

03

Физика движения композитной микрочастицы с тонкой ионоселективной оболочкой во внешнем электрическом поле

© Г.С. Ганченко¹, В.С. Шелистов¹, Е.А. Демёхин^{1,2}

¹ Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: shelistov_v@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 16 мая 2025 г.

Принято к публикации 16 мая 2025 г.

Рассматривается движение неоднородной частицы в растворе электролита под воздействием внешнего электрического поля. Внутренняя часть (ядро) частицы полагается твердым диэлектриком, окруженным тонкой ионоселективной оболочкой. Считается, что подобная модель лучше описывает поведение ряда реальных частиц (в особенности биологических), чем однородная. Теоретически исследованы особенности электрофоретического движения такой частицы, определена скорость этого движения, выполнено сравнение с электрофорезом однородной диэлектрической и однородной ионоселективной частиц. Выявлено несколько режимов движения и оценена их устойчивость.

Ключевые слова: электрофорез, композитная частица, электроосмос, концентрационная поляризация, неустойчивость.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.15.60812.20355

Явление электрофореза — движение частиц в жидкости под воздействием внешнего электрического поля — позволяет эффективно управлять микрочастицами, в частности, в лабораториях на чипе для решения задач медицинской диагностики и химического анализа [1]. Одной из основных характеристик такого движения является зависимость развиваемой микрочастицей скорости от напряженности внешнего электрического поля. Исследования изначально велись для диэлектрических частиц [2], для которых была получена линейная зависимость. Позже Духин показал [3], что для ионоселективных частиц в сильных полях рассматриваемая зависимость становится квадратичной. Теоретические работы группы Ярива [4] также предсказали отклонение от линейной зависимости для сильных полей и сильно заряженных частиц. Нелинейный характер зависимости позже получил и экспериментальное подтверждение [5].

Электрофорез ионоселективных частиц в жидком электролите демонстрирует гораздо более сложное поведение, обусловленное наличием концентрационной поляризации и электрокинетики второго рода [6,7]. Скорость электрофореза сохраняет линейную зависимость от напряженности поля пока та мала [8]. С увеличением напряженности линейность также нарушается [9], и в сильных полях возникают разнообразные режимы течения с различными видами неустойчивостей [10].

Рассмотренные выше теоретические исследования пренебрегали формой и внутренней структурой частицы. Такой подход оказывается плохо применим к изучению биологических частиц и клеток [11,12]. Более адекватной моделью, сохраняющей простоту теоретического исследования, является модель композитной частицы, состоя-

щей из нескольких концентрических слоев. Количество теоретических работ, рассматривающих композитные частицы, относительно невелико [13,14], и они обычно описывают только случай слабого поля, позволяющий рассмотреть линейное приближение движения. Полноценное описание электрофореза композитных частиц сегодня способно дать только прямое численное моделирование. В [15] с его помощью качественно изучено обтекание неподвижной микрочастицы, а настоящая работа ставит целью изучение электрофоретического движения.

Рассматривается сферическая микрочастица радиуса r_0 , состоящая из сферического диэлектрического ядра с поверхностным зарядом плотностью σ и однородной ионоселективной оболочки толщины L (рис. 1). Частица помещается в разбавленный раствор симметричного бинарного одновалентного электролита с концентрацией соли C_∞ ; на систему действует внешнее электрическое поле напряженности E_∞ .

