита под действием однородного внешнего электрического поля напряженности $\tilde{E}_\infty$. Здесь и далее величины, помеченные тильдой, обозначают размерные переменные, а соответствующие величины без тильды – их безразмерные аналоги. Внешняя область раствора считается неограниченной.

Действие силы тяжести в настоящей постановке не учитывается, поскольку основное внимание уделяется собственно электрофоретическому движению частицы. Применимость этого приближения определяется сравнением стоксовской скорости осаждения U_g с характерной электрофоретической скоростью U_e. В безразмерных переменных, при масштабе скорости $\tilde{D}/\tilde{a}$, скорость седиментации для частицы радиусом 10 мкм в водном растворе дает оценку $U_g \approx 1.09$. В то же время в сильном электрическом поле безразмерная скорость электрофореза существенно выше: $U_e \approx 13.83$ (для безразмерной напряженности $E_\infty = 10$) и $U_e \approx 146.56$ (для $E_\infty = 100$). Таким образом, для сильных электрических полей выполняется условие $U_g/U_e \ll 1$ и вклад седиментации оказывается малым по сравнению с электрофоретическим движением.

В модели предполагаются равные по модулю валентности ионов ($z^+ = |z^-| = 1$), а коэффициенты положительных и отрицательных компонентов полагаются равными ($\tilde{D}^+ = \tilde{D}^- = \tilde{D}$). Это допущение используется как для полярной, так и неполярной среды и представляет собой модельную идеализацию. Сходное приближение использовалось, например, при интерпретации экспериментов по электрофорезу частиц в низкопроводящих неполярных жидкостях [26]. Из-за неопределенности природы и числа зарядоносителей длина Дебая выражалась через электропроводность суспензии в предположении двух типов ионов одинаковой валентности и одинаковой подвижности [26]. Поэтому равенство коэффициентов диффузии следует понимать не как утверждение о полном физико-химическом тождестве реальных зарядоносителей, а как симметричное эффективное приближение.

В реальных системах данное допущение не является строго выполнимым. Например, для водных растворов электролитов NaCl и KCl при 25°C коэффициенты диффузии составляют $D_{Na^+} \approx 1.33 \times 10^{-9}$, $D_{Cl^-} \approx 2.03 \times 10^{-9}$, $D_{K^+} \approx 1.96 \times 10^{-9}$, м^2/с, что составляет соответственно 35 и 3.5% разницы [27]. В неполярных средах подвижными зарядоносителями часто являются заряженные обратные мицеллы или другие носители заряда, формирующиеся при введении специальных добавок. Для них характерные коэффициенты диффузии могут быть существенно меньше, чем для малых ионов в воде, и иметь порядок 10^{-11} м^2/с [28]. При этом положительно и отрицательно заряженные мицеллы, как правило, имеют сопоставимые гидродинамические размеры хотя бы по порядку величины, что позволяет рассматривать модель с равными коэффициентами диффузии как первое симметричное приближение. Неравенство коэффициентов диффузии может приводить к дополнительным количественным поправкам в распределения концентраций, потенциала и электрофоретическую подвижность. В настоящей работе этот эффект не рассматривается, поскольку основное внимание уделяется базовой симметричной постановке.

Для описания течения жидкости используется приближение Стокса (ползучее течение), что оправдано микромасштабами задачи и, как следствие, малостью числа Рейнольдса. Задача формулируется в сферической системе координат с началом отсчета в центре частицы (см. рис. 1) и предполагается осевая симметрия относительно оси внешнего поля (азимутальная симметрия).

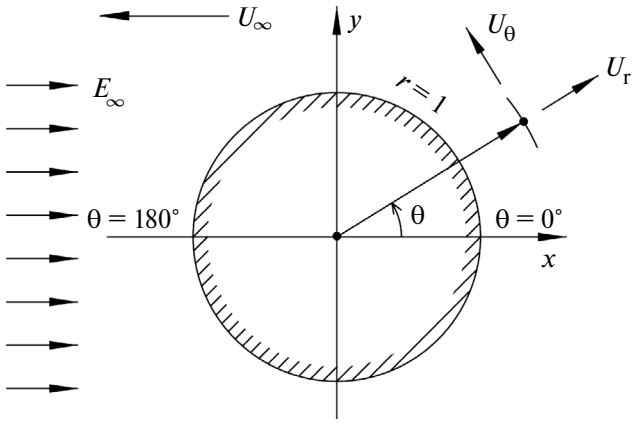


Рис. 1. Схематическое изображение постановки задачи. E_∞ – напряженность внешнего электрического поля; U_∞ – электрофоретическая скорость частицы; U и V – компоненты скорости внешнего электролита

Fig. 1. Schematic representation of the problem formulation. E_∞ is the strength of the external electric field; U_∞ is the electrophoretic velocity of the particle; U and V are the velocity components of the surrounding electrolyte

Перенос ионов описывается уравнениями Нернста–Планка, учитывающими диффузию, конвекцию и электромиграцию. Движение жидкости подчиняется уравнению Стокса с объемной электрической силой и удовлетворяет уравнению неразрывности. Распределение электрического потенциала определяется уравнением Пуассона. В безразмерной форме получаем следующую систему связанных нелинейных уравнений:

$$\frac{\partial c^{\pm}}{\partial t} + \mathbf{U}\cdot\nabla c^{\pm} = \pm\nabla\cdot\left(c^{\pm}\nabla\Phi\right) + \nabla^2 c^{\pm} \qquad (1)$$

$$-\nabla P + \nabla^2\mathbf{U} = \frac{\kappa}{2\varepsilon^2}\left(c^{+} - c^{-}\right)\nabla\Phi \qquad (2)$$

$$\nabla\cdot\mathbf{U} = 0 \qquad (3)$$

$$2\varepsilon^2\nabla^2\Phi = c^{-} - c^{+} \qquad (4)$$

Здесь $c^{\pm}$ – концентрации катионов и анионов, $\mathbf{U}$ – вектор скорости жидкости, Φ – электрический потенциал в электролите, P – давление. Постановка (1)–(4) является стандартной макроскопической моделью электрокинетики в рамках системы Нернста–Планка–Пуассона–Стокса [29–31] и не учитывает явно химические реакции на поверхности и специфические межионные взаимодействия в объеме электролита.

Для перехода к безразмерной постановке используются следующие характерные величины: $\tilde{a}$ – радиус частицы (характерный масштаб длины), $\tilde{c}_{\infty}$ – равновесная концентрация электролита, $\tilde{\mu}$ – динамическая вязкость, $\tilde{D}$ – коэффициент диффузии ионов, $\tilde{\varepsilon}_m$ – диэлектрическая проницаемость среды, $\tilde{\varepsilon}_e$ – диэлектрическая проницаемость частицы, $\tilde{\Phi}_0 = R\tilde{T}/\tilde{F}$ – термический потенциал.

Безразмерные переменные вводятся как: $t = \tilde{t}\,\tilde{D}/\tilde{a}^2$ – время, $\mathbf{U} = \tilde{\mathbf{U}}\,\tilde{a}/\tilde{D}$ – скорость, $P = \tilde{P}\tilde{a}^2/\left(\tilde{\mu}\tilde{D}\right)$ – давление, $\Phi = \tilde{\Phi}/\tilde{\Phi}_0$ – потенциал, $c^{\pm} = \tilde{c}^{\pm}/\tilde{c}_{\infty}$ – концентрации ионов.

Ключевые безразмерные параметры: $E_{\infty} = \tilde{a}\,\tilde{E}_{\infty}/\tilde{\Phi}_0$ – напряженность внешнего поля, $\varepsilon = \tilde{\lambda}_D/\tilde{a}$ – безразмерная длина Дебая, равная отношению толщины ДЭС к радиусу частицы, она связана с традиционно используемым в коллоидной химии параметром $\tilde{\kappa}\tilde{a}$ обратным соотношением, где $\tilde{\lambda}_D^2 = \left(\tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0\right)/\left(2\tilde{F}\tilde{c}_{\infty}\right)$; $\sigma = \left(\tilde{\sigma}\,\tilde{\lambda}_D\right)/\left(\tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0\right)$ – плотность поверхностного заряда; $\kappa = \left(\tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0^2\right)/\left(\tilde{\mu}\tilde{D}\right)$ – параметр электрогидродинамической связи, определяющий отношение характерной объемной электрической силы к вязкой силе (силе трения) в уравнении Стокса и, следовательно, интенсивность индуцированного течения при заданном распределении объемного заряда; $\delta = \tilde{\varepsilon}_e/\tilde{\varepsilon}_m$ – отношение диэлектрических проницаемостей частицы и среды. Отметим, что в настоящей работе $\tilde{\lambda}_D$ определена в стандартной форме для симметричного 1:1 электролита, что приводит к множителю $2\varepsilon^2$ в уравнении Пуассона (4).

Диэлектрическая микрочастица непроницаема для ионов и жидкости. На поверхности частицы при $r = 1$ задаются условия не протекания и прилипания для раствора, а также граничные условия для электрического потенциала и нулевой нормальный поток ионов через границу:

$$r = 1: \quad \Phi = \varphi, \quad \nu\frac{\partial\Phi}{\partial r} = \delta\nu\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \sigma,$$
$$\pm c^{\pm}\frac{\partial\Phi}{\partial r} + \frac{\partial c^{\pm}}{\partial r} = 0, \quad U_r = U_{\theta} = 0. \qquad (5)$$

Здесь φ – потенциал внутри частицы. Поскольку частица непроницаема для жидкости и ионов, во внутренней области частицы раствор отсутствует и перенос ионов не рассматривается. Поэтому внутри частицы решается только уравнение Лапласа для электрического потенциала:

$$\nabla^2\varphi = 0, \qquad (6)$$

с последующей стыковкой с решением для φ во внешней области через условия (5).

На бесконечности задаются невозмущенные значения концентраций и потенциала, а также внешнее обтекание в системе отсчета, связанной с частицей (скорость U_{∞} определяется из условия отсутствия суммарной силы, действующей на частицу):

$$r \to \infty: \quad c^{\pm} \to 1, \quad \Phi \to -E_{\infty} r\cos\theta,$$
$$U_{\theta} \to -U_{\infty}\sin\theta, \quad U_r \to U_{\infty}\cos\theta \qquad (7)$$

Начальные условия для ионных концентраций: $t = 0$: $c^{\pm} = 1$.

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД И ЕГО СХОДИМОСТЬ

Численное решение системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Стокса выполнялось методом конечных разностей в осесимметричной постановке в сферических координатах с началом в центре частицы. Пространственная дискретизация имеет второй порядок точности [19].

Расчеты проводились на смещенной сетке. Скалярные величины c^{+}, c^{-}, Φ задавались в центрах ячеек, а компоненты скорости U и V – на гранях. Расчетная область задавалась как $1 \le r \le R_{max}$, $0 \le \theta \le \pi$. Сетка по угловой координате θ была равномерной, а по радиальной компоненте r – неравномерной со сгущением вблизи поверхности частицы, что обеспечило повышенное разрешение внутри ДЭС. Основные результаты, представленные в статье, получены при $R_{max} = 25$ и числе узлов $N_r \times N_{\theta} = 1024\times512$. Для проверки сходимости дополнительно использовались сетки 512×256, 512×512 и 1024×256, что позволило оценить влияние сетки по радиальной и угловой координате. Также проверялось влияние размера расчетной области.

В уравнениях Пуассона и Стокса оператор по угловой переменной имеет фиксированную структуру, определяемую осесимметричной сферической

Таблица 1. Основные обозначения, характерные масштабы и безразмерные параметры, используемые в математической постановке задачи

Table 1. Basic notations, characteristic scales and dimensionless parameters used in the mathematical formulation of the problem

Обозначение	Размерная/безразмерная величина	Определение	Физический смысл
$\tilde{a}$	размерная	–	Радиус частицы; характерный масштаб длины
$\tilde{c}_\infty$	размерная	–	Равновесная концентрация зарядоносителей вдали от частицы
$\tilde{\mu}$	размерная	–	Динамическая вязкость среды
$\tilde{D}$	размерная	–	Коэффициент диффузии ионов / зарядоносителей
$\tilde{\varepsilon}_m$	размерная	–	Диэлектрическая проницаемость среды
$\tilde{\varepsilon}_e$	размерная	–	Диэлектрическая проницаемость частицы
$\tilde{\Phi}_0$	размерная	$\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$	Термический потенциал
$\tilde{\lambda}_D$	размерная	$\tilde{\lambda}_D^2 = \tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0/\left(2\tilde{F}\tilde{c}_\infty\right)$	Длина Дебая, характерная толщина ДЭС
$\tilde{\kappa}$	размерная	$\tilde{\kappa} = \tilde{\lambda}_D^{-1}$	Обратная длина Дебая
t	безразмерная	$t = \tilde{t}\tilde{D}/\tilde{a}^2$	Безразмерное время
$\mathbf{U}$	безразмерная	$\mathbf{U} = \tilde{\mathbf{U}}\tilde{a}/\tilde{D}$	Безразмерная скорость жидкости
P	безразмерная	$P = \tilde{P}\tilde{a}^2/\left(\tilde{\mu}\tilde{D}\right)$	Безразмерное давление
Φ	безразмерная	$\Phi = \tilde{\Phi}/\tilde{\Phi}_0$	Безразмерный электрический потенциал
$c^\pm$	безразмерная	$c^\pm = \tilde{c}^\pm/\tilde{c}_\infty$	Безразмерные концентрации положительных и отрицательных зарядоносителей
E_∞	безразмерный параметр	$E_\infty = \tilde{a}\tilde{E}_\infty/\tilde{\Phi}_0$	Безразмерная напряженность внешнего электрического поля
ε	безразмерный параметр	$\varepsilon = \tilde{\lambda}_D/\tilde{a} = \left(\tilde{\kappa}\tilde{a}\right)^{-1}$	Безразмерная длина Дебая; отношение толщины ДЭС к радиусу частицы
σ	безразмерный параметр	$\sigma = \tilde{\sigma}\tilde{\lambda}_D/\left(\tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0\right)$	Безразмерная плотность поверхностного заряда
κ	безразмерный параметр	$\kappa = \tilde{\varepsilon}_m\tilde{\Phi}_0^2/\left(\tilde{\mu}\tilde{D}\right)$	Параметр электрогидродинамической связи
δ	безразмерный параметр	$\delta = \tilde{\varepsilon}_e/\tilde{\varepsilon}_m$	Отношение диэлектрических проницаемостей частицы и среды

геометрией. Поэтому для ускорения расчетов использовался спектрально-разностный подход: решение раскладывалось по собственным функциям дискретного углового оператора, а его собственные значения и собственные векторы вычислялись один раз на этапе инициализации. После такого разложения задача на каждом временном шаге сводилась к набору независимых радиальных подзадач для коэффициентов разложения. Радиальные операторы аппроксимировались конечными разностями второго порядка, что приводило к ленточным линейным системам: трехдиагональным для уравнения Пуассона и пятидиагональным для уравнения Стокса в формулировке через функцию тока. Эти системы решались прямыми методами прогонки. Такой подход сочетает спектральную обработку угловой зависимости с разностной аппроксимацией по радиусу и существенно снижает вычислительные затраты по сравнению с прямым решением полной двумерной системы на каждом временном шаге.

