Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова

Физический Факультет

Отделение НОЦ по нанотехнологиям МГУ

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

## ПОТАПОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Виноградова Ольга Игоревна

# Реферат

Микрофлюидика рассматривает поведение потоков жидкостей в нано- и микроканалах и находит применение в различных областях – от струйной печати до молекулярной биологии и создания «лабораторий-на-чипе». В подобных физических системах вязкие диссипации и поверхностные явления подавляют течения, и возрастает роль межфазных транспортных явлений. Так, вблизи заряженной поверхности, помещенной в раствор электролита, жидкость приходит в движение под действием тангенциальной компоненты внешнего электрического поля. Это явление, называемое электроосмосом, используется для создания течений жидкости в микроканалах без приложения чрезмерного градиента давления. Также перспективна комбинация электроосмоса с гидрофобным скольжением, которая может привести к существенному увеличению скорости течения.

Ранее было установлено, что граница между жидкостью и гидрофобным твердым телом предполагает наличие разреженного (газового) слоя толщиной несколько нанометров, который и обуславливает проскальзывание жидкости при течении, причем граница жидкость-газ может оказаться электрически заряженной.

В данной работе представлена континуальная теория, учитывающая влияние подвижности поверхностного заряда на электроосмотическое течение вблизи гидрофобной границы. Методом диссипативной динамики частиц доказана справедливость континуальной теории для широкого диапазона параметров физической системы. Установлено, что подвижность поверхностного заряда уменьшает скорость электроосмоса вблизи границы жидкость-газ. Также установлено, что при уменьшении длины гидрофобного скольжения скорость потока наоборот увеличивается. Исследовано влияние плотности поверхностного заряда, толщины экранирующего дебаевского слоя на профиль скорости жидкости в пленке электролита. Кроме того, обнаружен новый эффект, заключающийся в обращенном течении вблизи заряженной границы жидкость-газ при достаточно большой плотности поверхностного заряда.

# Содержание

Реферат					
1	Введение Обзор литературы				
<b>2</b>					
	2.1.	Экспе	риментальные и теоретические исследования электроосмоса	8	
		2.1.1.	Классический электроосмос	8	
		2.1.2.	Электроосмос на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях	9	
		2.1.3.	Причины адсорбции ионов на границе жидкость-газ	10	
	2.2.	Элект	ростатика: теоретические представления	12	
		2.2.1.	Уравнение Пуассона-Больцмана	13	
		2.2.2.	Безразмерные переменные	14	
		2.2.3.	Уравнение Дебая-Хюккеля	15	
	2.3.	Компн	ьютерные методы и численные расчеты	16	
		2.3.1.	Компьютерное моделирование	16	
		2.3.2.	Метод диссипативной динамики частиц (DPD)	18	
		2.3.3.	Meтод Tunable-slip	20	
3	Теория				
	3.1.	Модел	Б	22	
	3.2.	Конти	пнуальная теория	23	
4	Компьютерное моделирование тонкой пленки				
	4.1.	Модел	Б	27	
	4.2.	2. Дальнодействующие силы		30	
	4.3.	Расчё	г наблюдаемых величин	30	
		4.3.1.	Длина Дебая	30	
		4.3.2.	Вязкость	31	
		4.3.3.	Длина скольжения	32	
		4.3.4.	Длина Бьеррума	33	

5	Результаты и обсуждение	35
6	Выводы	43
Бյ	агодарности	43
ΠĮ	оиложения	49

# 1. Введение

Из-за адсорбции ионов электролита на подложку и создаваемого тем самым на ней заряженного слоя, движущегося под действием внешнего электрического поля, возникают электроосмотические потоки. Первоначально они изучались в коллоидной физике, а в настоящее время стали активно исследоваться в микро- и нанофлюидике - новых междисциплинарных областях науки, основанных на создании и управлении потоками жидкости в тонких каналах размером несколько десятков нано- или микрометров.



Рис. 1. Мини лаборатория для анализа веществ. Balagadde F. - Stanford University [1].

