

01;03

Модели анизотропно поляризующихся суспензий с необратимыми процессами: релаксация анизотропии, диэлектрофорез и электровязкие течения

© Н.Л. Васильева, Л.Т. Черный

Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия
e-mail: sv_2@mail.ru

(Поступило в Редакцию 3 марта 2010 г. В окончательной редакции 22 июня 2010 г.)

Рассматриваются среды, состоящие из анизотропно поляризующихся частиц дисперсной фазы и непроводящей жидкой несущей фазы. Частицы обладают анизотропией типа „легкая ось“ или „легкая плоскость“. Построена полная электрогидродинамическая модель, описывающая движение среды в электрическом поле с учетом необратимых процессов. Найдены законы, определяющие поляризацию среды, диэлектрофорез частиц и релаксацию анизотропии. Получены выражения для присутствующих в них кинетических коэффициентов и выражение для свободной энергии среды. Определена зависимость эффективной вязкости от напряженности электрического поля при течении в узких каналах.

Введение

Управление движением и свойствами поляризующихся дисперсных систем с помощью электрических полей находит широкое применение в различных технологических процессах и устройствах [1–4]. В качестве примеров можно привести электроориентирование керамических волокон в коллоидных растворах, применяемых при производстве композитных материалов [1], и контроль вибрации в технике на основе электрореологического эффекта, проявляющегося в суспензиях полупроводников в изолирующих жидкостях [3,4]. Диэлектрофоретические методы открывают уникальные возможности для манипулирования дисперсными системами с субмикронными частицами, среди которых сепарация биочастиц (клеток, макромолекул белков и ДНК) [5,6], управление нанозлектроцепями [7], контроль движения и реологических свойств наносуспензий [8]. Важнейшей задачей при работе с микродисперсными системами является определение индивидуальных и коллективных характеристик частиц дисперсной фазы, например, размеров и концентраций частиц различных сортов. Среди используемых методов важное место занимают сепарация частиц суспензий и определение их влияния на реологические свойства дисперсной системы [9,10]. Например, измеряя вязкость среды и затем используя ее теоретическую или экспериментальную зависимость от свойств частиц дисперсной фазы, можно найти некоторые их характеристики [10]. Электрогидродинамические методы диагностики микродисперсных систем особенно удобны в лабораторных условиях и находят широкое применение в нанотехнологиях и микрожидкостных устройствах [11].

Многие перспективные методы манипулирования субмикронными частицами суспензий основаны на явлении диэлектрофореза частиц в неоднородных электрических полях. При этом обычно используются модели изотропно поляризующихся частиц, взвешенных в

непроводящей жидкой несущей фазе [5,11]. В то же время использование анизотропных веществ открывает возможности создания новых микро- и наноструктурированных материалов путем синтеза дисперсных частиц с заданными свойствами и манипулирования ими [12]. Многие биологические макромолекулы также обладают анизотропными свойствами [10,13]. Это делает актуальной разработку моделей дисперсных систем с анизотропно поляризующимися частицами дисперсной фазы. Электрическое поле способно ориентировать такие частицы, в результате чего среда может проявлять анизотропные свойства на макроскопическом уровне (т.е. после осреднения по малым объемам, содержащим достаточно много частиц дисперсной фазы). Ориентация частиц влияет на их взаимодействие между собой и с несущей фазой, в частности, на диэлектрофорез частиц и на реологические свойства дисперсной системы. В результате реологические характеристики могут зависеть от напряженности электрического поля [14,15]. Эти эффекты открывают новые возможности в применении электрических полей для управления и диагностики анизотропно поляризующихся дисперсных систем.

В настоящей статье рассматриваются среды, состоящие из анизотропно поляризующихся частиц дисперсной фазы и непроводящей жидкой несущей фазы. Предполагается, что форма частиц близка к сферической, их сегментация несущественна, а анизотропия частицы задается в замороженном в нее вектором. Построена полная электрогидродинамическая модель, описывающая движение среды в электрическом поле с учетом броуновского движения векторов анизотропии отдельных частиц. На основе общих соотношений термодинамики необратимых процессов получены законы, определяющие диэлектрофорез частиц дисперсной фазы и релаксацию средней анизотропии в движущейся среде. Найдены выражения для присутствующих в них кинетических коэффициентов и выражение для свободной энергии среды. При этом

анизотропия среды зависит от электрического поля и оказывает существенное влияние на законы поляризации среды и диэлектрофореза частиц. В результате эти законы становятся фактически нелинейными в отличие от обычно рассматриваемого случая изотропных суспензий. Ориентация анизотропно поляризующихся частиц электрическим полем приводит также к дополнительной диссипации энергии в вихревых движениях. Этот эффект проявляется как возрастание эффективной вязкости при увеличении напряженности электрического поля. Ниже найдена соответствующая зависимость для течений в узких каналах. Полученные результаты могут использоваться при разработке новых методов манипулирования микродисперсными системами и их диагностики.