Если пренебречь химическими реакциями и диссоциацией жидкости-растворителя, поведение системы можно описать системой уравнений Нернста–Планка, Пуассона и Навье–Стокса в стоковском приближении:

$$\frac{\partial C^\pm}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla C^\pm = \frac{DF}{RT} \nabla \cdot (\pm C^\pm \nabla \Phi) + D \nabla^2 C^\pm, \quad (1)$$

$$\varepsilon \nabla^2 \Phi = -F(C^+ - C^-), \quad (2)$$

$$\nabla \Pi - \mu \nabla^2 \mathbf{U} = -F(C^+ - C^-) \nabla \Phi, \quad \nabla \cdot \mathbf{U} = 0. \quad (3)$$

Неизвестными функциями являются молярные концентрации ионов $C^\pm$, электрический потенциал Φ , давление Π и вектор скорости $\mathbf{U}$. Символом F обозначена

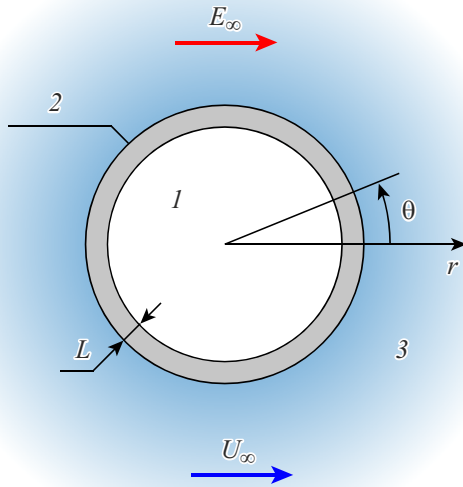


Рис. 1. Схематическое изображение композитной микрочастицы. 1 — диэлектрическое твердое ядро, 2 — ионоселективная оболочка, 3 — раствор электролита.

постоянная Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, D — коэффициент диффузии ионов, μ — динамическая вязкость раствора электролита, ε — его абсолютная диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическую проницаемость оболочки будем считать также равной ε , а проницаемость ядра обозначим через ε_p .

Система уравнений (1)–(3) записывается в сферической системе координат с началом в центре частицы, в результате чего движение последней представляется в виде набегания потока раствора электролита со скоростью U_∞ (т.е. на рис. 1 частица движется в противоположном стрелке направлении). Трехмерная система уравнений допускает осесимметричное решение с осью симметрии, проходящей через центр частицы и направленной вдоль внешнего электрического поля. С учетом этого упрощения из пространственных переменных остаются радиус r и полярный угол $0 \leq \theta \leq \pi$.

Система (1)–(3) действует в области $r > r_0$. Внутри ядра ($r < r_0 - L$) применимо только уравнение Пуассона (2), вырождающееся в уравнение Лапласа $\nabla^2 \varphi = 0$ (для удобства дальнейшего изложения электрический потенциал ядра обозначен через φ). Оболочка считается непроницаемой для жидкости, но проницаемой для ионов, поэтому в уравнении (1) нужно положить $U = 0$. В (2) возникает дополнительное слагаемое

$$r_0 - L < r < r_0: \quad \varepsilon \nabla^2 \Phi = -F(C^+ - C^- + N). \quad (4)$$

Величина N в (4) имеет физический смысл плотности объемного заряда и определяет селективность оболочки:

при $N < 0$ она оказывается катионоселективной, при $N > 0$ — анионоселективной, и селективность стремится к идеальной при $|N| \gg C_\infty$. Данная модель ранее использовалась авторами при исследовании плоских неидеальных мембран [16].

Электрический потенциал полагается непрерывным во всем пространстве и не имеет особенностей в точке $r = 0$; на границе ядра возникает скачок напряженности и отсутствует поток ионов

$$\begin{aligned} r = r_0 - L: \quad \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial r} &= \varepsilon_p \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \sigma, \\ \Phi = \varphi, \quad \pm \frac{F}{RT} C^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\partial C^\pm}{\partial r} &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

На внешней границе оболочки ($r = r_0$) полагаются условия прилипания жидкости, $U = 0$; выполняются условия непрерывности для Φ и $C^\pm$. На удалении от частицы концентрации ионов стремятся к равновесному значению, напряженность — к напряженности внешнего поля, а скорость — к скорости набегания потока

$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty: \quad C^\pm &\rightarrow C_\infty, \quad \Phi \rightarrow -E_\infty r \cos \theta, \\ U_\theta &\rightarrow -U_\infty \sin \theta, \quad U_r \rightarrow -U_\infty \cos \theta. \end{aligned} \quad (6)$$

Наконец, в начальный момент времени ($t = 0$) концентрации ионов электролита считаются равными равновесному значению, $C^\pm = C_\infty$.