Уравнения Нернста–Планка интегрировались по времени полунеявной схемой Рунге–Кутты третьего порядка с контролем шага по времени и оценкой локальной погрешности. Подход основан на схеме, предложенной Н.В. Никитиным [32, 33] для нестационарных уравнений Навье–Стокса, и адаптирован здесь к уравнениям переноса ионов. Его использование связано с жесткостью задачи, особенно при тонких приповерхностных слоях и сильных электрических полях. Наиболее жесткие с точки зрения численной устойчивости слагаемые обрабатывались по неявной схеме, тогда как остальные слагаемые разрешались через явную схему. Это позволило использовать больший шаг по времени по сравнению с полностью явной схемой, не переходя при этом к полностью неявному решению всей связанной системы Нернста–Планка–Пуассона–Стокса на каждом временном шаге. На каждом шаге интегрирования по времени сначала обновлялись концентрации ионов, затем последовательно вычислялись электрический потенциал из уравнения Пуассона и поле скорости из уравнения Стокса. После этого определялась электрофоретическая скорость U_∞ из условия баланса сил, действующих на частицу.

Используемый алгоритм реализован на языке Fortran, коммерческие программные пакеты не применялись. Это позволило полностью контролировать выбор сетки, растяжение радиальной координаты, аппроксимации пространственных операторов, временную схему и критерии выхода на стационарный режим. Ранее данный подход был верифицирован для задачи электрофореза диэлектрической частицы в пределе тонкого ДЭС и слабого поля сравнением с классической формулой Смолуховского [см. [19] рис. 3] и показана сходимость по сетке для тонкого ДЭС [34], а также проведено сопоставление с экспериментальными данными [10, 35] и аналитическими моделями в режимах умеренных и сильных электрических полей [36]. В настоящей работе дополнительно выполнены проверки сеточной (рис. 1) и доменной (рис. 2) сходимости за пределами тонкого ДЭС и при сильном электрическом поле.

Сеточная сходимость численного решения проверялась на последовательности сеток $N_r \times N_\theta = 512\times256$, 512×512, 1024×256, 1024×512. На рис. 2а показано, что зависимости электрофоретической скорости $U_\infty(t)$,

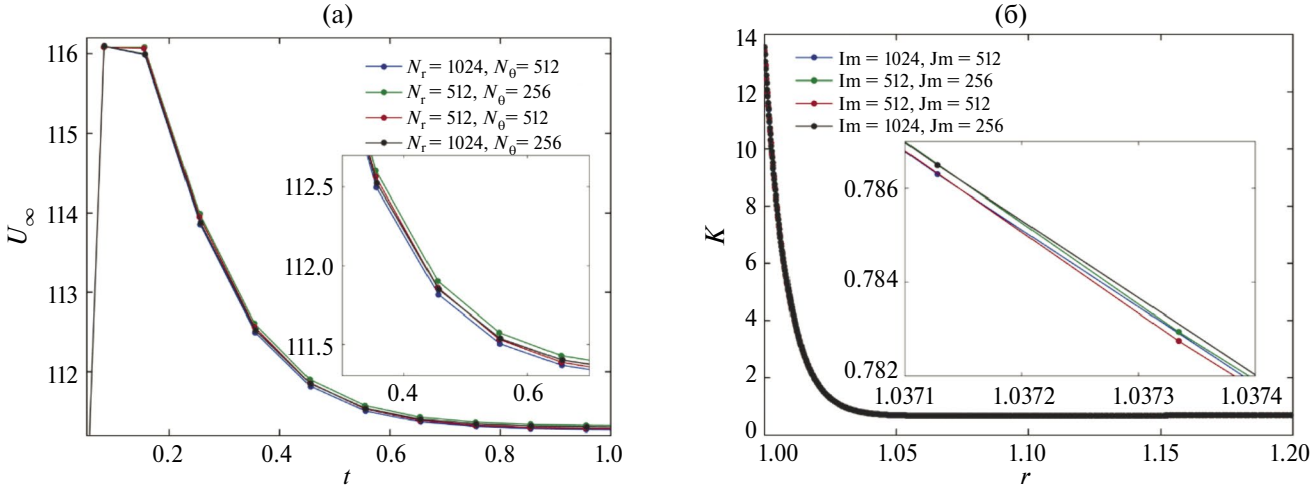


Рис. 2. Проверка сеточной сходимости численного решения при $E_\infty = 200$, $\sigma = -10$, $\varepsilon = 0.1$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$: (а) зависимость электрофоретической скорости $U_\infty(t)$ на различных сетках и (б) радиальное распределение функции $K(r)$ при установившемся режиме. Вставки показывают увеличенные фрагменты графиков, демонстрирующие малые различия между решениями на разных сетках

Fig. 2. Grid-convergence test for the numerical solution at $E_\infty = 200$, $\sigma = -10$, $\varepsilon = 0.1$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$: (a) time dependence of the electrophoretic velocity $U_\infty(t)$ on different grids and (б) radial distribution of the function $K(r)$ in the steady state. The insets show enlarged fragments of the plots, demonstrating small differences between the solutions obtained on different grids

полученные на разных сетках, практически совпадают как на переходном участке, так и при выходе на стационарный режим. Дополнительно сравнивалось радиальное распределение функции $K(r)$ в установившемся режиме (рис. 2б). Различия между расчетами проявляются только на увеличенном фрагменте графика и остаются малыми. Это подтверждает, что используемая основная сетка 1024×512 обеспечивает достаточное разрешение как для интегральной характеристики движения частицы, так и для локальных полей в приповерхностной области.

Доменная сходимость проверялась изменением радиуса внешней границы расчетной области R_{max}. На рис. 3а показано, что при увеличении R_{max} от 10 до 50 зависимости электрофоретической скорости $U_\infty(t)$ выходят на близкие стационарные значения. Наиболее заметное отличие наблюдается только для наименьшего размера области $R_{max} = 10$. При $R_{max} \geqslant 20$ различия между решениями существенно уменьшаются, а расчеты при $R_{max} = 20, 25, 30, 50$ дают близкие значения стационарной скорости. Аналогичный вывод следует из сравнения радиального распределения функции $K(r)$ в установившемся режиме (рис. 3б). Кривые практически совпадают во всей приповерхностной области, а различия видны только на увеличенном фрагменте. Это показывает, что выбранное в основных расчетах значение $R_{max} = 25$ обеспечивает достаточную удаленность внешней границы и не влияет существенно на локальную структуру решения и интегральную электрофоретическую скорость.

Для дополнительной валидации численного метода при относительно толстой ДЭС было выполнено сравнение с асимптотическими решениями, полученными для слабого электрического поля и значительной поверхностной проводимости. Решение О'Брайена–Хантера [2] представляет собой линейное по внешнему полю приближение для электрофоретической подвижности при значительной поверхностной проводимости, то есть при числе Духина порядка единицы. По существу, это не нелинейная поправка по полю, а поправка к линейной электрофоретической скорости, учитывающая влияние значительного числа Духина. В отличие от него, выражения Шилова [14] и Шнитцера–Ярива [13] соответствуют двум независимым слабонелинейным поправкам к скорости электрофореза. Они также получены в предположении слабого электрического поля, но позволяют учесть первые нелинейные члены разложения по полю в режиме значительной поверхностной проводимости, когда $Du \sim O(1)$.

Сравнение проводилось для случая $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, для которого число Духина $Du = -\sigma\varepsilon(1 + 2\kappa)$, характеризующее поверхностную проводимость, имеет порядок единицы. Таким образом, рассматриваемый диапазон параметров соответствует режиму, где поверхностная проводимость оказывает заметное влияние на электрофоретическую подвижность.

Как видно из рис. 4а, при $E_\infty = 0.1$ численное решение хорошо согласуется как с линейным решением О'Брайена–Хантера, так и со слабонелинейными поправками, которые в этом пределе практически совпадают с линейной оценкой. При $E_\infty = 1$ (рис. 4б) начинают проявляться различия между аналитическими приближениями и численным решением, однако они не велики. При $E_\infty = 5$ расхождение становится более существенным: линейное решение О'Брайена–Хантера уже не описывает численную скорость,

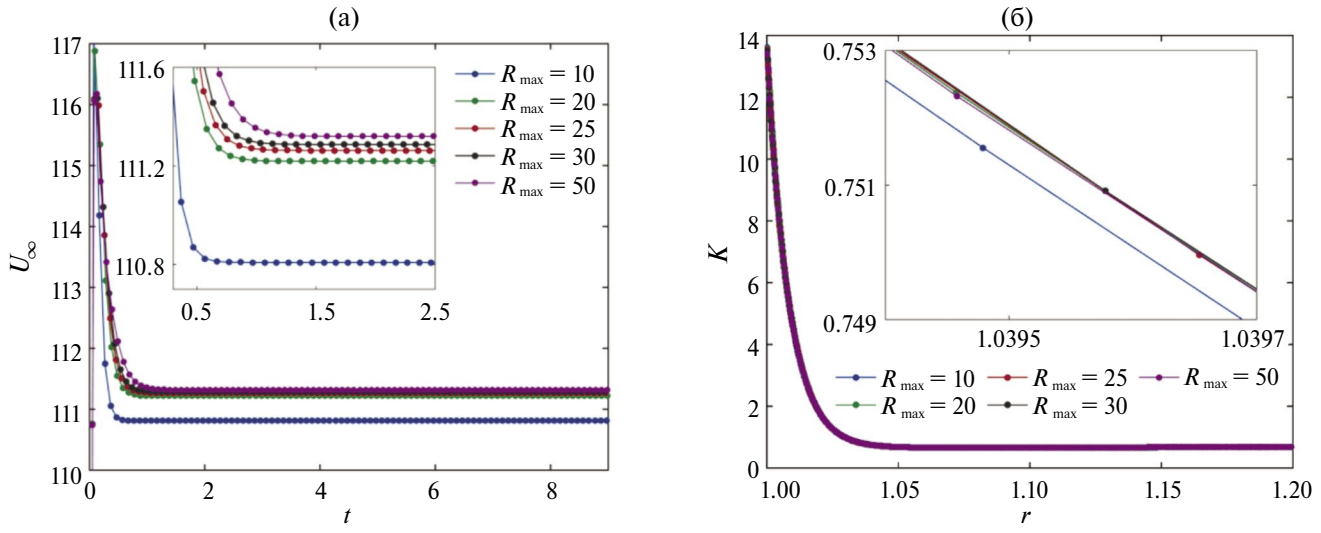


Рис. 3. Проверка доменной сходимости численного решения при $E_\infty = 200$, $\sigma = -10$, $\varepsilon = 0.1$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$: (а) зависимость электрофоретической скорости $U_\infty(t)$ при различных значениях размера области R_{max} и (б) радиальное распределение функции $K(r)$ при установившемся режиме. Вставки показывают увеличенные фрагменты графиков

Fig. 3. Domain-convergence test for the numerical solution at $E_\infty = 200$, $\sigma = -10$, $\varepsilon = 0.1$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$: (a) time dependence of the electrophoretic velocity $U_\infty(t)$ for different values of the domain size R_{max} and (б) radial distribution of the function $K(r)$ in the steady state. The insets show enlarged fragments of the plots

а слабонелинейные поправки дают лишь ограниченное приближение, поскольку при таком поле вклад нелинейной концентрационной поляризации и конвективного переноса выходит за пределы слабополевого разложения.

Аналогичная валидация в области сильных электрических полей в настоящее время затруднена, поскольку для этого режима отсутствуют общепринятые аналитические выражения для электрофоретической подвижности, с которыми можно было бы напрямую сопоставить численные результаты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметр электрогидродинамической связи κ входит в постановку только в уравнение Стокса (2) как множитель при члене объемной электрической силы. Поэтому при κ = 0 электрическое поле не может индуцировать течение жидкости ($\mathbf{U} \equiv 0$), и в рамках данной модели электрофоретическое движение отсутствует (U_∞=0). При этом уравнения Нернста–Планка–Пуассона остаются, но описывают распределения ионов только за счет электромиграции и диффузии, без конвективного переноса.