На сегодняшний день электроосмос и электрофорез (явление обратное электроосмосу) широко применяются в нефтедобывающей промышленности, осушении почв и различных материалов. Их практическое применение в макромасштабах ограничено из-за большого расхода электроэнергии, но электроосмос очень перспективен в микрофлюидке, где объемы перемещаемых жидкостей в несколько раз меньше и требующаяся энергии для перемещения также много меньше. Сильный интерес к этой области науки вызван многочисленными потенциальными приложениями. Уже сейчас налажено производство оборудования для экспресс анализа нефтепродуктов на A3C, химических веществ на заводах и крови в больницах, но все эта аппаратура громоздка и мало эффективна. Перспективными приложением микрофлюидики является производство мини лаборатории ("Lab on a Chip") (рис. 1) - устройств размером в несколько сантиметров, позволяющих проводить множество химических анализов за короткое время в любых условиях, и которым будет хватать энергии обычных батареек. Сейчас такие устройства и методы их работы патентуются многими ведущими мировыми компаниями и институтами [2,3], но многие вопросы так и остаются не решенными.

Одним из перспективных направлений нанофлюидики на сегодняшний день являются устройства логики, такие как нанофлюидные диоды и биполярные транзисторы, которые используются для направленного переноса ионов [4–6]. Как диоды в электронных схемах ограничивают поток электрического тока, нанофлюидные диоды ограничивают ионный поток в одном направлении. Нанофлюидный диод - канал с радиусом несколько нанометров. Внутренняя поверхность канала положительно заряжена. Ограничение протекания ионов определенного знака происходит, когда заряды на поверхности имеют тот же самый знак. Также замечено, что, когда половина канала покрыта зарядами противоположного знака или электронейтральна, ограничение будет только увеличиваться.



Рис. 2. Схема нанофлюидного диода с прямым (слева) и обратным (справа) током.



Рис. 3. Схема ионного биполярного транзистора.

Когда стенка канала покрыта положительными зарядами, отрицательные ионы

в электролите привлекаются и накапливаются в пределах канала. В этом случае количество положительных зарядов, проходящих через канал уменьшается, приводя к уменьшению ионного тока (см. рис. 2).

Ионные биполярные транзисторы могут быть сделаны из двух конических каналов размером порядка нескольких нанометров. Вводя противоположные поверхностные заряды в каждом канале, получается устройство, которое в состоянии управлять ионным током как ионный диод. Ионный биполярный транзистор построен из двух ионных диодов, таким образом формируя PNP соединение (с чередующимийся электронной (N) и дырочной (P) проводимостью) вдоль внутренней поверхности канала (см. рис. 3) Поверхностный заряд на стенки канала наносится химическими методами, и регулируется изменением концентрации электролита или значения pH.

Основная проблема нано- и микрофлюидики состоит в том, что в микро и нано каналах жидкость ведёт себя как очень вязкая субстанция с гигантским сопротивлением движению, поэтому для её движения необходимо приложить давление более 10<sup>7</sup> Па. Перспективным способом решения этой проблемы является использование электроосмоса имеющего ряд преимуществ: малая гидродинамическая дисперсия, отсутствие подвижных частей в установке, детектирование электрических полей, преобразование и хранение энергии, легкое интегрирование с микроэлектроникой.

Также существует проблема смешивания жидкостей в микро и наноканалах, так как сейчас для полного смешивания двух жидкостей иногда требуется канал до двух метров длиной, что увеличивает размеры установок и требует большого давления. Для решения этой проблемы предлагается использовать различные структурированные поверхности создающие стационарные вихри в канале. Для улучшения технологии производства различных каналов необходимо понимать механизмы возникновения электросмоса в тонких каналах и механизмы управления течениями, что и является целью данной работы.

Особенный интерес представляет исследование электроосмоса на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях, состоящих из чередующихся твердых и газовых участков. Для таких систем предсказано увеличение скорости потока жидкости в сотни раз.

В данной работе рассмотрены электроосмотические течения жидкости в тонкой пленке с гидрофобной газовой границей с учетом латеральной подвижности поверхностного заряда на ней и различной длиной скольжения. Приведены расчеты с помощью теории Дебая-Хюккеля. Предложены новые граничные условия, учитывающие влияние подвижности заряда на газовой границе на электроосмотическое течение жидкости в пленках и каналах микронного размера. Основная задача работы - про-

6

верка этих условий. Для этого была создана компьютерная модель с использованием метода диссипативной динамики частиц (DPD) и пакета программ Espresso [7].