1. Электрические характеристики анизотропной дисперсной системы

Индукция \mathbf{D}° и напряженность \mathbf{E}° электрического поля внутри сферической одноосной частицы связаны соотношением [16]

$$\mathbf{D}^\circ = \varepsilon_0((\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})(\mathbf{aE}^\circ)\mathbf{a} + \varepsilon_{\perp}\mathbf{E}^\circ). \quad (1)$$

Здесь \mathbf{a} — единичный вектор, параллельный оси анизотропии частицы; ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; ε_{\parallel} и ε_{\perp} — продольное и поперечное значения (относительно \mathbf{a}) диэлектрической проницаемости частицы. Для частицы, находящейся во внешнем однородном поле с напряженностью \mathbf{E} , значение \mathbf{E}° определяется равенствами

$$\mathbf{E}^\circ = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})(\mathbf{aE})\mathbf{a} + \alpha_{\perp}\mathbf{E}, \quad (2)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость окружающей среды, а коэффициенты α_{\parallel} и α_{\perp} выражаются следующим образом:

$$\alpha_{\parallel} \equiv 3\varepsilon(2\varepsilon + \varepsilon_{\parallel})^{-1}, \quad \alpha_{\perp} \equiv 3\varepsilon(2\varepsilon + \varepsilon_{\perp})^{-1}. \quad (3)$$

Соотношения (2) и (3) позволяют вычислить электрическую часть свободной энергии частицы, которая определена первым равенством в (4) [16],

$$\begin{aligned} w &\equiv -\frac{1}{2} \int_{V^\circ} (\mathbf{E}(\mathbf{D}^\circ - \varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}^\circ)) dV \\ &= -\frac{1}{2} \varepsilon_0 V^\circ (\Delta\chi(\mathbf{aE})^2 + \chi_{\perp}\mathbf{E}^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь V° — объем частицы и введены следующие обозначения:

$$\Delta\chi \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}, \quad \chi_{\parallel} = \alpha_{\parallel}(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon), \quad \chi_{\perp} = \alpha_{\perp}(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon). \quad (5)$$

Первое равенство в (5) можно также преобразовать к виду (используя второе и третье равенства (5) и выражения (3)):

$$\Delta\chi = \alpha_{\parallel}\alpha_{\perp}(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}). \quad (6)$$

Таким образом, значения $\Delta\chi > 0$ соответствуют анизотропии частиц типа „легкая ось“ ($\varepsilon_{\parallel} > \varepsilon_{\perp}$), а значения $\Delta\chi < 0$ соответствуют анизотропии типа „легкая плоскость“ ($\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$). Это означает, что частица, свободно подвешенная в электрическом поле, будет стремиться поляризоваться соответственно вдоль оси анизотропии или в плоскости, перпендикулярной этой оси [16].

Далее будем рассматривать только среды с малой объемной концентрацией дисперсной фазы $Y \equiv nV^\circ \ll 1$, где n — число частиц в единице объема. В этом случае соотношения (2) и (4) можно использовать для каждой частицы, положив в них \mathbf{E} равным напряженности поля в сплошной среде (с ошибкой порядка Y). Напряженность \mathbf{E} и индукция поля \mathbf{D} в точке M сплошной среды определяются путем осреднения их микроскопических значений \mathbf{E}° и \mathbf{D}° по физически бесконечно малому объему $\Delta V(M)$, содержащему достаточно много частиц дисперсной фазы. Из этого определения характеристик поля в среде вытекает тождество

$$\mathbf{D} - \varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E} = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} (\mathbf{D}^\circ - \varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}^\circ) dV, \quad (7)$$

где интеграл отличен от нуля только внутри частиц [16]. Подставив в (7) выражение (1) для \mathbf{D}° и учитывая выражение (2) для \mathbf{E}° , найдем связь между компонентами векторов \mathbf{D} и \mathbf{E} в рассматриваемой анизотропной сплошной среде

$$D^i = \varepsilon_0\varepsilon E^i + \varepsilon_0 n V^\circ (\Delta\chi \langle a^i a^j \rangle + \chi_{\perp} \delta^{ij}) E_j \quad (8)$$

и тем самым — закон поляризации среды $\mathbf{P} \equiv \mathbf{D} - \varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}$. Здесь угловые скобки обозначают средние величины, которые, согласно общим положениям статистической механики, могут быть вычислены следующим образом:

$$\langle a^i a^j \rangle = \frac{1}{n} \int a^i a^j G(\mathbf{a}) d\mathbf{a}, \quad (9)$$

где $G(\mathbf{a})$ — функция распределения частиц по векторам анизотропии \mathbf{a} (и по координатам). Интегрирование производится по направлениям \mathbf{a} . Равенство (8) определяет линейную зависимость \mathbf{D} от \mathbf{E} , если параметры n и $\langle a^i a^j \rangle$ рассматриваются как независимые. В состоянии термодинамического равновесия они могут быть выражены через \mathbf{E} (см. ниже (16)–(21)), после чего указанная зависимость становится нелинейной.

2. Параметры дисперсной фазы в состоянии термодинамического равновесия

В предположении броуновского движения векторов анизотропии частиц функция G удовлетворяет уравнению Смолуховского

$$\frac{\partial G}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{v}^\circ G - D_x \nabla G) + \text{div}^S([\omega^\circ \mathbf{a}]G - D_a \nabla^S G) = 0, \quad (10)$$

в котором \mathbf{v}° — скорость частиц, $\boldsymbol{\omega}^\circ$ — их угловая скорость, D_x и D_a — коэффициенты диффузии по координатам и по направлениям вектора анизотропии, а символы ∇^S и div^S обозначают дифференциальные операторы в пространстве возможных направлений вектора \mathbf{a} (т.е. на поверхности $|\mathbf{a}| = 1$). Для сферических анизотропных частиц имеем [17,18]

$$\mathbf{v}^\circ = \mathbf{v} + \frac{1}{6\pi\eta R^\circ} \mathbf{f}, \quad \boldsymbol{\omega}^\circ = \boldsymbol{\omega} + \frac{1}{6\eta V^\circ} \mathbf{m}, \quad (11)$$

$$D_x = \frac{k_B T}{6\pi\eta R^\circ}, \quad D_a = \frac{k_B T}{6\eta V^\circ}. \quad (12)$$