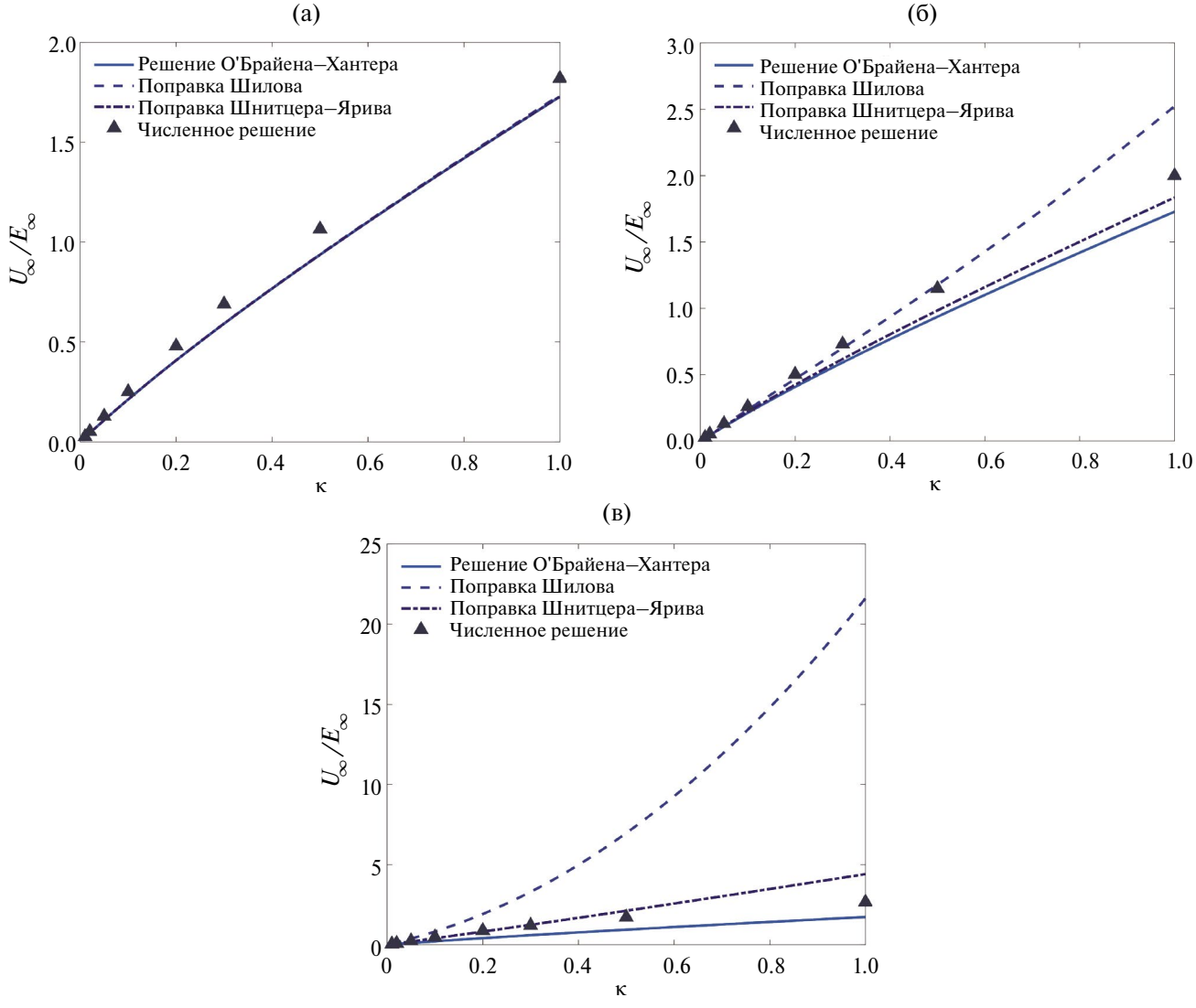


Рис. 4. Сравнение численного решения с аналитическими приближениями слабого поля для ε = 0.1, σ = −10: электрофоретическая подвижность U_∞/E_∞ как функция параметра электрогидродинамической связи κ при (а) E_∞ = 0.1, (б) E_∞ = 1 и (в) E_∞ = 5. Сплошная линия соответствует решению О'Брайена–Хантера, штриховая линия – поправке Шилова, штрихпунктирная линия – поправке Шнитцера–Ярива, маркеры – нашему численному решению

Fig. 4. Comparison of the numerical solution with analytical weak-field approximations for ε = 0.1, σ = −10: electrophoretic mobility U_∞/E_∞ as a function of the electrohydrodynamic coupling parameter κ at (a) E_∞ = 0.1, (б) E_∞ = 1, and (в) E_∞ = 5. The solid line corresponds to the O'Brien–Hunter solution, the dashed line to the Shilov correction, the dash-dotted line to the Schnitzer–Yariv correction, and the markers to our numerical solution

В работе рассматривается диапазон $0.01 \leqslant \kappa \leqslant 1$, который интерпретируется как интенсивность электрогидродинамической связи. Малые значения $\kappa \approx 0.01$–0.1 более характерны для неполярных сред с зарядоносителями, тогда как $\kappa \approx 0.1$–1 – для полярных, где электрокинетическое взаимодействие выражено сильнее. Промежуточный диапазон $\kappa \approx 0.1$–0.2 является областью перекрытия.

Чтобы понять, является ли влияние κ простым масштабирующим фактором или приводит к качественному изменению режима переноса, рассмотрим нормированную величину μ_e/κ как функцию напряженности поля E_∞ (рис. 2), где $\mu_e = U_\infty/E_\infty$ – электрофоретическая подвижность. Если κ влияет только как коэффициент при объемной электрической силе в уравнении Стокса, то при фиксированных ε и σ ожидается приближенная пропорциональность U_∞ и κ. В этом случае зависимости μ_e/κ для разных κ должны быть близки. Если это не так, то изменение κ влияет не только на величину скорости, но и на структуру переноса и распределения ионного облака.

Для случая $\varepsilon = 0.1$ (рис. 5а) кривые μ_e/κ заметно расходятся, причем расхождение усиливается с ростом E_∞. Более того, при меньших κ величина μ_e/κ оказывается выше, чем при больших κ, то есть линейное масштабирование по κ нарушается систематически. Это указывает на то, что при большей толщине ДЭС κ влияет не только на уровень скорости, но и на структуру ионного облака и распределение объемного заряда, то есть приводит к перестройке баланса между электромиграцией, диффузией и конвекцией.

Напротив, при $\varepsilon = 0.002$ (рис. 5б) кривые μ_e/κ располагаются существенно ближе друг к другу: расхождение остается умеренным (до 10% в сильном поле при изменении κ в 5 раз), особенно в области малых полей. Следовательно, для тонкого ДЭС зависимость μ_e от κ в первом приближении близка к линейной, а κ главным образом масштабирует гидродинамический отклик.

Физически различие между случаями $\varepsilon = 0.1$ и $\varepsilon = 0.002$ связано с локализацией объемного заряда. При $\varepsilon = 0.1$ заряд распределен в более широкой области вокруг частицы, поэтому усиление течения при увеличении κ эффективнее перестраивает перенос ионов и усиливает обратную связь между конвекцией, деформацией облака и объемной электрической силой. При $\varepsilon = 0.002$ объемный заряд локализован в узком слое, и влияние κ на структуру переноса оказывается более ограниченным, что приводит к почти линейному масштабированию.

На рис. 6 представлены зависимости электрофоретической подвижности $\mu_e = U_\infty/E_\infty$ от напряженности поля E_∞ при различных κ для двух значений: (а) $\varepsilon = 0.002$ и (б) $\varepsilon = 0.1$. Сопоставление рис. 6а и 6б показывает, что толщина ДЭС определяет не только уровень подвижности, но и характер ее зависимости от внешнего поля.

При $\varepsilon = 0.002$ подвижность во всем исследованном диапазоне с ростом E_∞ меняется сравнительно слабо: кривые $\mu_e(E_\infty)$ остается гладкими и близкими по форме, а увеличение κ в основном приводит к сдвигу μ_e вверх без заметной смены режима. Это соответствует ситуации, когда κ преимущественно усиливает гидродинамический отклик, тогда как структура ионного облака и механизм переноса изменяются слабо.

При $\varepsilon = 0.1$, напротив, с ростом E_∞ наблюдается резко выраженная нелинейность: после области малых

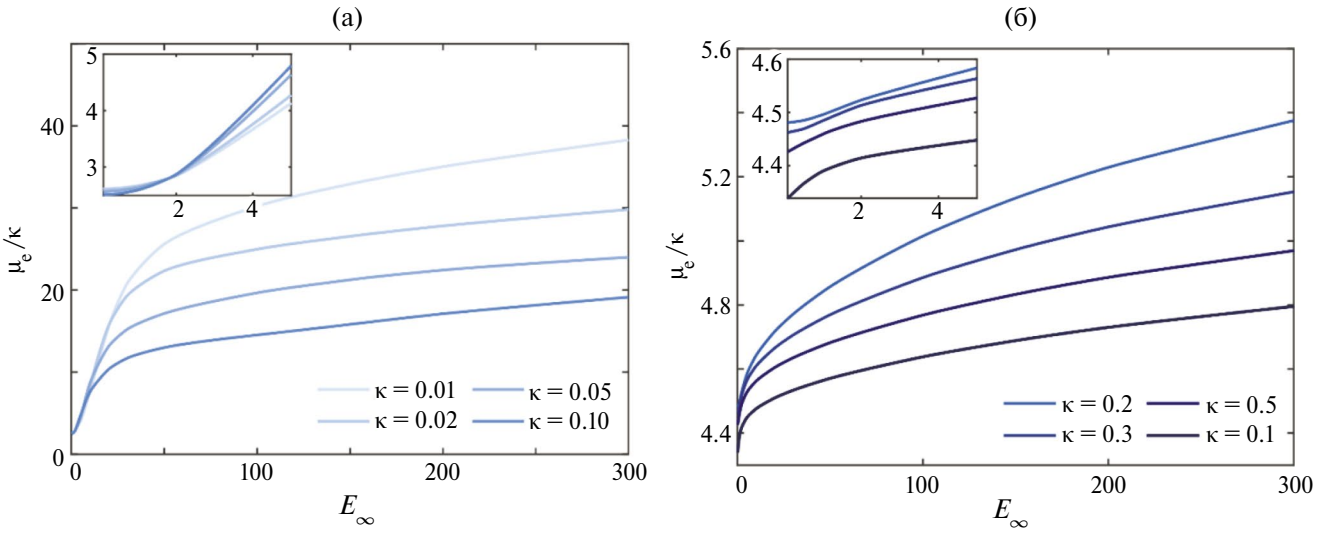


Рис. 5. Зависимость нормированной электрофоретической мобильности μ_e/κ от напряженности электрического поля E_∞ при различных κ: (а) неполярный электролит, $\varepsilon = 0.1$, (б) $\varepsilon = 0.002$. Вставки показывают область малых полей

Fig. 5. Dependence of the normalized electrophoretic mobility μ_e/κ on the electric field strength E_∞ for different values of κ: (a) nonpolar medium, $\varepsilon = 0.1$, and (б) polar medium, $\varepsilon = 0.002$. The insets show the low-field region

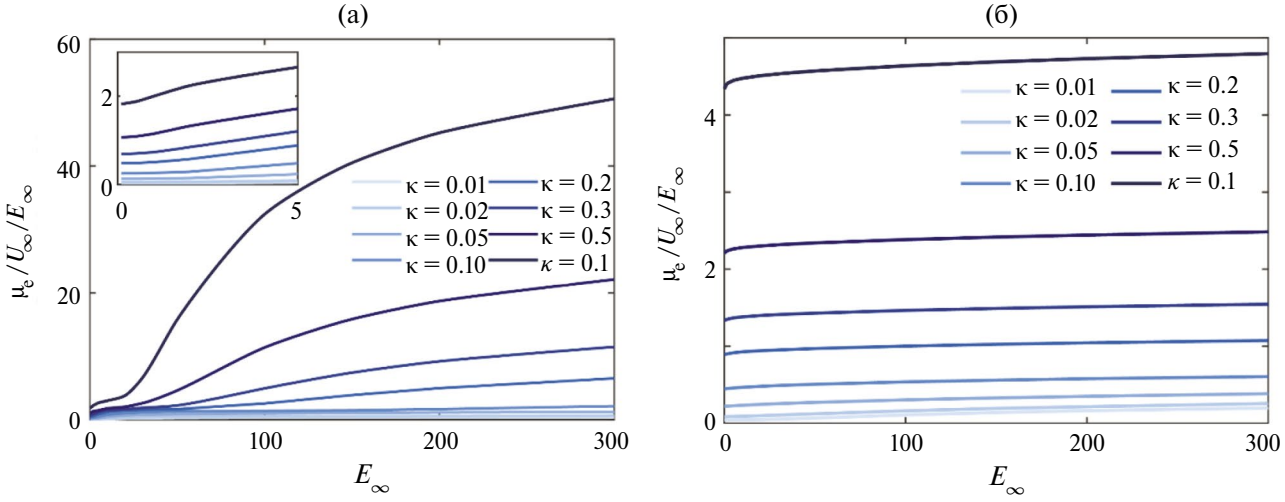


Рис. 6. Зависимость электрофоретической мобильности $\mu_e = U_\infty/E_\infty$ от напряженности внешнего электрического поля E_∞ при разных значениях параметра κ: (а) ε = 0.1, (б) ε = 0.002. Вставка на рис. 6а показывает область малых полей

Fig. 6. Dependence of the electrophoretic mobility $\mu_e = U_\infty/E_\infty$ on the external electric field strength E_∞ for different values of the parameter κ: (a) ε = 0.1 and (б) ε = 0.002. The inset in panel (a) shows the low-field region

полей (на вставке) подвижность начинает быстро возрастать, причем тем сильнее, чем больше κ. Кривые заметно расходятся, и для κ = 1 рост μ_e становится наиболее интенсивным, что указывает на переход к существенно более неравновесному режиму переноса, характерному для относительно толстого ДЭС.