# 2. Обзор литературы

# 2.1. Экспериментальные и теоретические исследования электроосмоса

В этой главе будут рассмотрены основные результаты в области электроосмоса, микрофлюидики и адсорбции заряда за последние годы, их теоретические обоснования и экспериментальные подтверждения.

#### 2.1.1. Классический электроосмос

Электроосмос – движение жидкости под действием внешнего электрического поля. В растворе электролита часть ионов, наиболее прочно связанных с заряженной подложкой, образует адсорбционный слой (слой Гельмгольца) толщиной d. Другая часть ионов находится в диффузном слое  $[d; \lambda_D]$ , где ионы могут достаточно свободно перемещаться. Совокупность этих слоев принято называть двойным электрическим слоем (ДЭС), схематично изображенным на рисунке 4. Под действием внешнего электрического поля избыточные ионы в ДЭС приходят в движение, увлекая за собой весь объем.



Рис. 4. Диффузионный слой вблизи заряженной поверхности.

Этот классический предмет коллоидной физики [8] в настоящее время развивает-

ся в микро - и нанофлюидике [9, 10], которые поднимают фундаментальный вопрос: как создать течение и смешать потоки жидкости в каналах шириной несколько микрометров, где движение подавлено вязкостью. До недавнего времени, рассматривая электроосмос, поверхностный заряд предполагался неподвижный, а гидродинамические граничные условия - без проскальзывания [11], профиль скорости такой системы описывается известным уравнением Смолуховского [12], дающим плоский профиль вдали от стенки ( $z \gg \lambda_d$ ) при приложенном к системе электрического поля  $\vec{E}_0$ :

$$\vec{U}_{Smol} = -\frac{\varepsilon \vec{E}_0}{4\pi\eta} \zeta \tag{2.1}$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $\eta$  – вязкость системы,  $\zeta$  - дзета-потенциал (падение потенциала вблизи стенки), связанный с постоянной плотностью заряда поверхности q соотношением:  $\zeta = q \lambda_D / \varepsilon$ .

 $\zeta$ -потенциал традиционно определяется как электрический потенциал на поверхности сдвигового слоя  $z_s$ , где скорость жидкости обращается в нуль. Это определение  $\zeta$ -потенциала, однако, опирается на предположение о граничном условии с прилипанием на твердой поверхности, что не всегда верно.

## 2.1.2. Электроосмос на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях

Для точного описания течений на гидрофобных и гомогенных поверхностях необходимо учитывать гидродинамическое скольжение на границе фаз, характеризующееся длиной скольжения *b* – расстояние вне жидкости, на котором профиль скорости потока экстраполируется до нуля [13]. Для электроосмоса на гидрофобной поверхности была получена формула описывающая скорость электроосмотического потока [14, 15]

$$U_{slip} = U_{Smol} \left( 1 + \frac{b}{\lambda_D} \right). \tag{2.2}$$

показывающая, что при увеличении длины скольжения можно ожидать увеличения скорости потока. Так как  $\lambda_D$  как правило составляет  $1 - 10^3$  нанометра, а длина скольжения может достигать  $10^2$  нанометров [16–19], то для гидрофобной поверхности скорость потока должна увеличиваться в несколько раз. Это было подтверждено в недавнем эксперименте [20].

Кроме гидрофобных поверхностей, особый интерес представляют супергидрофобные поверхности с неравномерно распределенным зарядом, например, на рис. 5 представлена такая поверхность с периодическим рельефом. За счет чередования гидрофобных твердых участков с длиной скольжения b и зарядом q<sub>1</sub>, и газовых участков с длиной проскальзывания стремящейся к бесконечности и зарядом  $q_2$  достигается некая эффективная длина скольжения  $\mathbf{b}_{eff}$  ( $\mathbf{b}_{eff} > b$ ), которая может достигать нескольких микрон [21–23]. Газовая область может быть заряжена из-за специфических ионных взаимодействий, которые приводят к адсорбции зарядов одного знака на границе раздела фаз (см. пункт 2.1.3.). Используя  $\mathbf{b}_{eff}$ , можно записать уравнение для профиля скорости [24] в следующем виде:

$$\mathbf{U}_{\text{super}} = U_{Smol} \left( \mathbf{I} + \frac{\mathbf{b}_{\text{eff}}}{b} \frac{q_2}{q_1} + \frac{\mathbf{b}_{\text{eff}}}{\lambda_D} \frac{q_2}{q_1} - \frac{\mathbf{b}_{\text{eff}}}{b} \right).$$
(2.3)

где I – единичный тензор.