Здесь \mathbf{v} и $\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v}$ — скорость и угловая скорость несущей фазы вдали от частицы; R° — радиус частицы; η и T — вязкость и температура среды; k_B — постоянная Больцмана. Величины \mathbf{f} и \mathbf{m} обозначают силу и момент, действующие на частицу со стороны электрического поля. Они легко выражаются через энергию частицы [16]

$$\mathbf{f} = -\nabla w = \varepsilon_0 V^\circ (\Delta\chi(\mathbf{aE})a_k + \chi_\perp E_k) \nabla E^k, \quad (13)$$

$$\mathbf{m} = -\left[\mathbf{a} \frac{\partial w}{\partial \mathbf{a}} \right] = \varepsilon_0 V^\circ \Delta\chi(\mathbf{aE})[\mathbf{aE}]. \quad (14)$$

Далее будем считать, что величины \mathbf{v} и $\boldsymbol{\omega}$ совпадают соответственно со скоростью и угловой скоростью сплошной среды в рассматриваемой точке, так как объемная концентрация дисперсной фазы предполагается малой.

В состоянии термодинамического равновесия в неподвижной среде решение уравнения (10) дает в качестве G распределение Больцмана

$$G = C \exp\left(-\frac{w}{k_B T}\right), \quad C = \text{const}. \quad (15)$$

Подставив выражение (15) для G в соотношения (9), после довольно громоздких вычислений получаем

$$\langle a^i a^j \rangle = \pm \left(A^i A^j - \frac{1}{3} A^2 \delta^{ij} \right) + \frac{1}{3} \delta^{ij}. \quad (16)$$

Здесь A^i — компоненты вектора \mathbf{A} , направленного вдоль \mathbf{E} , с квадратом модуля, равным

$$A^2 = L(u^2) \equiv \frac{3}{4} \left(\frac{1}{u} e^{\pm u^2} \left(\int_0^u e^{\pm z^2} dz \right) - \frac{1}{u^2} \right) \mp \frac{1}{2},$$

$$u^2 \equiv \frac{\varepsilon_0 |\Delta\chi| V^\circ E^2}{2k_B T}. \quad (17)$$

В (16) и последующих формулах с двойными знаками верхние знаки соответствуют анизотропии частиц типа „легкая ось“ ($\Delta\chi > 0$), а нижние знаки соответствуют анизотропии частиц типа „легкая плоскость“ ($\Delta\chi < 0$). Параметр u представляет собой безразмерную величину напряженности поля. Функция $L(u^2)$, определенная первым равенством в (17), представлена на рис. 1 и будет использоваться ниже. Присутствующий в ней

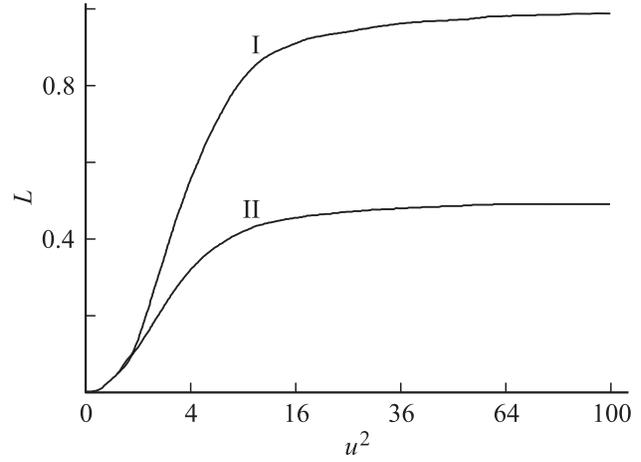


Рис. 1. Функция $L(u^2)$, определенная первым соотношением (17). Кривые I и II соответствуют случаям $\Delta\chi > 0$ (анизотропия типа „легкая ось“) и $\Delta\chi < 0$ (анизотропия типа „легкая плоскость“).

интеграл выражается через интеграл Досона $D_2(u)$ (при $\Delta\chi > 0$) или через интеграл вероятностей $\text{erf}(u)$ (при $\Delta\chi < 0$) [19]. Из (17) вытекают следующие асимптотические разложения для случаев достаточно малых или больших полей:

$$A^2 = \frac{2}{15} u^2, \quad \langle a^i a^j \rangle = \frac{1}{3} \delta^{ij} + \frac{2}{15} u^2 \left(e^i e^j - \frac{1}{3} \delta^{ij} \right);$$

$$u^2 \ll 1, \quad (18)$$

$$A^2 = 1 - \frac{3}{2u^2}, \quad \langle a^i a^j \rangle = e^i e^j - \frac{3}{2u^2} \left(e^i e^j - \frac{1}{3} \delta^{ij} \right);$$

$$u^2 \gg 1, \quad \Delta\chi > 0, \quad (19)$$

$$A^2 = \frac{1}{2} - \frac{3}{4u^2},$$

$$\langle a^i a^j \rangle = \frac{1}{2} (\delta^{ij} - e^i e^j) + \frac{3}{4u^2} \left(e^i e^j - \frac{1}{3} \delta^{ij} \right);$$

$$u^2 \gg 1, \quad \Delta\chi < 0, \quad (20)$$

где e^i — компоненты единичного вектора, направленного вдоль напряженности электрического поля.