Для анализа электрофореза в сильных полях недостаточно ограничиться только интегральной характеристикой, такой как электрофоретическая подвижность μ_e. Хотя она непосредственно отражает итоговый гидродинамический отклик системы, но не позволяет однозначно судить о том, за счет каких именно изменений в структуре ионного облака этот отклик формируется. Между тем в рассматриваемой задаче именно перестройка распределений ионов, возникновение концентрационной поляризации и нарушение локального равновесия вблизи частицы определяют изменение объемного заряда, электрической силы и, в конечном счете, скорости электрофореза.

Структура концентрационной поляризации и объемного заряда в неполярной среде. На рис. 7–10 показаны пространственные распределения концентраций катионов c^+ (панели (а)), анионов c^- (панели (б)), суммарной концентрации $K = c^+ + c^-$ (панели (в)) и плотности объемного заряда $\rho = c^+ + c^-$ (панели (г)) для неполярной среды с относительно толстым ДЭС (ε = 0.1) при фиксированных σ = –10 и κ = 0.02. Внешнее поле направлено от левого полюса частицы θ = 180° к правому полюсу θ = 0° (см. рис. 1).

Уже при $E_\infty = 1$ наблюдается дипольная концентрационная поляризация: вблизи левого полюса θ = 180° формируется область пониженной суммарной концентрации K (обеднение), тогда как вблизи правого полюса θ = 0° – область повышенной концентрации (обогащение), см. рис. 7в. При этом распределения c^+ и c^- (рис. 7а и 7б) демонстрируют согласованную асимметрию вдоль направления поля, а вдали от частицы концентрации быстро возвращаются к фоновым значениям $c^\pm \to 1$, $K \to 2$. Плотность заряда (рис. 7г) соответствует слабой неравновесности и локализации объемного заряда преимущественно в приповерхностной области.

При увеличении поля до $E_\infty = 10$ (см. рис. 8) концентрационная поляризация существенно усиливается. Обеднение вблизи θ = 180° и обогащение вблизи θ = 0° становятся более контрастными и протяженными (рис. 8в), а распределения c^+ и c^- перестраиваются неодинаково. Для отрицательно заряженной частицы (σ < 0) c^+ формируют более выраженную приповерхностную структуру (рис. 8а), тогда как распределение анионов проявляет более заметную асимметрию в объеме (рис. 8б). Одновременно возрастает плотность заряда (рис. 8г) и усиливается ее пространственная неоднородность, что указывает на рост вклада объемной электрической силы и переход к более неравновесному режиму переноса.

При $E_\infty = 50$ возникает существенная перестройка, образуется характерная протяженная структура суммарной концентрации (рис. 9в): около правого полюса θ = 0° формируется вытянутый вдоль оси поля след повышенной концентрации K (след концентрационной поляризации), тогда как у левого полюса θ = 180° сохраняется крупная зона обеднения (рис. 9в). Такая картина означает качественную перестройку ионного переноса: неоднородности K поддерживаются на расстояниях, значительно превышающих радиус частицы. На рис. 9а и 9б видно, что вклад c^+ и c^- в формирование шлейфа различен, что

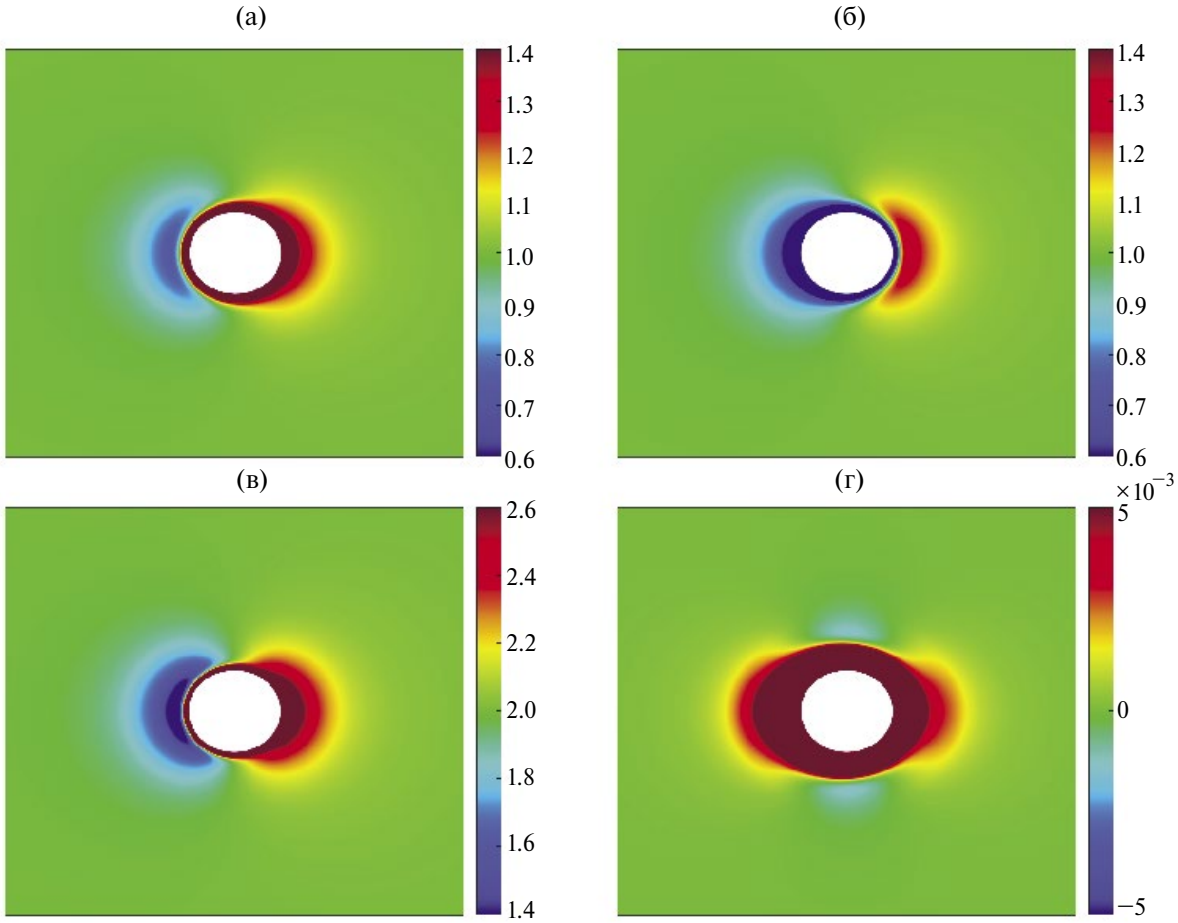


Рис. 7. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в неполярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 1$

Fig. 7. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a nonpolar medium: (a) cation concentration c^+, (б) anion concentration c^-, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 1$

приводит к усложнению структуры объемного заряда. На рис. 9г заряженные области концентрируются не только у поверхности, но и вдоль границ сформировавшегося шлейфа, где максимальны продольные градиенты концентрации и потенциала.

В предельно сильном поле $E_\infty = 200$ неравновесность становится максимально выраженной. На рис. 10а–10в наблюдается длинный узкий след повышенных концентраций ионов и суммарной концентрации K, формирующийся у правого полюса $\theta = 0°$, и протяженная область обеднения у левого полюса $\theta = 180°$. Различие форм распределений c^+ и c^- становится особенно заметной, что приводит к резкому росту плотности заряда (рис. 10г). Объемный заряд перестает быть локализованным исключительно в приповерхностной области и приобретает протяженные структуры, связанные с границами концентрационного следа и зонами интенсивного переноса. Наблюдаемая эволюция полей при росте E_∞ демонстрирует переход к сильно неравновесному режиму при $\varepsilon = 0.1$, где концентрационная поляризация и пространственная структура заряда становятся определяющими для формирования объемной электрической силы и нелинейного электрофоретического отклика.

В целом для неполярной среды с относительно толстым ДЭС ($\varepsilon = 0.1$) рост напряженности поля приводит к последовательной эволюции от слабой дипольной концентрационной поляризации ($E_\infty = 1$) к резко выраженному неравновесному режиму при больших полях. Уже при умеренных E_∞ усиливается контраст между зонами обедненного и обогащенного раствора и формируется протяженный концентрационный след повышенной суммарной концентрации ионов. Одновременно заметно возрастает и усложняется структура объемного заряда. Он перестает быть исключительно приповерхностным и проявляется в виде протяженных

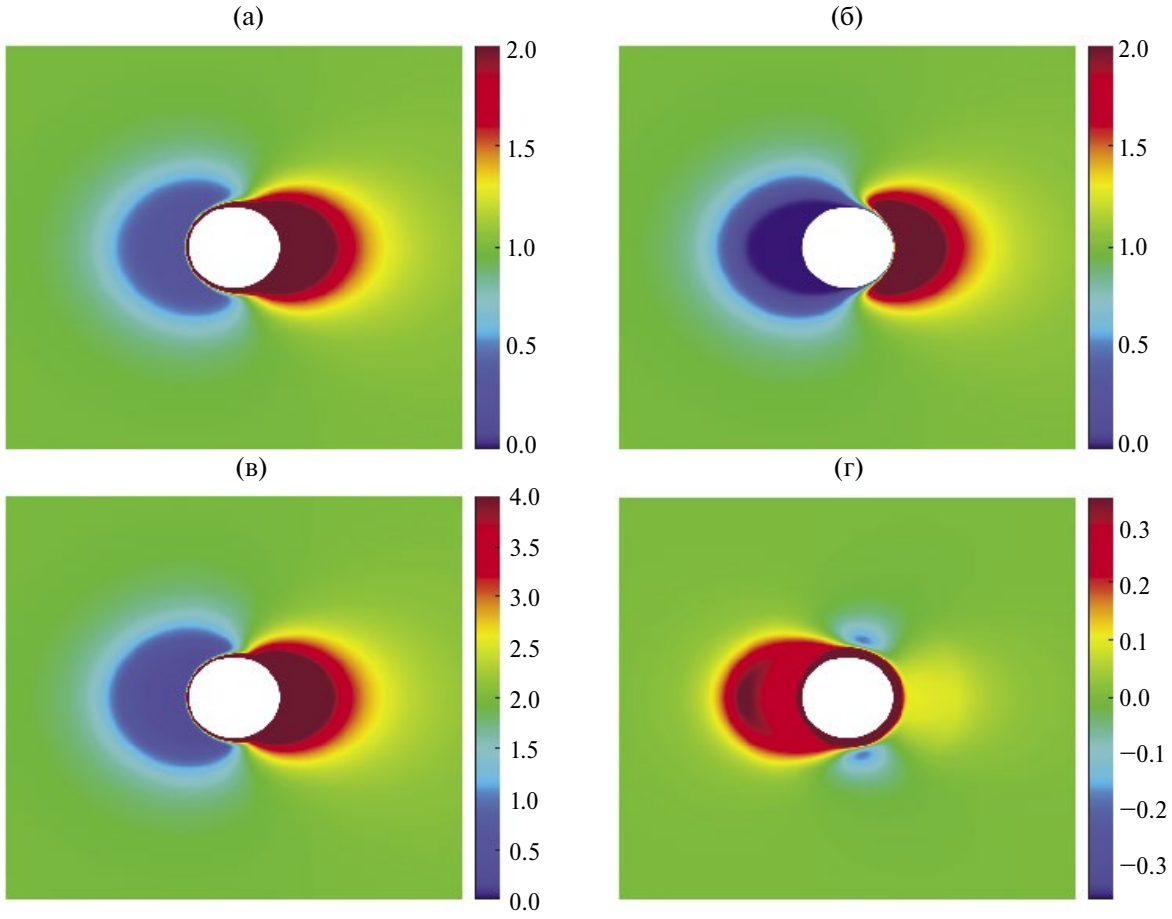


Рис. 8. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в неполярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 10$

Fig. 8. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a nonpolar medium: (a) cation concentration c^+, (б) anion concentration c^-, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 10$

областей, связанных с границами концентрационного следа. Тем самым, в толстом ДЭС усиление поля сопровождается не только ростом концентрационной поляризации, но и перестройкой пространственной структуры заряда ρ, что указывает на существенное усиление роли объемной электрической силы и на переход к режиму, определяющему сильную нелинейность электрофоретического отклика.

Структура концентрационной поляризации и объемного заряда в полярном электролите. На рис. 11–14 показаны пространственные распределения концентраций катионов c^+ (панели (а)), анионов c^- (панели (б)), суммарной концентрации $K = c^+ + c^-$ (панели (в)) и плотности объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$ (панели (г)) для полярного электролита с относительно тонким ДЭС ($\varepsilon = 0.002$) при фиксированных $\sigma = -10$ и $\kappa = 0.3$.

При $E_\infty = 1$ (рис. 11) в полярной среде ($\varepsilon = 0.002$) по аналогии с рис. 7, наблюдается слабая дипольная концентрационная поляризация: распределения c^+ и c^- (рис. 11а и 11б) практически совпадают и остаются близкими к равновесному уровню, а суммарная концентрация K лишь незначительно отклоняется от фонового значения. Возмущение локализовано в непосредственной окрестности частицы и быстро затухает с расстоянием. Плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$ имеет малую амплитуду (порядка 10^{-4}) и остается симметричным вокруг частицы, что соответствует режиму слабого электрического поля.