Система (1)–(6) решается численно в области $r_0 - L < r < R_{\max}$, где $R_{\max} \gg r_0$, сеточным методом второго порядка аппроксимации по пространству и третьего по времени. Распределение потенциала φ находится аналитически. Для вычисления U_∞ принимается условие равенства вязких и электрических сил, действующих на частицу. Детальное описание численного метода можно найти в работе [17].

Поведение композитной частицы естественно сравнивать с поведением аналогичной диэлектрической [17] и ионоселективной [9,10] частиц. Скорость движения первой в слабых полях задается формулой Гельмгольца–Смолуховского [2]:

$$U_\infty = \frac{\varepsilon \xi}{\mu} E_\infty, \quad (7)$$

где ξ — дзета-потенциал, вычисляемый через σ . Для ионоселективной частицы в [9] было предложено аналогичное соотношение

$$U_\infty = \frac{\varepsilon \xi}{\mu} \left(1 - 0.22 \frac{\xi F}{RT} \right) E_\infty. \quad (8)$$

В сильных полях эти зависимости меняются: приближение (7) уточняется слагаемым $O(E_\infty^3)$ [18], а для (8) рассматривают как квадратичную зависимость $U_\infty \propto E_\infty^2$ [3], так и более слабую $U_\infty \propto E_\infty^{4/3}$ [9].

Расчеты выполнялись для частиц радиусом $5 \mu\text{m}$ с оболочкой $0.5 \mu\text{m}$ в водном растворе хлорида калия

с концентрацией 0.1 mol/m^3 . Относительно небольшая (10%) толщина оболочки призвана сделать оправданным сравнение композитной частицы с диэлектрической. Величина N полагается в 10 раз выше: $N = -1 \text{ mol/m}^3$. Расчеты показывают, что движение композитной частицы качественно не зависит от σ . Так, при достаточно сильном поле в 500 kV/m и изменении σ от нуля до умеренного значения $+55 \mu\text{C/m}^2$ значение U_∞ изменяется на 12%. При изменении σ в противоположную сторону (до $-55 \mu\text{C/m}^2$) изменение скорости составляет всего 3%. Для диэлектрической частицы зависимость от σ выражена гораздо сильнее: увеличение заряда от -55 до $-62 \mu\text{C/m}^2$ (что также считается умеренным значением) приводит к изменению скорости на 15%.

На рис. 2 представлены зависимости скорости электрофореза от напряженности приложенного поля. Для диэлектрической частицы при $E_\infty < 100 \text{ kV/m}$ наблюдается электрофорез первого рода (7); выраженная нелинейность проявляется при напряженностях от 300 kV/m . Для ионоселективной частицы уже при 5 kV/m наблюдается режим второго рода. Зависимость скорости от напряженности сначала квадратична, а затем уменьшается до степени $4/3$. При напряженности порядка 80 kV/m возникает электрокинетическая неустойчивость, приводящая к дополнительному вихреобразованию около поверхности частицы с передней ее части [9]. Эти вихри сносятся вдоль поверхности назад и затухают. При напряженностях от 500 kV/m вихреобразование столь интенсивно, что поведение раствора электролита около частицы выглядит хаотическим.

Для композитной частицы также имеет место режим второго рода, но электрокинетическая неустойчивость проявляется заметно позже — при $E_\infty > 600 \text{ kV/m}$. Скорость композитной частицы при малых и больших E_∞ хорошо соответствует закону $U_\infty \propto E_\infty^{4/3}$ (для наглядности соответствующие асимптотики проведены отдельно); для умеренных E_∞ показатель степени достигает $5/3$.