Используя (15), можно также найти распределение концентрации частиц дисперсной фазы в состоянии термодинамического равновесия

$$n = \int G d\mathbf{a} = \frac{2C}{u} \left(\int_0^u e^{\pm z^2} dz \right) \exp\left(\frac{\chi_\perp u^2}{|\Delta\chi|}\right). \quad (21)$$

3. Законы сохранения и термодинамические функции

Течения вязких сред обычно являются вихревыми, в которых $\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v} \neq 0$. В таких течениях частицы дисперсной фазы вместе с векторами анизотропии \mathbf{a} (относительное положение вектора \mathbf{a} в частице фиксировано)

испытывают дополнительное вращение с угловой скоростью ω (см. уравнения (11)). В результате распределение $G(\mathbf{a})$ теряет симметрию относительно напряженности электрического поля. Вычисление функции $G(\mathbf{a})$ и средних значений $\langle a^i a^j \rangle$ становится весьма сложной задачей, которая требует решения уравнения Смолуховского (10) в движущейся среде. В прикладных задачах обычно полезнее использовать цепочку уравнений для n , $\langle a^i a^j \rangle$, ... вместо (10). При этом тензор $\langle a^i a^j \rangle$, вообще говоря, перестает быть одноосным. Ситуация облегчается, если возмущения, вносимые движением среды, малы по сравнению с влиянием электрического поля. В этом случае, считая отклонение от одноосности $\langle a^i a^j \rangle$ также малым, можно использовать для $\langle a^i a^j \rangle$ представления (16), которые верны для любого одноосного тензора второго ранга со следом, равным единице. При этом знаки „ \pm “ соответствуют случаям $\lambda_{\parallel} > \lambda_{\perp}$ и $\lambda_{\parallel} < \lambda_{\perp}$, где λ_{\parallel} и λ_{\perp} — собственные значения тензора $\langle a^i a^j \rangle$ для направлений вдоль и поперек его оси. Однако вектор \mathbf{A} , присутствующий в (16), теперь следует рассматривать как дополнительный термодинамический параметр, характеризующий анизотропию дисперсной среды на макроскопическом уровне. При этом изменение вектора \mathbf{A} со временем определяется релаксационным уравнением, которое в состоянии термодинамического равновесия должно давать зависимость (17).

Чтобы построить полную модель рассматриваемой среды, включающей такое уравнение, будем исходить из общих законов баланса массы, импульса и момента импульса среды, а также баланса частиц дисперсной фазы [20]

$$\rho \frac{dv^i}{dt} = \nabla_j (-p\delta^{ij} + \sigma^{ij} + \sigma_M^{ij}),$$

$$\sigma_M^{ij} = E^i D^j - \frac{1}{2} E_k D^k \delta^{ij}, \quad (22)$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla_j v^j = 0, \quad \rho \frac{dn}{dt} + \nabla_j I^j = 0,$$

$$\sigma^{ij} + \sigma_M^{ij} = \sigma^{ji} + \sigma_M^{ji}. \quad (23)$$

Здесь ρ — плотность массы среды; p — давление; σ^{ij} — компоненты тензора внутренних напряжений в среде за счет вязкости несущей фазы и наличия анизотропно поляризуемой дисперсной фазы; σ_M^{ij} — компоненты тензора Максвелла для внутренних напряжений электрического поля; I^j — компоненты вектора потока частиц вследствие их диффузии и диэлектрофореза. Круглые скобки в индексах тензоров (ниже) обозначают соответственно операцию симметризации. Суммарный тензор внутренних напряжений среды и поля считается симметричным, так как внутренний момент дисперсных частиц пренебрежимо мал. Распределение электрического поля в непроводящей сплошной среде описывается уравнениями электростатики [16]

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = 0. \quad (24)$$

В дальнейшем ограничимся важным для приложений случаем несжимаемой несущей фазы и не будем учитывать малые возмущения плотности среды вследствие неоднородности распределения дисперсных частиц (т.е. полагаем $\rho = \text{const}$). Тогда изменение плотности внутренней энергии среды и поля U определяется соотношением [16]

$$\frac{dU}{dt} = -\sigma^{ij} \nabla_j v_i + E_k \frac{dD^k}{dt} - \nabla_k q^k, \\ U = F + TS + \frac{1}{2} (\mathbf{E}\mathbf{D}). \quad (25)$$

Здесь q^j — компоненты вектора потока тепла, $F(n, T, A^k)$ — плотность свободной энергии среды, $S = -\frac{\partial}{\partial T} (F + \frac{1}{2} E_k D^k)_{n,A,D}$ — плотность энтропии.

Из соотношений (22)–(25) вытекает уравнение баланса энтропии, которое для последующего анализа удобно представить в виде (при $\rho = \text{const}$)

$$T \frac{dS}{dt} + \nabla_j (q^j - \mu I^j) = \sigma^{(ij)} e_{ij} - I^j (\nabla_j \mu + X_k \nabla_j A^k) \\ + \left(n \frac{dA^k}{dt} + I^j \nabla_j A^k \right) X_k. \quad (26)$$

Здесь $e_{ij} = \nabla_{(i} v_{j)}$ — компоненты тензора скоростей деформаций, μ — электрохимический потенциал поляризуемых дисперсных частиц

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 V^\circ \left(\chi \delta^{ij} + |\Delta\chi| \left(A^i A^j - \frac{1}{3} A^2 \delta^{ij} \right) \right) E_i E_j, \\ \chi \equiv \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}), \quad (27)$$

и кроме того, введены обозначения

$$X_k = \varepsilon_0 |\Delta\chi| V^\circ \left(E_k E^j - \frac{1}{3} E^2 \delta_k^j \right) A_j - \frac{1}{n} \frac{\partial F}{\partial A^k}, \\ \frac{dA^k}{dt} = \frac{dA^k}{dt} - [\omega \mathbf{A}]^k. \quad (28)$$

Величины $\tilde{d}A^k/dt$ представляют собой производные компонент A^k в системе отсчета, движущейся и вращающейся вместе со средой. Величины X_k можно рассматривать как обобщенные термодинамические силы, ответственные за необратимые процессы релаксации анизотропии среды \mathbf{A} .