При увеличении поля до $E_\infty = 10$ (рис. 12) при $\varepsilon = 0.002$ концентрационная поляризация существенно усиливается: вблизи поверхности формируются более выраженные области обеднения и обогащения, а по направлению поля появляется вытянутая структура повышенной суммарной концентрации K (рис. 12в). При этом распределения ионов c^+ и c^- остаются близкими друг к другу по форме, так что отклонения от электронейтральности малы: плотность

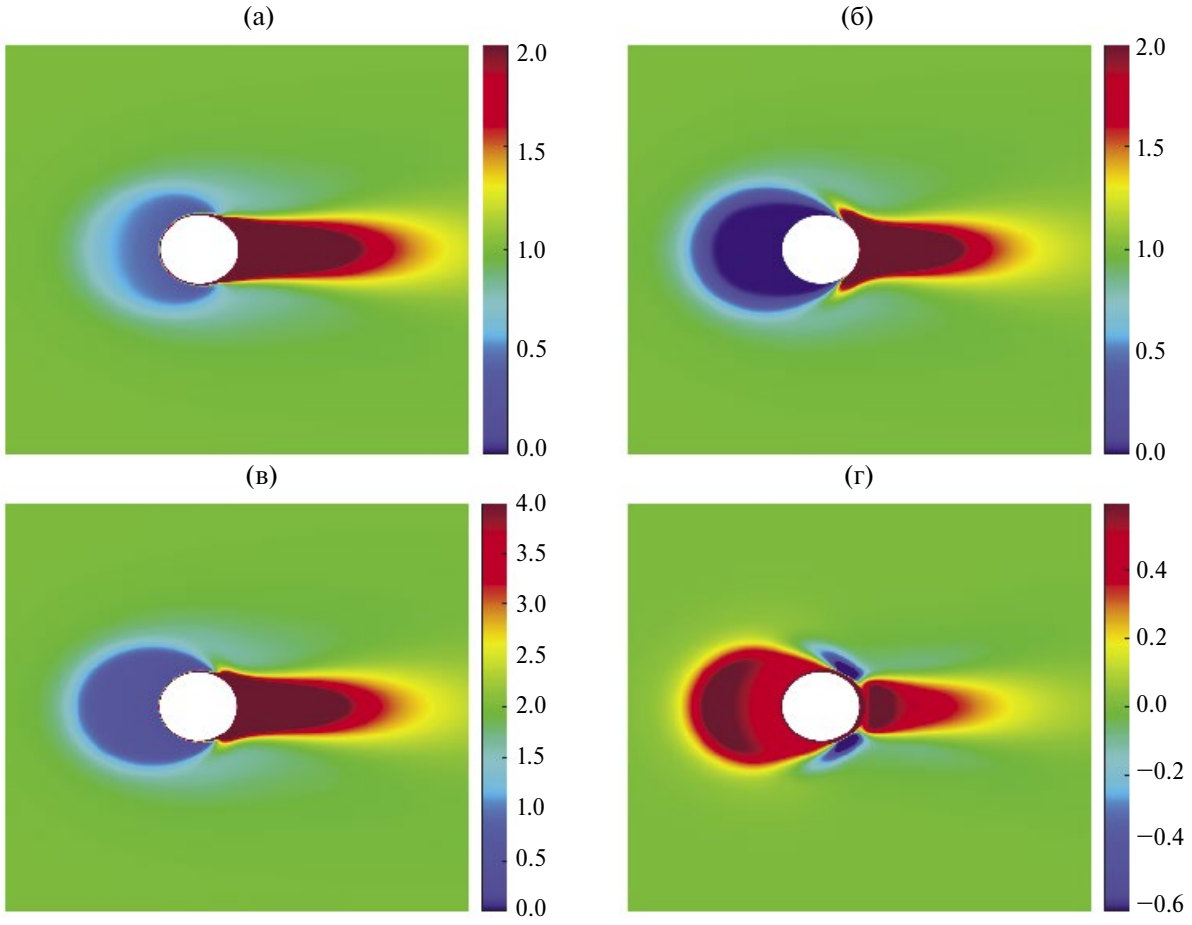


Рис. 9. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в неполярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 50$

Fig. 9. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a nonpolar medium: (a) cation concentration c^+, (б) anion concentration c^-, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 50$

объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$ имеет амплитуду порядка 10^{-4} и остается локализованной в малой окрестности частицы, не формируя протяженных структур в отличие от случая $\varepsilon = 0.1$. Это указывает на то, что даже при достаточно сильном поле основной вклад в нелинейность связан с перераспределением суммарной концентрации (концентрационной поляризацией), тогда как объемный заряд и связанная с ним электрическая сила остаются сравнительно малыми для тонкого ДЭС.

При $E_\infty = 50$ (рис. 13) концентрационная поляризация при $\varepsilon = 0.002$ становится резко выраженной: за частицей формируется длинный узкий след повышенной суммарной концентрации K (рис. 13в). Распределения ионов c^+ и c^- (рис. 13а и 13б) при этом практически совпадают по форме и амплитуде, что указывает на сохранение квазинейтральности в объеме электролита даже в сильном поле. Плотность объемного заряда ρ хотя и демонстрирует нарушение симметрии, но величина отклонений заряда остается малой (масштаб порядка 10^{-4}) и локализуется преимущественно в тонкой приповерхностной области, лишь слабо проявляясь в области за частицей. Тем самым, в режиме тонкого ДЭС основной вклад в нелинейный отклик определяется перераспределением суммарной концентрации (концентрационной поляризацией) и связанным изменением градиентов потенциала/скольжения, тогда как объемная электрическая сила, обусловленная ρ, остается сравнительно слабой.

При $E_\infty = 200$ (рис. 14) концентрационная поляризация принимает резко выраженный характер: за частицей формируется длинный узкий след повышенной суммарной концентрации K (рис. 14в), сохраняющийся на значительных расстояниях, тогда как у противоположного полюса остается область обеднения.

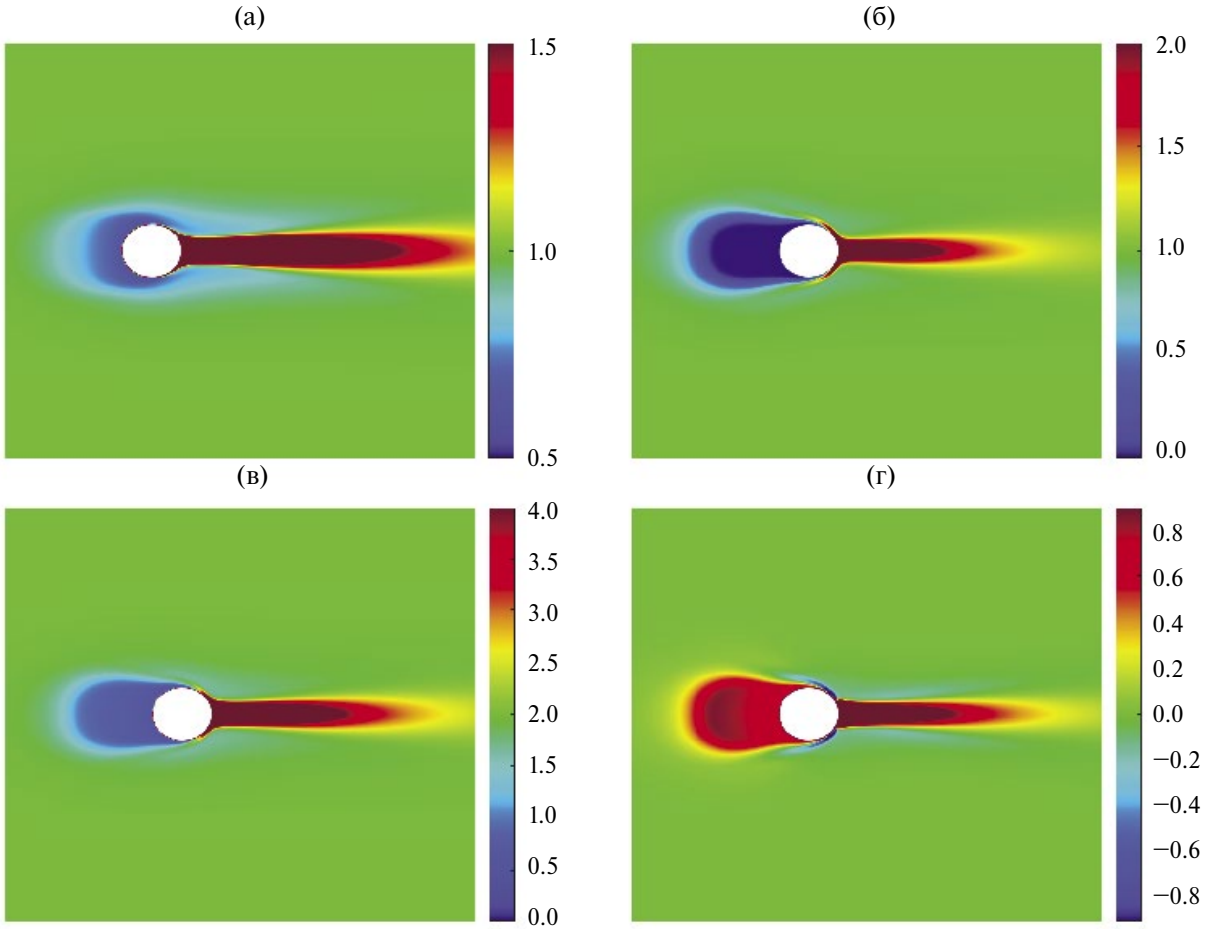


Рис. 10. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в неполярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 200$

Fig. 10. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a nonpolar medium: (а) cation concentration c^+, (б) anion concentration c^-, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.1$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 200$

Концентрации катионов и анионов (рис. 14а и б) по-прежнему близки по форме, однако при столь сильном поле различие между c^+ и c^- становится уже достаточно заметным, чтобы сформировать измеримую плотность объемного заряда. Действительно, на рис. 14г амплитуда ρ достигает порядка 10^{-3}, причем заряд локализуется не только в приповерхностной области, но и проявляется в виде протяженной слабой структуры вдоль сформировавшегося концентрационного следа. Таким образом, при тонком ДЭС даже в очень сильном поле основная нелинейность по-прежнему связана с перераспределением суммарной концентрации, однако появляется объемный вклад, связанный с формированием слабого заряженного следа, что отражает усиление неравновесности при предельно больших E_∞.

Таким образом, для полярной среды с тонким ДЭС ($\varepsilon = 0.002$) увеличение поля также приводит к усилению концентрационной поляризации и формированию вытянутого следа повышенной суммарной концентрации K, однако характер перестройки принципиально иной. В диапазоне от слабых до сильных полей распределения c^+ и c^- остаются близкими по форме, что соответствует сохранению квазинейтральности в объеме электролита в первом приближении. Плотность объемного заряда ρ остается малой величиной и в основном заряд локализован в приповерхностной области. Лишь в предельно сильном поле ($E_\infty = 200$) появляется измеримый, но слабый протяженный вклад заряда вдоль концентрационного следа. Следовательно, в режиме тонкого ДЭС основной вклад в нелинейность связан прежде всего с перераспределением суммарной концентрации

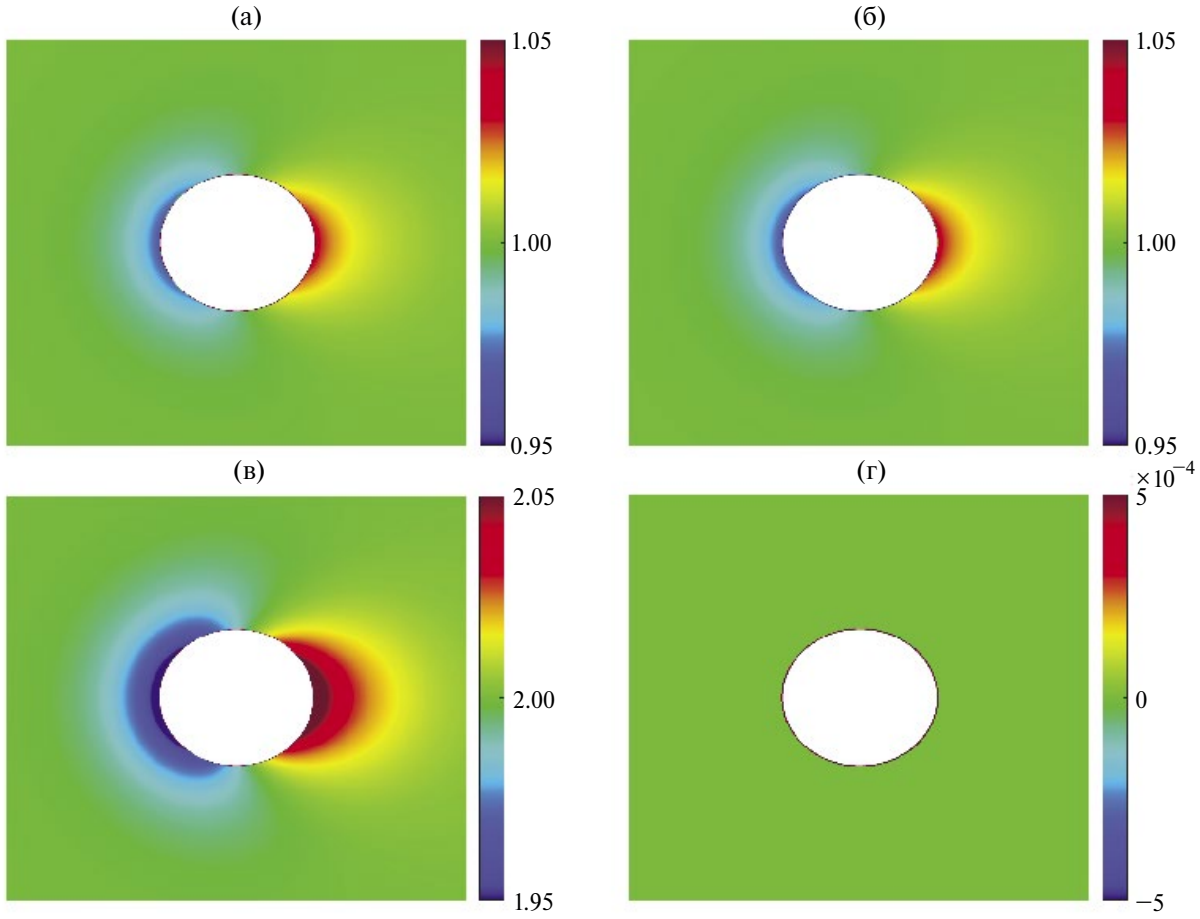


Рис. 11. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в полярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 1$

Fig. 11. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a polar medium: (a) cation concentration c^+, (б) anion concentration $c-$, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 1$

(концентрационной поляризацией) и соответствующим изменением электрокинетического отклика, тогда как объемная электрическая сила, обусловленная ρ, остается ограниченной.