Распределения соли $K = C^+ + C^-$ и плотности заряда $\rho = C^+ - C^-$ представлены на рис. 3. В достаточно сильных полях перед частицей формируется область пространственного заряда, а за частицей — концентрационная струя. Такое поведение характерно как для ионоселективных, так и для диэлектрических частиц. Для ионоселективной частицы при напряженности порядка 200 kV/m эта струя теряет устойчивость: граница области 3 на рис. 3, b начинает колебаться [10]. Скорость движения частицы при этом также колеблется, и на рис. 2 для этого режима приведены ее усредненные по времени значения. Струя за композитной частицей остается устойчивой в более широком диапазоне напряженностей поля (до $E_\infty \sim 500 \text{ kV/m}$), что ближе к поведению диэлектрических частиц. Несмотря на небольшую толщину оболочки, около композитной частицы проявляется концентрационная поляризация, что характерно для ионоселективной частицы.

Проведено теоретическое исследование электрофореза двухслойной частицы с тонкой оболочкой. Вычислена

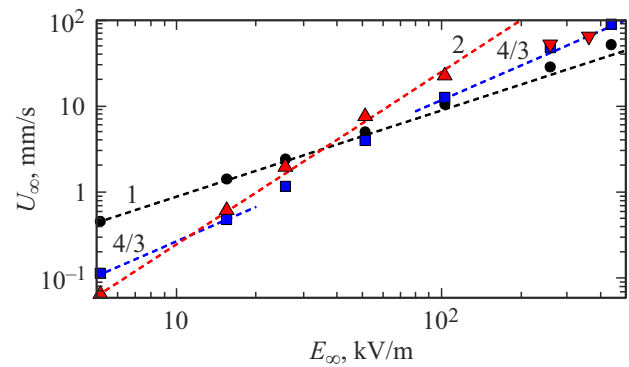


Рис. 2. Сравнение скоростей электрофореза диэлектрической (кружки), композитной (квадраты) и ионоселективной (треугольники) частиц. $\sigma = -55 \mu\text{C/m}^2$. Треугольники вершиной вниз означают неустойчивость концентрационной струи. Пунктиром показаны степенные асимптотики, показатель степени указан на графике.

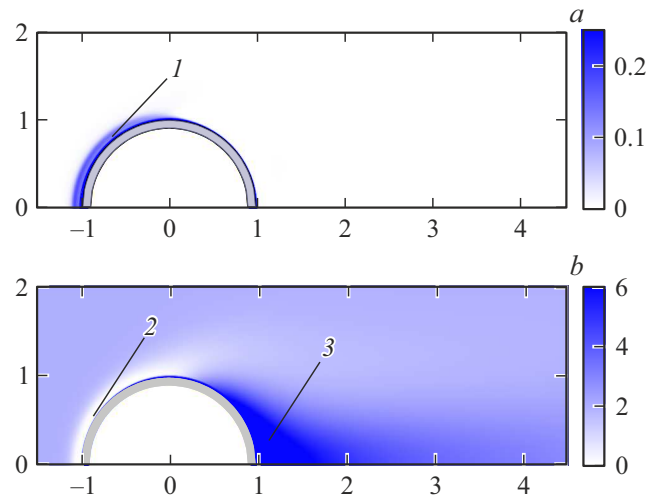


Рис. 3. Нормированные плотность заряда ρ/C_∞ (a) и концентрация соли K/C_∞ (b) около композитной частицы. $E_\infty = 500 \text{ kV/m}$, $\sigma = -62 \mu\text{C/m}^2$. Единица расстояния — r_0 . 1 — зона пространственного заряда, 2 — обедненный слой, 3 — обогащенная область.

скорость ее движения, которая оказалась подобна скорости ионоселективной частицы и практически не зависит от заряда ядра. Около композитной частицы обнаружены концентрационная поляризация и электрокинетическая неустойчивость, также обнаружена неустойчивость концентрационной струи за частицей. В отличие от ионоселективной частицы эти неустойчивости проявляются при существенно больших напряженностях электрического поля.