В состоянии термодинамического равновесия $\mu = \text{const}$, $X_k = 0$, и из определений (27) и (28) для этих величин вытекают соотношения

$$\frac{\partial F}{\partial n} - \frac{1}{2} \varepsilon_0 V^\circ \left(\chi E^2 + \frac{2}{3} |\Delta\chi| A^2 E^2 \right) = \text{const} \quad \text{при } \mu = \text{const}, \quad (29)$$

$$\frac{2}{3} \varepsilon_0 |\Delta\chi| V^\circ E^2 A^2 = \frac{1}{n} \frac{\partial F}{\partial A^k} A^k \quad \text{при } X_k = 0, \quad (30)$$

причем направления \mathbf{E} и \mathbf{A} должны совпадать. С другой стороны, в термодинамическом равновесии величина

вектора \mathbf{A} должна определяться соотношением (17). Это условие вместе с (30) позволяет найти зависимость $F(A^k)$:

$$F = \frac{2}{3} nk_B T \int L^{(-1)}(A^2) d(A^2) + F_1(n, T), \quad (31)$$

где $L^{(-1)}(A^2)$ — функция, обратная функции $L(u^2)$, определенной равенством (17), F_1 не зависит от A^k . График $L^{(-1)}$ легко находится из рис. 1. Проведем интегрирование по частям в выражении (31) для F и подставим его в (29). Учитывая затем определение функции $L^{(-1)}$, преобразуем (29) к виду

$$\frac{\partial F_1}{\partial n} - k_B T \left(\frac{2}{3} \int A^2 d(u^2) - \frac{\chi}{|\Delta\chi|} u^2 \right) = \text{const}. \quad (32)$$

При заданной функции $F_1(n, T)$ соотношение (32) определяет распределение концентрации частиц в состоянии термодинамического равновесия. Указанное распределение должно совпадать с (21). Это условие позволяет найти зависимость F_1 от концентрации частиц n

$$F_1 = nk_B T \ln \frac{n}{N(T)} + F_0(T), \quad (33)$$

где $F_0(T)$ и $N(T)$ зависят только от температуры T . В том, что выражение (21) для n получается как решение из (32) и (33), легче всего убедиться прямой подстановкой (21) в (33) и затем (33) и (17) в (32). После этого (32) обращается в тождество (d/du от (32) $\equiv 0$).

4. Законы диффузии и диэлектрофореза частиц дисперсной фазы и релаксации анизотропии среды

Чтобы получить релаксационные уравнения для I^j и $\tilde{d}A^k/dt$ в отсутствие термодинамического равновесия, будем считать, что отклонение от последнего достаточно мало, и используем линейные законы термодинамики необратимых процессов [18,20]. В результате из уравнений (25) можно вывести следующие соотношения (см. (34)) между обобщенными термодинамическими силами $\nabla_j \mu + X_k \nabla_j A^k$, X_k и соответствующими обобщенными потоками

$$I^j = -\frac{nD_x}{k_B T} (\nabla^j \mu + X_k \nabla^j A^k),$$

$$\frac{\tilde{d}A^k}{dt} + \frac{I^j}{n} \nabla_j A^k = C^{kq} X_q. \quad (34)$$

Для упрощения формул пренебрежем влиянием ∇T на процессы диффузии частиц и релаксации анизотропии среды. В (34) также опущены перекрестные члены, так как перекрестные эффекты между диффузией и релаксацией анизотропии фактически уже учтены за счет принятого конкретного выбора обобщенных термодинамических сил (см. ниже). Кроме того, для частиц,

близких к сферическим, влияние распределения частиц по направлениям вектора \mathbf{a} на их диффузию и на вязкое течение несущей фазы между частицами исчезает. В результате в (34) выбран скалярный коэффициент диффузии (его значение обосновано ниже) и отсутствуют перекрестные члены, обусловленные вязким течением. При этом из (25) также получается обычное выражение для тензора вязких напряжений со скалярным коэффициентом вязкости. С учетом зависимости последнего от концентрации дисперсной фазы (поправка Эйнштейна [21]) имеем

$$\sigma^{(ij)} = 2\eta \left(1 + \frac{5}{2} nV^\circ \right) \nabla^{(i} v^{j)}. \quad (35)$$

Подставив выражения (26) и (27) для μ и X_k в первое равенство (34), учитывая формулы (30), (32) и определение (12) для D_x , получим следующее выражение для потока анизотропно поляризующихся частиц в результате их диффузии и диэлектрофореза

$$I^j = -D_x \nabla^j n + \frac{\varepsilon_0 n V^\circ}{6\pi\eta R^\circ} \times \left(\chi \delta_{ik} + |\Delta\chi| \left(A_i A_k - \frac{1}{3} A^2 \delta_{ik} \right) \right) \nabla^j \frac{E^i E^k}{2}. \quad (36)$$

Точно такое выражение получается прямым интегрированием уравнения Смолуховского (10) по всевозможным направлениям вектора анизотропии частиц \mathbf{a} с учетом (16), что подтверждает правильный выбор коэффициента $-nD_x/k_B T$ в (34) и отсутствие перекрестных членов в этих соотношениях. Отметим, что вследствие диэлектрофореза компоненты потока частиц I^j зависят от вектора анизотропии дисперсной среды \mathbf{A} , который в свою очередь определяется релаксационным уравнением, содержащим I^j .