Рис. 5. Электроосмос на супергидрофобной структурированной поверхности с твердыми и газовыми участками.

При отсутствии заряда на границе жидкость-газ профиль потока не изменяется [24–27] или уменьшается [28] относительно потока в гомогенном канале с нулевым проскальзыванием на границе. Но поток так же может ускоряться, если области проскальзывания заряжены [29].

#### 2.1.3. Причины адсорбции ионов на границе жидкость-газ

В последние годы было много теоретических и экспериментальных подтверждений адсорбции зарядов на фазовой границе жидкость-газ, например, ионы  $H^+$  и  $OH^-$  [30–32] или большие поляризуемые ионы, такие как йод. Это было экспериментально обнаружено при исследовании пузырьков в дистиллированной воде. На границе газ-жидкость был обнаружен  $\zeta$ -потенциал, показывающий наличие адсорбированных ионов на границе, хотя газ, как и вода, используемые в эксперименте изначально не были ионизированы. Поверхность пузырей имела отрицательный заряд показывающий наличие избытка ионов  $OH^-$ , около которых скапливались положительные ионы  $H^+$ , таким образом создавая двойной электрический слой. Большинство теоретических исследований объяснили адсорбцию  $OH^-$  на поверхности раздела фаз разностью энергий гидратации между  $H^+$  (-1127 кДж/моль) и  $OH^-$ (-489 кДж/моль) или специфической ориентацией диполей воды у поверхности раздела фаз: диполи водородных атомов направлены в сторону водной фазы, а диполи атомов кислорода направлены к газовой фазе, что вызывает притяжение анионов к поверхности раздела [12, 16, 30, 33].

Такаћаѕћі в статье [31] исследовал пузыри в водных растворах NaCl и  $MgCl_2$ . Согласно предположению о разности энергий гидратации анионы  $Cl^-$  (-317 кДж/моль) должны сильнее притягиваться и дольше оставаться на границе фаз, чем катионы  $Na^+$  (-406 кДж/моль) и тем более  $Mg_2^+$  (-1904 кДж/моль). Ожидалось, что  $\zeta$ -потенциал будет увеличиваться с увеличением разности энергии гидратации (между  $Mg_2^+$  и  $Cl^-$  она больше, нежели между  $H^+$  и  $OH^-$ ), а он, наоборот, уменьшился. Что показывает отсутствие влияния энергий гидратации на адсорбцию ионов.



Рис. 6. Распределение ионов около границы жидкость-газ в водном растворе NaCl. Ионы электролита притягиваются к поверхности раздела фаз и создают двойной электрический слой. Рисунок из статьи Takahashi и др. 2005 г. [31].

Было исследовано влияние pH на адсорбцию ионов добавлением к дистиллированной воде NaOH и HCl при комнатной температуре. Результаты показали, что есть зависимость между pH фактором и  $\zeta$ -потенциалом: при pH > 4,5  $\zeta$ -потенциал – отрицательная величина, увеличивающаяся при увеличении pH, доходя до плато в -110 mV при pH = 10; в кислой среде, при pH < 4,5  $\zeta$ -потенциал положительный и увеличивается при уменьшении pH. Строгая связь между pH и  $\zeta$ -потенциалом показала, что наибольший вклад в заряд поверхности жидкость-газ вносят именно ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , а другие дополнительные ионы, такие как  $Na^+$  и  $Cl^-$ , не оказывают существенного эффекта, помимо их влияния на процесс в качестве противоионов.

Рисунок 6 иллюстрирует распределение ионов в и около газово-водной поверхности раздела в водном растворе NaCl.  $\zeta$ -потенциал – электрический потенциал в плоскости скольжения. Поскольку сила притяжения зависит от валентности противоионов, то ионы с валентностью +2 или выше будут привлекаться к поверхности раздела сильнее, чем ионы с валентностью +1 из-за статического электричества, что приведёт к снижению  $\zeta$ -потенциала из-за повышенной концентрации противоионов в плоскости скольжения.