Сопоставление рис. 7–10 для более толстого ДЭС и рис. 11–14 для тонкого ДЭС показывает, что ключевое различие между $\varepsilon = 0.1$ и $\varepsilon = 0.002$ связано с пространственной локализацией объемного заряда и масштабом области, в которой поддерживается концентрационная поляризация. Это различие дает физическое объяснение тому, почему в случае $\varepsilon = 0.1$ электрофоретический отклик сильнее зависит от параметра связи κ и демонстрирует более выраженную смену режима, тогда как в полярном случае поведение ближе к масштабированию по параметру и более регулярному нелинейному продолжению режима слабого электрического поля.

Гидродинамический отклик и структура течений в полярной и неполярной среде. На рис. 15 и 16 представлены линии тока в системе отсчета, связанной с частицей, для полярной ($\varepsilon = 0.002$, $\kappa = 0.3$, рис. 15) и неполярной среды ($\varepsilon = 0.1$, $\kappa = 0.02$, рис. 16) при двух значениях напряженности поля: $E_\infty = 1$ и $E_\infty = 200$. В обоих случаях в слабом поле формируется типичная для электрофоретического обтекания картина с парой противовращающихся вихревых областей вблизи частицы и относительно слабой деформацией внешнего течения (рис. 15а и 16а). Такая структура соответствует квазилинейному режиму, когда возмущение распределения заряда и связанная с ним объемная электрическая сила остаются локализованными и сравнительно малыми.

При переходе к сильному полю ($E_\infty = 200$) различия между тонким и более толстым ДЭС становятся качественно выраженными. В случае тонкого

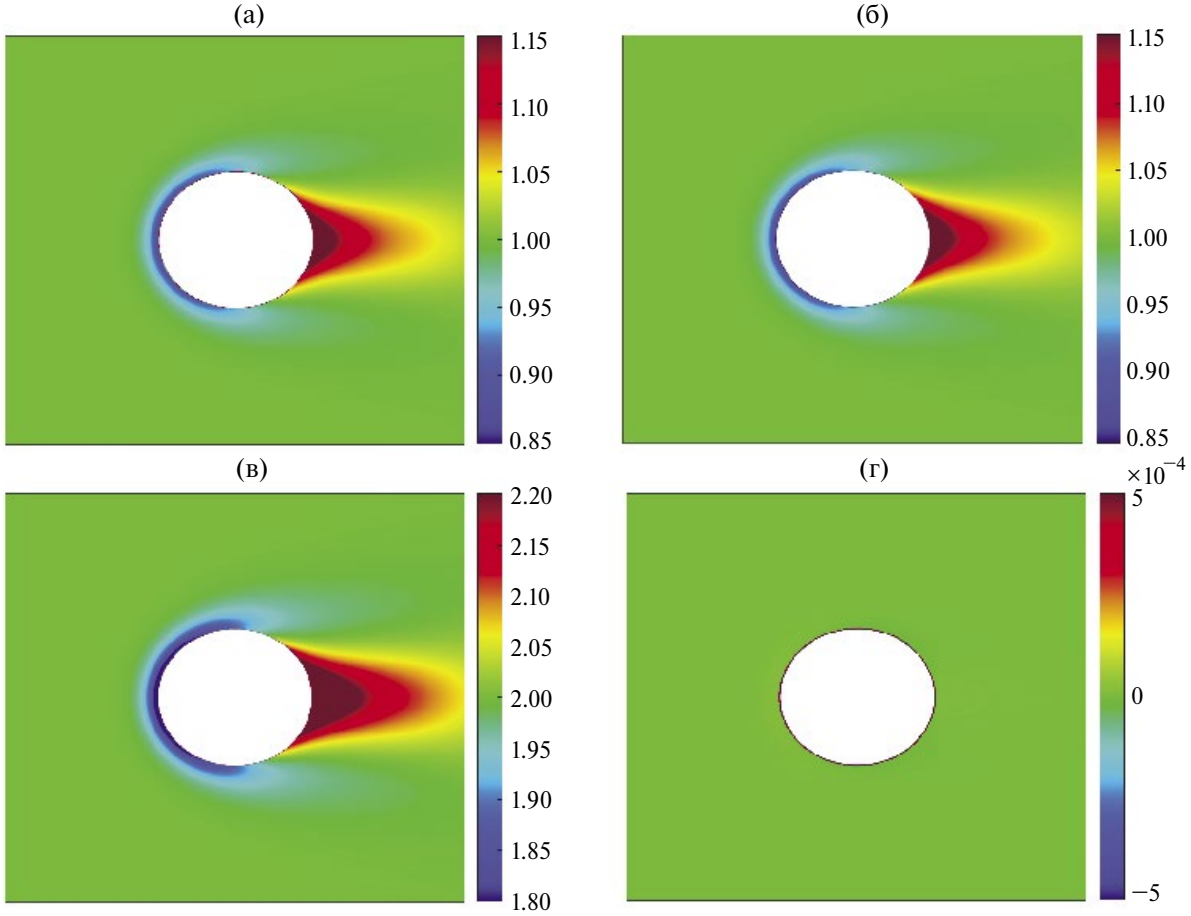


Рис. 12. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в полярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 10$

Fig. 12. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a polar medium: (a) cation concentration c^+, (б) anion concentration c^-, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 10$

ДЭС, вихревые структуры усиливаются и остаются преимущественно локализованными в окрестности частицы: линии тока сгущаются вблизи поверхности, отражая рост характерной скорости, однако глобальная топология течения сохраняет классический вид. Это согласуется с тем, что при тонком ДЭС объемный заряд в основном остается приповерхностным, а крупномасштабные объемные структуры заряда и электрической силы выражены слабо даже при больших полях.

В случае более толстого ДЭС ($\varepsilon = 0.1$) при $E_\infty = 200$ наблюдается существенно более сильная перестройка гидродинамической картины. Область возмущенного течения становится более протяженной, линии тока сильнее деформируются на больших расстояниях, и вихревые области приобретают выраженную асимметрию. Такая перестройка согласуется с ранее показанной структурой концентрационной поляризации и объемного заряда при толстом ДЭС. Объемная электрическая сила формируется не только в тонкой приповерхностной области, но и вдоль протяженных областей концентрационного следа, что усиливает глобальный гидродинамический отклик и приводит к более выраженной нелинейности электрофоретической мобильности.

Потоки ионов в полярной среде и зарядоносителей в неполярной среде. Графики потоков ионов проясняют как именно происходит перестройка ионного облака. Потоки анализируются при $\theta = 180°$, поскольку при выбранной ориентации внешнего поля именно эта область соответствует фронтальной стороне частицы и зоне наиболее интенсивной концентрационной поляризации, где перестройка ионного переноса проявляется наиболее отчетливо.

Изменение поля показало, что уже при переходе от $E_\infty = 1$ к $E_\infty = 10$ происходит качественное изменение

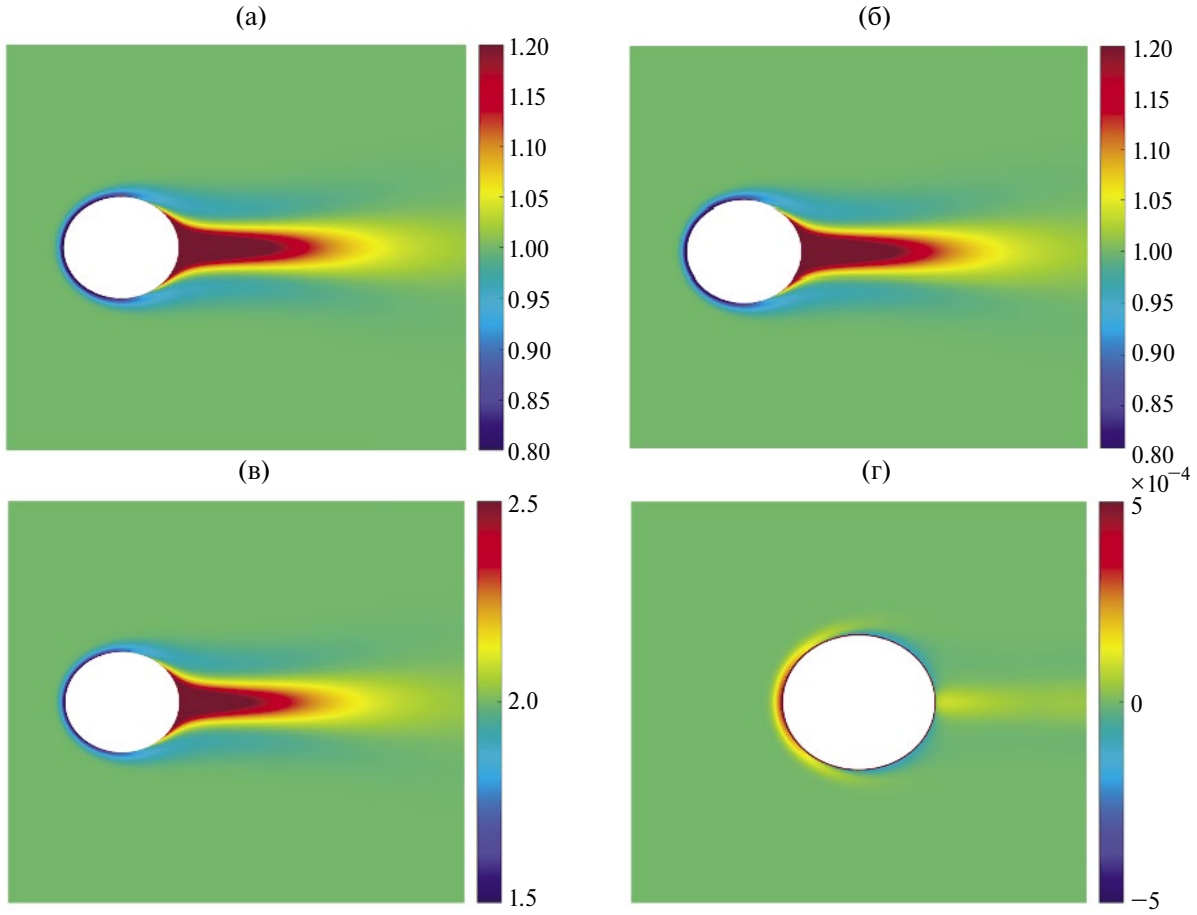


Рис. 13. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в полярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 50$

Fig. 13. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a polar medium: (a) cation concentration c^+, (б) anion concentration c^-, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 50$

профилей потоков, по этой причине потоки не приведены для более высоких напряженностей электрического поля.

На рис. 17 видно, что при слабом поле $E_\infty = 1$ профили J_r^+ и J_θ^+ для полярной и неполярной среды близки по форме и быстро выходят на постоянное значение, что соответствует квазилинейному режиму без выраженной перестройки переноса. При переходе к $E_\infty = 10$ различия становятся принципиальными: в полярной среде нормальный поток катионов J_r^+ резко возрастает по модулю. Касательная компонента потока катионов J_θ^+ при этом меняется умеренно. В неполярной среде при $E_\infty = 10$ радиальный поток существенно слабее и имеет более сложную структуру. Максимальные изменения потока смещаются от поверхности, а касательный поток J_θ^+ сохраняет более заметный вклад на больших расстояниях от частицы. Это означает, что в неполярной среде перестройка режима начинается уже при умеренных полях за счет вовлечения более протяженной области электролита в перенос зарядоносителей (что согласуется с формированием длинного концентрационного следа), тогда как в полярной среде усиление поля в первую очередь приводит к усилению локального приповерхностного переноса при сохранении более компактной структуры ионного облака.