Если движение среды вносит малое возмущение в распределение \mathbf{A} , то в уравнении (34) для I^j можно считать \mathbf{A} направленным вдоль \mathbf{E} и положить $A^2 = L(u^2)$, согласно (17). В результате находим

$$I^j = -D_x \nabla^j n + nb \nabla^j \frac{E^2}{2},$$

$$b \equiv \frac{\varepsilon_0 V^\circ}{6\pi\eta R^\circ} \left(\chi + \frac{2}{3} |\Delta\chi| L(u^2) \right), \quad (37)$$

где b — коэффициент диэлектрофоретической подвижности частиц, а безразмерный параметр u^2 пропорционален E^2 . Из (37) и (17) следует, что при возрастании u^2 от нуля до бесконечности величина b увеличивается от значения $b_0 = \frac{\varepsilon_0 \chi V^\circ}{6\pi\eta R^\circ}$ до максимального значения

$$b^+ = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\parallel} V^\circ}{6\pi\eta R^\circ} \text{ при } \Delta\chi > 0 \text{ или } b^- = \frac{\varepsilon_0 \chi_{\perp} V^\circ}{6\pi\eta R^\circ} \text{ при } \Delta\chi < 0. \quad (38)$$

В результате диэлектрофорез анизотропных частиц является нелинейным процессом, за исключением случаев

достаточно малых или больших электрических полей. Это объясняется влиянием электрического поля на ориентацию частиц, от которой, в свою очередь, зависит действующая на них электрическая сила (см. (13)). Согласно (37), нелинейный эффект исчезает в отсутствие анизотропии частиц (в этом случае $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp} = \chi$ и, следовательно, $\Delta\chi = 0$, $b = b_0$), что согласуется с предложенными моделями диэлектрофореза изотропно поляризующихся частиц [5]. Соотношения (37) и (38) могут служить основой для разработки диэлектрофоретических методов манипулирования анизотропно поляризующимися частицами в микродисперсных системах.

Кинетические коэффициенты C^{kq} в (34), вообще говоря, должны зависеть от значений компонент A^j , которые можно определять из условий равновесия $X_k = 0$. Действительно, учет $X_k \neq 0$ в указанных коэффициентах сделал бы соотношения (34) нелинейными и был бы превышением точности. По той же причине зависимость C^{kq} от E^j может быть сведена к зависимости от A^j . В результате компоненты C^{kq} можно записать в виде

$$C^{kq} = \frac{D_a}{k_B T} \left(C_{\parallel} \frac{A^k A^q}{A^2} + C_{\perp} \left(\delta^{kq} - \frac{A^k A^q}{A^2} \right) \right), \quad (39)$$

где безразмерные коэффициенты C_{\parallel} и C_{\perp} описывают релаксацию вдоль и поперек направления \mathbf{A} и, вообще говоря, зависят от A^2 и T . Чтобы найти их, рассмотрим релаксацию анизотропии в неподвижной среде в однородном электрическом поле с постоянной концентрацией частиц дисперсной фазы. В этом случае уравнение релаксации тензора $\langle a^i a^j \rangle$ может быть получено непосредственно из уравнения Смолуховского (10), если предположить, что высшие моменты $\langle a^i a^j a^p a^q \rangle$ выражаются через $\langle a^i a^j \rangle$. Такое предположение обрывает цепочку моментов компонент вектора анизотропии частиц, к которой сводится (10). При этом тензор $\langle a^i a^j \rangle$ оказывается одноосным и, следовательно, может быть выражен в виде (16) через некоторый вектор. Для его компонент A^k получается уравнение, которое может быть представлено в виде второго равенства (34), если в последнем отбросить члены с ω и I^j . Описанная процедура требует проведения громоздких алгебраических преобразований и вычислений, подробное изложение которых могло бы составить предмет отдельной статьи. В конечном результате получаются следующие выражения:

$$C_{\parallel} = \frac{9}{4L^{(-1)}(A^2)}, \quad C_{\perp} = \pm \frac{1}{3} + \frac{2}{3A^2} - \frac{2}{L^{(-1)}(A^2)}. \quad (40)$$

С учетом асимптотических разложений (19) и (20) из (40) находим, что $C_{\parallel} = 0$, $C_{\perp} = 1$ при $A^2 = 1$, $\Delta\chi > 0$ и при $A^2 = 1/2$, $\Delta\chi < 0$. В этих предельных случаях векторы анизотропии всех частиц направлены вдоль \mathbf{A} (при $\Delta\chi > 0$) или изотропно распределены в плоскости, перпендикулярной \mathbf{A} (при $\Delta\chi < 0$). При этом второе

уравнение (34) представляется в виде (с учетом (11) и (12))

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} + \frac{I^j}{n} \nabla_j \mathbf{A} = [\Omega \mathbf{A}],$$

$$\Omega = \omega + \frac{\varepsilon_0 |\Delta\chi|}{6\eta A^2} (\mathbf{A}\mathbf{E}) [(\mathbf{A}\mathbf{E})\mathbf{A}] \equiv \omega \pm \frac{1}{6\eta V \circ A^2} \mathbf{m}_{a=A}. \quad (41)$$

Как и следовало ожидать, в случае $A^2 = 1$, $\Delta\chi > 0$ равенства (41) просто сводятся к уравнению движения вектора анизотропии каждой частицы $\mathbf{a} = \mathbf{A}$.

Соотношения (34), (35), (39) и (40), определяющие поток частиц, тензор вязких напряжений и релаксацию анизотропии среды, а также уравнения (8) и (16), определяющие зависимость индукции от напряженности поля, совместно с уравнениями электрогидродинамики (22)–(25) образуют полную систему уравнений, описывающих движение рассматриваемой среды.