Последние компьютерные эксперименты также подтвердили важную роль специфического поведения ионов у границы газ-жидкость для адсорбции ионов различного размера и возникновения ζ-потенциала у поверхности [34,35].

Ионы, адсорбированные на границе жидкость – газ, латерально подвижны. Поэтому основное различие между электроосмосом на границе жидкость-газ и электроосмосом в классической формулировке Смолуховского, появляющимся на твердой поверхности, заключается в том, что заряд диффузной части двойного электрического слоя противоположен по знаку заряду поверхности газ-жидкость, и электрические силы (созданные внешним электрическим полем  $\vec{E_0}$ ) на единицу поверхности и единичный объем ДЭС направлены в противоположные стороны. Это может привести к существенному уменьшению электроосмотического проскальзывания электролита около границы жидкость-газ.

Цель нашего исследования – обобщить уравнение Смолуховского для случая с подвижными зарядами на поверхности жидкость-газ с учетом граничных условий с длиной скольжения *b*, а также проверить теоретические уравнения для микро- и наноканалов в компьютерном эксперименте с использованием современных методов компьютерного моделирования.

## 2.2. Электростатика: теоретические представления

В этом разделе будет приведен обзор фундаментальных принципов, связанных с электростатическими взаимодействиями. Рассмотрение будет ограничено только статическими свойствами систем в термодинамическом равновесии. Все теоретические модели будут представлены в рамках теории среднего поля Пуассона-Больцмана. При этом предполагаем, что размеры ионов достаточно малы, а взаимодействия между ними таковы, что можно пренебречь ион-ионными корреляциями, несмотря на их важность для некоторых явлений [36]. Также будут представлены подходы с привлечением современных методов компьютерного моделирования, численных расчетов и новых теоретических моделей систем на мезоскопических масштабах, то есть, рассматриваемые масштабы системы настолько малы, что поверхностными эффектами нельзя пренебрегать, но все же достаточно велики, чтобы не вдаваться в детальную атомную структуру веществ.

#### 2.2.1. Уравнение Пуассона-Больцмана

Электростатические взаимодействия оказывают существенное влияние на поведение исследуемых систем. Часто достаточно описать структуру ионных облаков лишь в терминах теорий среднего поля. Наиболее распространенной из них является теория Пуассона-Больцмана(ПБ). Многочисленными работами теоретиков доказана ее применимость для широкого спектра систем [37,38].

Данная теория основывается на следующих допущениях [37]:

- 1. Используется приближение среднего поля для ионной плотности.
- 2. Рассматриваются только кулоновские взаимодействия между частицами.
- 3. Заряды рассматриваются как точечные, при этом в данной теории не учитываются эффекты их конечного размера и короткодействующие неэлектростатические взаимодействия.
- Водный раствор моделируется сплошной средой с диэлектрической проницаемостью ε. Для воды ε ≈ 80.
- 5. Электростатический потенциал  $\psi(\vec{r})$ , который «чувствует» каждый ион есть непрерывная функция координат. То же самое относится к плотности заряда  $\rho(\vec{r})$ .

Уравнение Пуассона-Больцмана связывает плотность заряда  $\rho$  в данной точке с потенциалом  $\psi(\vec{r})$  [39]:

$$\Delta \psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \rho(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{i} z_i ec_i(\vec{r}), \qquad (2.4)$$

где  $c_i(\vec{r})$  – концентрация ионов *i*-го типа в точке  $\vec{r}$ ;  $z_i$  – заряд иона в элементарных единицах;  $\Delta$  – оператор Лапласа. В данной работе выбрана гауссова система единиц(СГС). В случае термодинамического равновесия концентрации ионов подчиняются распределению Больцмана:

$$c_i(\vec{r}) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e\psi}{k_B T}\right),\tag{2.5}$$

где  $c_i^0$  - концентрация ионов *i*-го типа в объёме раствора, где потенциал  $\psi = 0$ . Концентрация ионов в объёме раствора задается электрохимическим потенциалом  $\mu(\vec{r})$ резервуара, с которым контактирует исследуемая система, т.е. система открытая, и в ней фиксирован электрохимический потенциал, а не число частиц:

$$\mu(\vec{r}) = ze\psi(\vec{r}) + k_B T \ln\left(\frac{c_i(\vec{r})}{c_i^0}\right) = constant, \qquad (2.6)$$