На рис. 18 показано, что при $E_\infty = 1$ профили потоков отрицательных зарядов J_r^- и J_θ^- для полярной и неполярной среды практически совпадают и остаются малыми, что соответствует режиму слабого электрического поля без выраженной перестройки переноса. При $E_\infty = 10$ различия становятся качественными. В полярной среде нормальная компонента J_r^- меняет знак и монотонно возрастает по модулю с r, касательная компонента J_θ^- так же становится отрицательной и быстро выходит на квазистационарный уровень. В неполярной среде при $E_\infty = 10$, напротив, нормальный поток J_r^- сохраняет знак, однако существует протяженная зона порядка радиуса частицы, в которой обе компоненты потока околонулевые, что согласуется

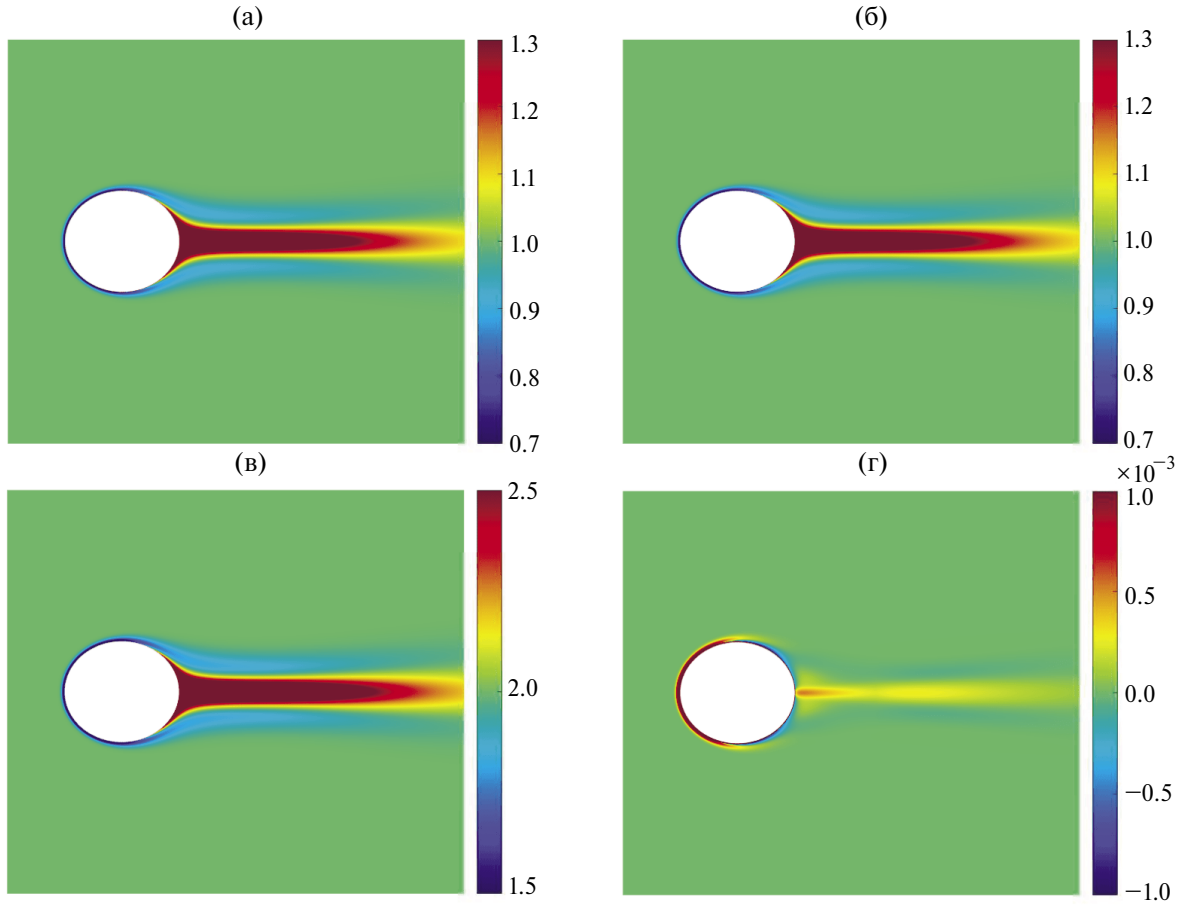


Рис. 14. Пространственные распределения ионных концентраций и объемного заряда при электрофорезе диэлектрической частицы в полярном электролите: (а) концентрация катионов c^+, (б) концентрация анионов c^-, (в) суммарная концентрация $K = c^+ + c^-$, (г) плотность объемного заряда $\rho = c^+ - c^-$. Параметры: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$ и $E_\infty = 200$

Fig. 14. Spatial distributions of ionic concentrations and volume charge during electrophoresis of a dielectric particle in a polar medium: (a) cation concentration c^+, (б) anion concentration c^-, (в) total concentration $K = c^+ + c^-$, and (г) volume charge density $\rho = c^+ - c^-$. Parameters: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$, and $E_\infty = 200$

с картиной обессоливания в этой зоне. Заметный рост потока начинается лишь на удалении от поверхности ($r > 2$) и J_r^- становится резко выраженным к $r \approx 3$, а J_θ^- выходит на постоянное значение. Это указывает на перестройку баланса электромиграции, диффузии и конвекции в толстом ДЭС: перенос c^- вовлекает более протяженную область электролита и приобретает выраженную объемную структуру, что согласуется с формированием концентрационного следа и усилением неравновесности в неполярной среде случае уже при умеренных полях.

Смена знака компоненты потока означает, что суммарный перенос в соответствующем направлении разворачивается. Это отражает смену доминирующего механизма переноса (с миграции/диффузии на адвекцию) и служит индикатором перехода к более сложной, объемной структуре ионного переноса, характерной для толстого ДЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено прямое численное моделирование электрофореза заряженной диэлектрической микрочастицы в рамках связанной системы Нернста–Планка–Пуассона–Стокса в диапазоне от слабого до сильного электрического поля. Систематически сопоставлены два режима, соответствующие тонкому ДЭС (полярной среде) и более толстому ДЭС (неполярной среде) при фиксированном поверхностном заряде $\sigma = -10$ и варьировании параметра электрогидродинамической связи κ в диапазоне $0.01 \le \kappa \le 1$. Для обоих случаев построены параметрические зависимости электрофоретической подвижности $\mu(E_\infty, \kappa)$, позволяющие выделить области слабополевого (линейного) режима и области выраженной нелинейности.

Показано, что влияние κ принципиально зависит от толщины ДЭС. Исследование масштабирования по ε (анализ μ/κ как функции E_∞) выявило, что в полярной

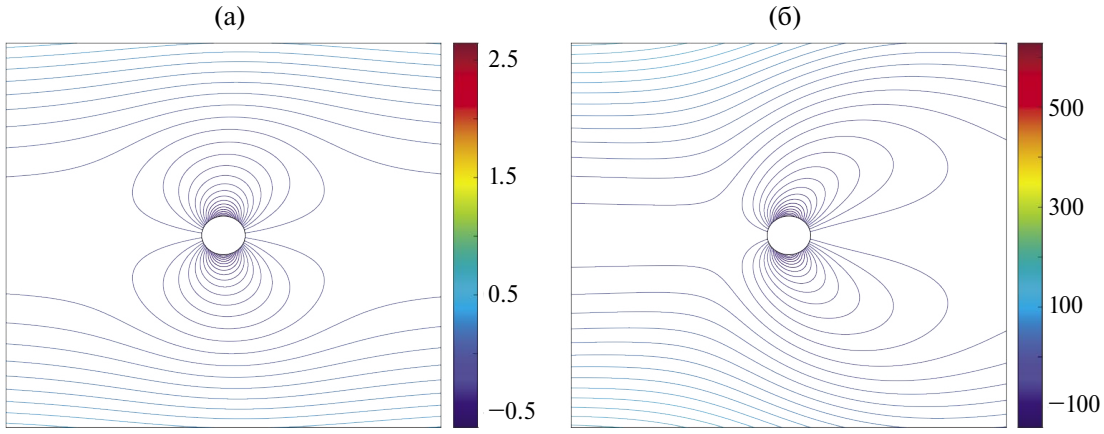


Рис. 15. Функция тока при электрофорезе диэлектрической частицы в полярном электролите: (а) $E_\infty = 1$, (б) $E_\infty = 200$. Параметры: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$

Fig. 15. Stream function during electrophoresis of a dielectric particle in a polar medium: (а) $E_\infty = 1$, (б) $E_\infty = 200$. Parameters: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.3$, $\delta = 0.05$

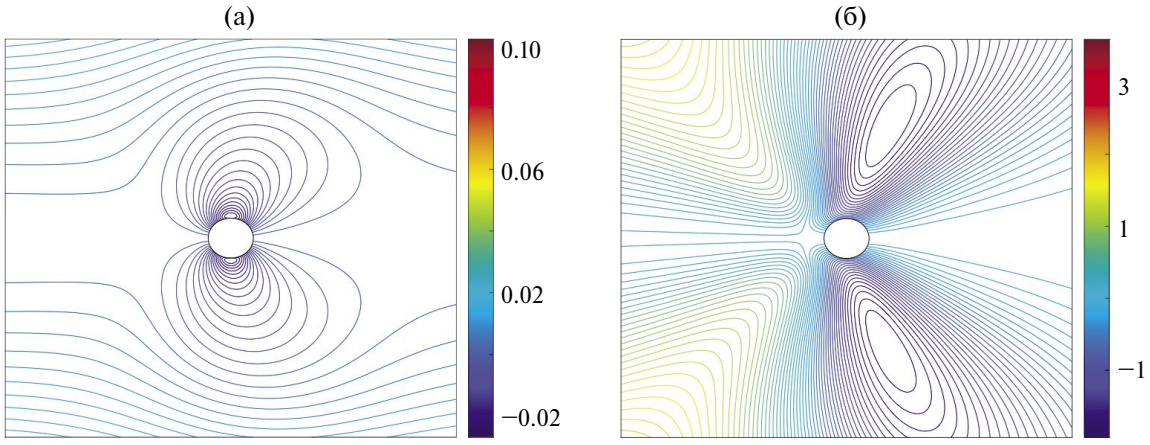


Рис. 16. Функция тока при электрофорезе диэлектрической частицы в неполярном электролите: (а) $E_\infty = 1$, (б) $E_\infty = 200$. Параметры: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$

Fig. 16. Stream function during electrophoresis of a dielectric particle in a nonpolar medium: (а) $E_\infty = 1$, (б) $E_\infty = 200$. Parameters: $\varepsilon = 0.002$, $\sigma = -10$, $\kappa = 0.02$, $\delta = 0.05$

среде зависимость μ от ε в первом приближении близка к линейной: κ преимущественно масштабирует гидродинамический отклик, не вызывая резкой смены режима переноса. В неполярной среде сближение кривых μ/κ отсутствует, а расхождение усиливается с ростом поля, что указывает на качественную перестройку переноса компонентов при изменении κ. Таким образом, при толстом ДЭС параметр электрогидродинамической связи влияет не только на амплитуду скорости, но и на структуру решения, усиливая нелинейную обратную связь между течением, конвекцией и деформацией ионного облака.

Анализ пространственных распределений c^+, c^-, K и ρ, а также линий тока и профилей ионных потоков показал, что различия между тонким и относительно толстым ДЭС проявляются уже при переходе от $E_\infty = 1$ к $E_\infty = 10$. Для более толстого ДЭС характерно более раннее формирование протяженного концентрационного следа и объемных структур заряда, что сопровождается более дальнодействующей перестройкой гидродинамики и потоков ионов. В тонком ДЭС концентрационная поляризация также усиливается с ростом поля, однако объемный заряд остается преимущественно приповерхностным и значительно слабее проявляется в объеме, что соответствует более регулярному нелинейному продолжению режима слабого электрического поля. В совокупности полученные результаты дают физическое объяснение различий в электрофоретическом отклике при различной толщине ДЭС и могут быть использованы для интерпретации экспериментов и выбора режимов управления переносом частиц в электрокинетических микросистемах.