5. Течения в поперечном электрическом поле и эффективная вязкость

Рассмотрим установившиеся течения рассматриваемой дисперсной системы в канале между параллельными металлическими стенками, к которым приложена разность электрических потенциалов (рис. 2). Течение может создаваться в результате перепада давления вдоль канала или за счет относительного движения его стенок. Будем считать, что все характеристики течения зависят только от поперечной координаты и, следовательно, $dv/dt = 0$, $d\mathbf{A}/dt = 0$ (однако $d\tilde{\mathbf{A}}/dt \neq 0$). Соответствующие результаты можно приближенно использовать также для течений в узких каналах между коаксиальными цилиндрами (т.е. при $h \ll R$, где h и R — ширина и радиус кривизны канала). Такие течения часто встречаются в важных прикладных задачах и технологических устройствах, например, при сепарации диспергированных частиц и измерении их характеристик [10]. Пусть также отсутствует эмиссия (или поглощение) частиц

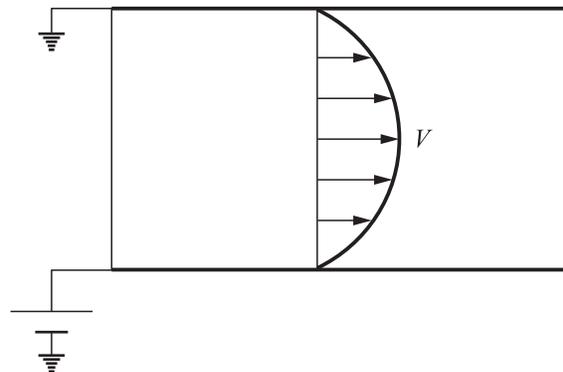


Рис. 2. Течение в плоском канале с неподвижными стенками при наличии перепада давления и поперечного электрического поля.

на стенках канала, и, следовательно, поток $I^j = 0$, а концентрация $n = \text{const}$.

Используя соотношения (23), (24) и (35), а также выражения (8) и (16), уравнение (22) для определения скорости среды можно представить в виде

$$\nabla \left(p - \frac{1}{2} (E_k D^k) + \frac{\varepsilon_0 |\Delta\chi| n V^\circ}{2} \text{rot}((\mathbf{AE})[\mathbf{AE}]) \right) = \eta \left(1 + \frac{5}{2} n V^\circ \right) \Delta \mathbf{v} \quad (42)$$

Здесь также учтено, что для рассматриваемых течений \mathbf{E} остается перпендикулярным металлическим стенкам канала, хотя \mathbf{D} приобретает параллельную им компоненту (при $\mathbf{v} \neq 0$). Умножив векторно уравнение (39) на \mathbf{A} и учитывая определения (12) и (28), найдем

$$-A^2 \omega = \frac{C_\perp \varepsilon_0 |\Delta\chi|}{6\eta} (\mathbf{AE})[\mathbf{AE}]. \quad (43)$$

Отсюда следует, что движение среды вызывает отклонение направления вектора \mathbf{A} от направления \mathbf{E} , которое для достаточно сильных полей или медленных течений будет малым (т.е. при $\eta v/h \ll \varepsilon_0 |\Delta\chi| E^2$). В этом случае коэффициент A^2/C_\perp в (43) может быть вычислен на основании равновесной зависимости A^2 от невозмущенного поля E^2 . Исключив с помощью (43) член $(\mathbf{AE})[\mathbf{AE}]$ из уравнения (42), окончательно получим

$$\nabla \left(p - \frac{1}{2} (E_k D^k) \right) = \eta_{\text{eff}} \Delta \mathbf{v}, \quad \eta_{\text{eff}} = \eta (1 + \Phi n V^\circ). \quad (44)$$

Коэффициент Φ в (44), определенный следующим образом:

$$\Phi(A) = \frac{5}{2} + \frac{3A^2}{2C_\perp(A^2)}, \quad (45)$$

может считаться постоянным, так как невозмущенное поле однородно внутри канала. Подставив в (45) зависимость (40) для $C_\perp(A^2)$ и учитывая выражение (17) для $A^2(u^2)$, найдем зависимость $\Phi(u)$

$$\Phi(u) = \frac{5}{2} + \frac{3L(u^2)}{2} \left(\pm \frac{1}{3} + \frac{2}{3L(u^2)} - \frac{2}{u^2} \right)^{-1}. \quad (46)$$

Согласно определению (17), безразмерный параметр u пропорционален величине напряженности электрического поля в канале. Зависимость $\Phi(u)$ показана на рис. 3. В сильных электрических полях соотношение (46) существенно упрощается

$$\Phi = 4 - \frac{3}{4u^2}, \quad \Delta\chi > 0; \quad \Phi = \frac{13}{4} - \frac{9}{8u^2}, \quad \Delta\chi < 0; \quad u^2 \equiv \frac{\varepsilon_0 |\Delta\chi| V^\circ E^2}{2k_B T} \gg 1. \quad (47)$$

При выводе (47) были использованы асимптотические выражения (19) и (20) для функции $L(u^2)$.

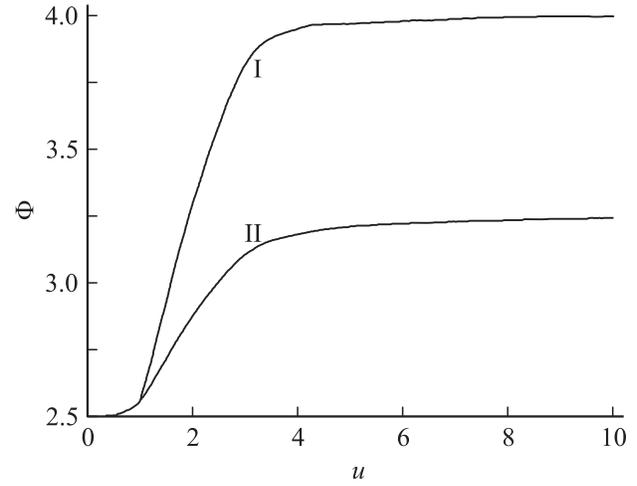


Рис. 3. Зависимость коэффициента Φ в выражении (44) для эффективной вязкости η_{eff} от безразмерной напряженности электрического поля u . Кривые I и II соответствуют случаям $\Delta\chi > 0$ (анизотропия типа „легкая ось“) и $\Delta\chi < 0$ (анизотропия типа „легкая плоскость“).