Финансирование работы

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (22-79-10085).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Mohammadi, H. Afsaneh, B. Rezaei, M.M. Zand, *Biomicrofluidics*, **17** (2), 024102 (2023). DOI: 10.1063/5.0131806
- [2] R. Paillot, *J. Phys.: Theor. Appl.*, **3** (1), 912 (1904). DOI: 10.1051/jphysap:019040030091201
- [3] S.S. Dukhin, *Adv. Coll. Interface Sci.*, **35**, 173 (1991). DOI: 10.1016/0001-8686(91)80022-c
- [4] O. Schnitzer, E. Yariv, *Phys. Fluids*, **26** (12), 122002 (2014). DOI: 10.1063/1.4902331
- [5] S. Tottori, K. Misiunas, U.F. Keyser, D.J. Bonthuis, *Phys. Rev. Lett.*, **123** (1), 014502 (2019). DOI: 10.1103/physrevlett.123.014502
- [6] С.С. Духин, Н.А. Мищук, *Коллоид. журн.*, **50** (2), 237 (1988).
- [7] С.С. Духин, Н.А. Мищук, *Коллоид. журн.*, **51** (4), 659 (1989).
- [8] E. Yariv, *J. Fluid Mech.*, **655**, 105 (2010). DOI: 10.1017/s002211201000a0716
- [9] G.S. Ganchenko, E.A. Frants, V.S. Shelistov, N.V. Nikitin, S. Amiroudine, E.A. Demekhin, *Phys. Rev. Fluids*, **4** (4), 043703 (2019). DOI: 10.1103/physrevfluids.4.043703
- [10] G.S. Ganchenko, E.A. Frants, S. Amiroudine, E.A. Demekhin, *Phys. Fluids*, **32** (5), 054103 (2020). DOI: 10.1063/1.5143312
- [11] E. Kłodzińska, M. Szumski, E. Dziubakiewicz, K. Hryniewicz, E. Skwarek, W. Janusz, B. Buszewski, *Electrophoresis*, **31** (9), 1590 (2010). DOI: 10.1002/elps.200900559
- [12] A.L. Polaczyk, J.E. Amburgey, A. Alansari, J.C. Poler, M. Propato, V.R. Hill, *Coll. Surf. A*, **586**, 124097 (2020). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.124097
- [13] S.K. Maurya, P.P. Gopmandal, H. Ohshima, J.F.L. Duval, *J. Coll. Interface Sci.*, **558**, 280 (2020). DOI: 10.1016/j.jcis.2019.09.118
- [14] H. Ohshima, *Electrophoresis*, **42** (21-22), 2182 (2021). DOI: 10.1002/elps.202000339
- [15] Г.С. Ганченко, В.С. Шелистов, Е.А. Демёхин, *Коллоид. журн.*, **87** (1), 16 (2025). DOI: 10.31857/S0023291225010024 [G.S. Ganchenko, V.S. Shelistov, E.A. Demekhin, *Colloid. J.*, **87**, 15 (2025). DOI: 10.1134/S1061933X24600970].
- [16] Г.С. Ганченко, Е.Н. Калайдин, С. Чакраборти, Е.А. Демёхин, *ДАН*, **474** (3), 296 (2017). DOI: 10.7868/s0869565217150063 [G.S. Ganchenko, E.N. Kalaydin, S. Chakraborty, E.A. Demekhin, *Dokl. Phys.*, **62**, 266 (2017). DOI: 10.1134/S1028335817050111].
- [17] E. Frants, S. Amiroudine, E. Demekhin, *Micrograv. Sci. Technol.*, **36**, 21 (2024). DOI: 10.1007/s12217-024-10108-w
- [18] O. Schnitzer, E. Yariv, *Phys. Fluids*, **24** (8), 082005 (2012). DOI: 10.1063/1.4748967