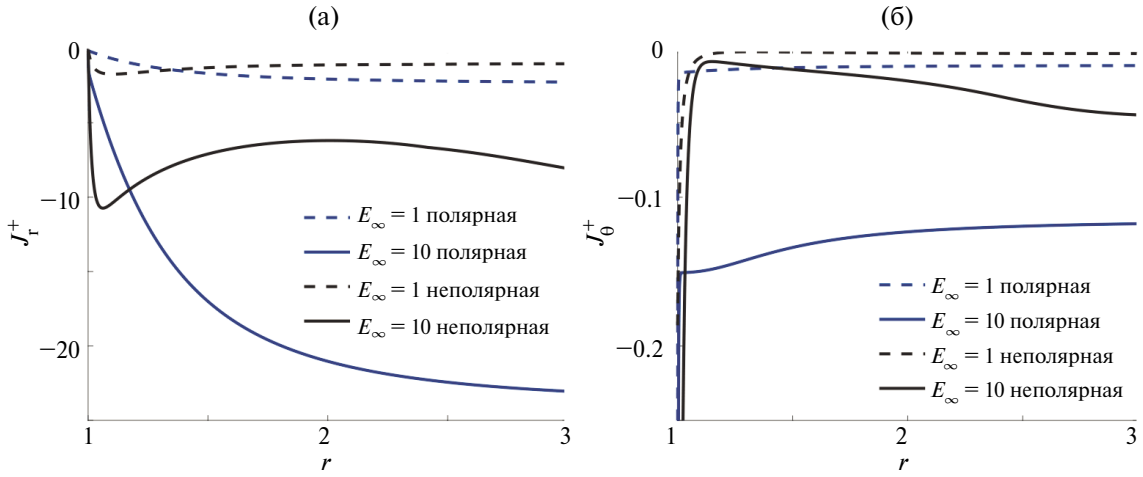


Рис. 17. Радиальные профили (а) нормальной J_r^+ и (б) касательной компоненты J_θ^+ потока катионов при θ = 180° для полярного и неполярного электролитов при двух значениях напряженности поля: $E_\infty = 1$ (штриховые линии) и $E_\infty = 10$ (сплошные линии). Параметры для полярного электролита: ε = 0.002, σ = −10, κ = 0.3, δ = 0.05 (синие линии). Параметры для неполярного электролита: ε = 0.1, σ = −10, κ = 0.02, δ = 0.05 (черные линии)

Fig. 17. Radial profiles of (a) the normal component J_r^+ and (б) the tangential component J_θ^+ of the cation flux at θ = 180° for polar and nonpolar media at two values of the electric field strength: $E_\infty = 1$ (dashed lines) and $E_\infty = 10$ (solid lines). Parameters for the polar medium: ε = 0.002, σ = −10, κ = 0.3, δ = 0.05 (blue lines). Parameters for the nonpolar medium: ε = 0.1, σ = −10, κ = 0.02, δ = 0.05 (black lines)

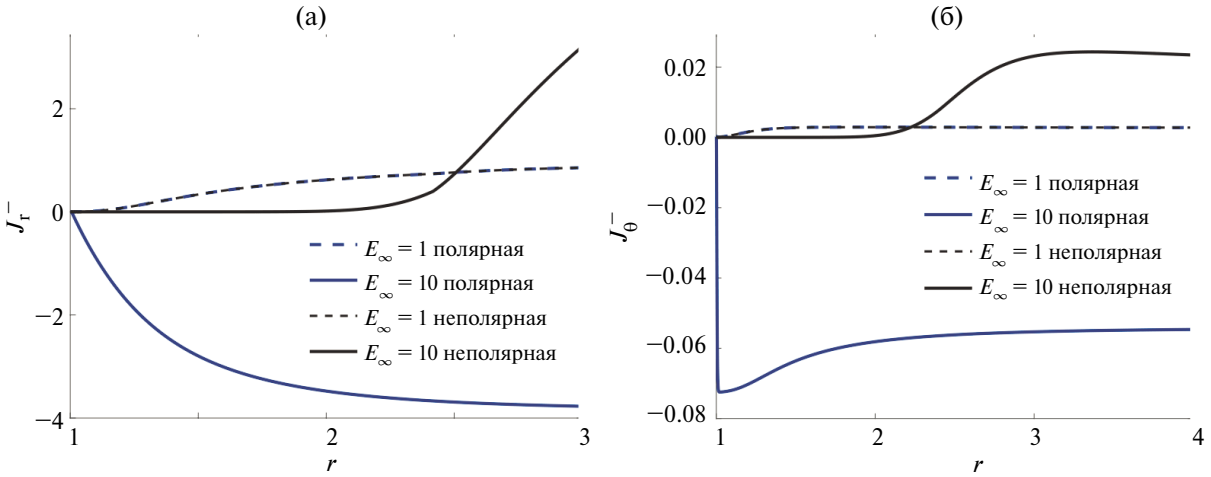


Рис. 18. Радиальные профили (а) нормальной J_r^- и (б) касательной компоненты J_θ^- потока анионов при θ = 180° для полярного и неполярного электролитов при двух значениях напряженности поля: E_∞=1 (штриховые линии) и $E_\infty = 10$ (сплошные линии). Параметры для полярного электролита: ε = 0.002, σ = −10, κ = 0.3, δ = 0.05 (синие линии). Параметры для неполярного электролита: ε = 0.1, σ = −10, κ = 0.02, δ = 0.05 (черные линии)

Fig. 18. Radial profiles of (a) the normal component J_r^- and (б) the tangential component J_θ^- of the anion flux at θ = 180° for polar and nonpolar media at two values of the electric field strength: $E_\infty = 1$ (dashed lines) and $E_\infty = 10$ (solid lines). Parameters for the polar medium: ε = 0.002, σ = −10, κ = 0.3, δ = 0.05 (blue lines). Parameters for the nonpolar medium: ε = 0.1, σ = −10, κ = 0.02, δ = 0.05 (black lines)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ /REFERENCES

1. Hunter R.J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. London: Academic Press, 1981.
2. O'Brien R.W., White L.R. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. 1978. Vol. 74. Pp. 1607–1626. https://doi.org/10.1039/F29787401607
3. Pak Kin Wong, Tza-Huei Wang, Deval J.H. et al. Electrokinetics in micro devices for biotechnology applications. *IEEE/ASME Trans. Mechatron*. 2004. Vol. 9. no. 2. Pp. 366–376. https://doi.org/10.1109/TMECH.2004.828659

4. Dapeng Wu, Jianhua Qin, Bingcheng Lin. Electrophoretic separations on microfluidic chips. *J. Chromatogr. A*. 2008. Vol. 1184. nos. 1–2. Pp. 542–559. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.119
5. Barany S. Electrophoresis in strong electric fields. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2009. Vol. 147–148. Pp. 36–43. https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.10.006
6. Rashidi S., Bafekr H., Valipour M.S. et al. A review on the application, simulation, and experiment of the electrokinetic mixers. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif*. 2018. Vol. 126. Pp. 108–122. https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.021
7. Khair A.S. Nonlinear electrophoresis of colloidal particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 2022. Vol. 59. P. 101587. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2022.101587
8. Cardenas-Benitez B., Jind B., Gallo-Villanueva R.C. et al. Direct current electrokinetic particle trapping in insulator-based microfluidics: Theory and experiments. *Anal. Chem*. 2020. Vol. 92. no. 19. Pp. 12871–12879. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01303
9. Antunez-Vela S., Perez-Gonzalez V.H., De Peña A.C. et al. Simultaneous determination of linear and nonlinear electrophoretic mobilities of cells and microparticles. *Anal. Chem*. 2020. Vol. 92. Pp. 14885–14891. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c03525
10. Tottori S., Misiunas K., Keyser U.F. et al. Nonlinear electrophoresis of highly charged nonpolarizable particles. *Phys. Rev. Lett*. 2019. Vol. 123. P. 014502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.014502
11. O'Brien R.W., Hunter R.J. The electrophoretic mobility of large colloidal particles. *Can. J. Chem*. 1981. Vol. 59. no. 13. Pp. 1878–1887. https://doi.org/10.1139/v81-280
12. Schnitzer O., Yariv E. Macroscale description of electrokinetic flows at large zeta potentials: Nonlinear surface conduction. *Phys. Rev. E*. 2012. Vol. 86. P. 021503. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.021503
13. Schnitzer O., Zeyde R., Yavneh I. et al. Weakly nonlinear electrophoresis of a highly charged colloidal particle. *Phys. Fluids*. 2013. Vol. 25. P. 052004. https://doi.org/10.1063/1.4804672
14. Shilov V., Barany S., Grosse C. et al. Field-induced disturbance of the double layer electro-neutrality and non-linear electrophoresis. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2003. Vol. 104. nos. 1–3. Pp. 159–173. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00040-X
15. Schnitzer O., Yariv E. Strong-field electrophoresis. *J. Fluid Mech*. 2012. Vol. 701. Pp. 333–351. https://doi.org/10.1017/jfm.2012.161
16. Schnitzer O., Yariv E. Dielectric-solid polarization at strong fields: Breakdown of Smoluchowski's electrophoresis formula. *Phys. Fluids*. 2012. Vol. 24. P. 082005. https://doi.org/10.1063/1.4748967
17. Schnitzer O., Yariv E. Nonlinear electrophoresis at arbitrary field strengths: small-Dukhin-number analysis. *Phys. Fluids*. 2014. Vol. 26. P. 122002. https://doi.org/10.1063/1.4902331
18. Cobos R., Khair A.S. Nonlinear electrophoretic velocity of a spherical colloidal particle. *J. Fluid Mech*. 2023. Vol. 968. P. A14. https://doi.org/10.1017/jfm.2023.537
19. Frants E., Amiroudine S., Demekhin E. DNS of nonlinear electrophoresis. *Microgravity Sci. Technol*. 2024. Vol. 36. P. 21. https://doi.org/10.1007/s12217-024-10108-w
20. Wu Y.C., Koch W.F., Pratt K.W. Proposed new electrolytic conductivity primary standards for KCl solutions. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*. 1991. Vol. 96. no. 2. Pp. 191–201. https://doi.org/10.6028/jres.096.008
21. Hsu M.F., Dufresne E.R., Weitz D.A. Charge stabilization in nonpolar solvents. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. no. 11. Pp. 4881–4887. https://doi.org/10.1021/la046751m
22. Prieve D.C., Yezer B.A., Khair A.S. et al. Formation of charge carriers in liquids. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2017. Vol. 244. Pp. 21–35. https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.11.004
23. Yezer B.A., Khair A.S., Sides P.J. et al. Use of electrochemical impedance spectroscopy to determine double-layer capacitance in doped nonpolar liquids. *J. Colloid Interface Sci*. 2015. Vol. 449. Pp. 2–12. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.052
24. Yezer B.A., Khair A.S., Sides P.J. et al. Determination of charge carrier concentration in doped nonpolar liquids by impedance spectroscopy in the presence of charge adsorption. *J. Colloid Interface Sci*. 2016. Vol. 469. Pp. 325–337. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.014
25. Sengupta R., Khair A.S., Walker L.M. Dynamic interfacial tension measurement under electric fields allows detection of charge carriers in nonpolar liquids. *J. Colloid Interface Sci*. 2020. Vol. 567. Pp. 18–27. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.081
26. Stotz S. Field dependence of the electrophoretic mobility of particles suspended in low-conductivity liquids. *J. Colloid Interface Sci*. 1978. Vol. 65. no. 1. Pp. 118–130. https://doi.org/10.1016/0021-9797(78)90264-3

27. Vanýsek P. Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution. In *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 2005. Pp. 5-75–5-79.
28. Wei Liu, Ahmadi M.K., Dekkers M.H.J. et al. Charge injection mediated by inverse micelles in nonpolar solvents: A microscopic model. *J. Colloid Interface Sci*. 2025. Vol. 678. Part C. Pp. 449–459. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.09.022
29. Mishchuk N.A., Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind. In *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis*. 2002. Vol. 106. Pp. 241–275.
30. Squires T.M., Bazant M.Z. Induced-charge electro-osmosis. *J. Fluid Mech*. 2004. Vol. 509. Pp. 217–252. https://doi.org/10.1017/S0022112004009309
31. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E*. 2000. Vol. 62. no. 2. Pp. 2238–2251. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2238
32. Nikitin N. Finite-difference method for incompressible Navier–Stokes equations in arbitrary orthogonal curvilinear coordinates. *J. Comput. Phys*. 2006. Vol. 217. no. 2. Pp. 759–781. https://doi.org/10.1016/j.jcp.2006.01.036
33. Nikitin N. Third-order-accurate semi-implicit Runge–Kutta scheme for incompressible Navier–Stokes equations. *Int. J. Numer. Methods Fluids*. 2006. Vol. 51. no. 2. Pp. 221–233. https://doi.org/10.1002/fld.1122
34. Frants E.A., Krylov A.A., Demekhin E.A. Electrophoresis of conducting and nonconducting microparticles in a polar electrolyte under a strong electric field. *Colloid J*. 2025. Vol. 87. no. 4. Pp. 593–605. https://doi.org/10.1134/S1061933X25600162
35. Bentor J., Dort H., Chitrao R.A., et al. Nonlinear electrophoresis of dielectric particles in Newtonian fluids. *Electrophoresis*. 2023. Vol. 44. nos. 11–12. Pp. 938–946. https://doi.org/10.1002/elps.202200213
36. Chen S.B., Keh H.J. Axisymmetric electrophoresis of multiple colloidal spheres. *J. Fluid Mech*. 1992. Vol. 238. Pp. 251–276. https://doi.org/10.1017/S0022112092001708

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Франц Елизавета Александровна – канд. физ.-мат. наук; мл. науч. сотр., лаборатория электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов, Финансовый университет при Правительстве РФ, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: eafrants@fa.ru
https://orcid.org/0000-0002-9813-4933

Крылов Артём Александрович – лаборант, лаборатория электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов, Финансовый университет при Правительстве РФ, Краснодар, Российская Федерация; маг., Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
E-mail: artem.krilof2002@mail.ru

Демехин Евгений Афанасьевич – докт. физ.-мат. наук, зав. лаб., лаборатория электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов, Финансовый университет при Правительстве РФ, Краснодар, Российская Федерация; профессор кафедры, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация; вед. науч. сотр., лаборатория общей аэродинамики, НИИ Механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация
E-mail: eademehin@fa.ru
https://orcid.org/0009-0001-6280-7171

ABOUT THE AUTHORS

Frants, Elizaveta A. – Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Research Assistant, Laboratory of Electro- and Hydrodynamics of Micro- and Nanoscale Systems, Financial University under the Government of the Russian Federation, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: eafrants@fa.ru
https://orcid.org/0000-0002-9813-4933

Krylov, Artem A. – Laboratory Assistant, Laboratory of Electro- and Hydrodynamics of Micro- and Nanoscale Systems, Financial University under the Government of the Russian Federation, Krasnodar, Russian Federation; Master's Degree Student, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation
E-mail: artem.krilof2002@mail.ru

Demekhin, Evgeny A. – Dr. Sci. (Physics and Mathematics); Head of the Laboratory of Electro- and Hydrodynamics of Micro- and Nanoscale Systems, Financial University under the Government of the Russian Federation, Krasnodar, Russian Federation; Professor at the Department of Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; Head Scientist Researcher, Laboratory of General Aerodynamics, Institute of Mechanics of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation
E-mail: eademehin@fa.ru
https://orcid.org/0009-0001-6280-7171

Поступила в редакцию 07.05.2026
После доработки 16.06.2026
Принята к публикации 24.06.2026