Уравнение (44) совпадает с уравнением течения обычной вязкой жидкости с эффективной вязкостью η_{eff} . Присутствие анизотропно поляризующихся дисперсных частиц дает дополнительный вклад в η_{eff} . Этот вклад пропорционален объемной концентрации дисперсной фазы nV° и зависит от напряженности электрического поля через параметр u^2 . Если поле отсутствует ($u^2 = 0$), то $\Phi(0) = 5/2$. В этом случае выражение (44) для эффективной вязкости совпадает с выражением Эйнштейна. Возрастание электрического поля приводит к монотонному увеличению $\Phi(u)$ и η_{eff} , что объясняется следующим образом. Из-за наличия анизотропии поляризации частиц электрическое поле вызывает частичное упорядочивание их ориентации. Поэтому при вихревом движении дисперсной среды частицы не могут свободно вращаться вместе со средой с локальной угловой скоростью $\omega = \frac{1}{2} \text{rot } \mathbf{v}$. Вращение вязкой несущей фазы относительно дисперсных частиц приводит к дополнительной диссипации энергии. На макроскопическом уровне она проявляется как диссипация вследствие неравновесности средней анизотропии среды \mathbf{A} , эволюция которой описывается релаксационным уравнением (39). В конечном счете это явление приводит к возрастанию эффективной вязкости среды в рассматриваемом течении. В достаточно сильных полях ($u^2 \gg 1$) η_{eff} стремится к значению $\eta(1 + 4nV^\circ)$ при $\Delta\chi > 0$ или $\eta(1 + 3.25nV^\circ)$ при $\Delta\chi < 0$.

Выражения (44) для η_{eff} и $\Phi(u)$ легко обобщаются на случай, когда присутствуют несколько сортов различных частиц путем замены члена $\Phi n V^\circ$ на $\sum \Phi_{(i)} n_{(i)} V_{(i)}^\circ$, где суммирование производится по номеру сорта частиц (i). При этом зависимости $\Phi_{(i)}(u_{(i)})$ по-прежнему определяются выражениями типа (46) и (47), записанными для соответствующего сорта частиц. Полученные выражения для эффективной вязкости позволяют, проводя

измерение в электрическом поле зависимости $\eta_{\text{eff}}(E)$, определять характеристики дисперсной фазы, например, объемные концентрации различных сортов дисперсных частиц.

Заключение

В настоящей работе рассматривались анизотропные среды, в которых форма дисперсных частиц мало отличается от сферической, а их анизотропия обусловлена диэлектрической анизотропией вещества частиц. Для приложений представляет интерес также случай, когда анизотропия частиц в основном имеет геометрическую природу. В этом случае вещество частиц изотропно, но их форма существенно отличается от сферической и обычно аппроксимируется эллипсоидом. Такой случай может быть исследован методами, которые в идейном плане мало отличаются от методов, использованных выше, хотя законы, описывающие неравновесные процессы, становятся более громоздкими. В целом, электрогидродинамическая модель, построенная в настоящей работе, позволяет проводить расчеты течений поляризующихся сред с учетом диффузии и диэлектрофореза частиц дисперсной фазы, а также релаксации анизотропии среды. Результаты по диэлектрофоретической подвижности частиц и эффективной вязкости среды могут использоваться при разработке методов манипулирования микродисперсными системами и их диагностики.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-01-00015).

Список литературы

- [1] *Itoh T., Masuda S., Gomi F.* // J. Electrostat. 1994. Vol. 32. P. 71–89.
- [2] *Han S.P., Yang S.M.* // Colloid Interface Sci. 1996. Vol. 177. P. 132–142.
- [3] *Sproston J.L., Stanway R., Williams E.M., Rigby S.* // J. Electrostat. 1994. Vol. 32. P. 253–259.
- [4] *Stanway R., Sproston J.L., El-Wahed A.K.* // J. Smart. Mater. Struct. 1996. Vol. 5. P. 464–482.
- [5] *Castellanos A., Ramos A., Gonzalez A., Green N.G., Morgan H.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. Vol. 36. P. 2584–2597.
- [6] *Minerick A.R., Zhou R., Takhistov P., Chang H.C.* // Electrophoresis. 2003. Vol. 24. P. 3703–3717.
- [7] *Wissner Gross A.D.* // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 4986–4990.
- [8] *Wen W., Huang X., Yang S., Lu K., Sheng P.* // Nature Materials. 2003. Vol. 2. P. 727–730.
- [9] *Gascoyne P.R.C., Vykhodskiy J.* // Electrophoresis. 2002. Vol. 23. P. 1973–1983.
- [10] *Cantor C.R., Schimmel P.R.* Biophysical chemistry. Part 2. San Francisco: W.H. Freeman & Company, 1980. 365 p.
- [11] *Hughes M.P.* // Electrophoresis. 2002. Vol. 23. P. 2569–2582.
- [12] *Millman J.R., Bhatt K.H., Prevo B.G., Velev O.D.* // Nature Materials. 2005. Vol. 4. P. 98–102.

- [13] *Tanford C.* Physical Chemistry of macromolecules. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1961. 710 p.
- [14] *Foucl J.-N., Atten P., Felici N.* // J. Electrostat. 1994. Vol. 33. P. 103–112.
- [15] *Parthasarathy M., Klingenberg D.J.* // Mater. Sci. Eng. R. 1996. Vol. 17. P. 57–103.
- [16] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 623 с.
- [17] *Хаттель Дж., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 630 с.
- [18] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 583 с.
- [19] *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979. 830 с.
- [20] *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1984. 528 с.
- [21] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1989. 736 с.