Также предполагаем, что раствор в объёме (где  $\psi = 0$ ) электронейтрален:

$$\sum_{i} z_i ec_i(\vec{r}) = 0, \qquad (2.7)$$

Таким образом, мы получили связь между концентрациями в уравнении (2.4) и потенциалом. Это позволяет замкнуть систему уравнений и получить уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\Delta\psi(\vec{r}) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{i} c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right)$$
(2.8)

Уравнение ПБ (3.14) может быть решено только после задания граничных условий (ГУ): дополнительных уравнений и ограничений, накладываемых на систему с привлечением физических предположений. С математической точки зрения ГУ обеспечивают корректность задачи и единственность решения уравнения 2.4.

Чаще всего рассматривают два типа граничных условий: постоянства плотности заряда поверхности и постоянства потенциала поверхности(см. ур. 2.9). Далее будем их называть ГУ постоянства заряда и постоянства потенциала соответственно.

постоянный заряд:

постоянный потенциал :

$$\partial_{\vec{n}}\psi(\vec{r})|_{\vec{r}=\mathcal{S}} = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma(\mathcal{S}) \qquad \qquad \psi(\vec{r})|_{\vec{r}=\mathcal{S}} = \psi_s(\mathcal{S}), \qquad (2.9)$$

где S обозначает множество координат поверхности;  $\sigma$  - поверхностная плотность заряда;  $\psi_s$  - фиксированный на поверхности потенциал;  $\vec{n}$  - вектор нормали к поверхности. ГУ играют ключевую роль при решении задачи.

#### 2.2.2. Безразмерные переменные

Ограничимся рассмотрением простой ситуации, когда в растворе присутствует только два типа ионов с зарядами z, Z и концентрациями  $c(\vec{r}), C(\vec{r})$ . Введем безразмерный потенциал  $\varphi$ :

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{ze\varphi(\vec{r})}{k_B T},\tag{2.10}$$



Рис. 7. Длина Дебая как характерный размер ионной атмосферы вокруг заряженных поверхностей.

В результате сложное уравнение ПБ (3.14) перепишется в следующем виде:

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -\kappa^2 \left( e^{-\varphi(\vec{r})} + e^{-\tilde{Z}\varphi(\vec{r})} \right), \qquad (2.11)$$

где  $\tilde{Z} = Z/z$  - валентное отношение электролита;  $\kappa^2 = 4\pi \ell_B c_0$ ;  $\kappa = 1/\lambda_D$  - обратная длина Дебая. Она характеризует дальнодействие электростатического взаимодействия в растворе электролита.  $\lambda_D$  – это характерный размер диффузной части двойного слоя [40]. Следует отметить, что для физиологических концентраций соли  $\lambda = 1 - 2$  нм, что гораздо больше атомных размеров. Длина Бьеррума  $\ell_B = \frac{z^2 e^2}{\varepsilon k_B T}$ характеризует расстояние, на котором электростатическая энергия взаимодействия двух точечных зарядов равна термической энергии  $k_B T$ . Для воды  $\varepsilon \approx 80$  и  $\ell_b \approx 7$  Å при температуре T = 300 K [37].

## 2.2.3. Уравнение Дебая-Хюккеля

Уравнение Пуассона-Больцмана является нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка. Поэтому оно может быть решено аналитически лишь для небольшого числа простых систем. Хорошим приближением в случае малых зарядов, концентраций и потенциалов является приближение Дебая-Хюккеля. Оно состоит в том, что распределение Больцмана для концентраций ионов (2.5) может быть аппроксимировано линейными функциями потенциала:

$$c(\vec{r}) = c^0 e^{-\varphi(\vec{r})} \approx c^0 (1 - \varphi(\vec{r}))$$

$$C(\vec{r}) = C^0 e^{-\tilde{Z}\varphi(\vec{r})} \approx C^0 (1 - \tilde{Z}\varphi(\vec{r}))$$
(2.12)

Теперь уравнение Пуассона (2.4) с новыми формулами и есть уравнение Дебая-Хюккеля:

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = \kappa^2 (1 - \tilde{Z})\varphi(\vec{r}) \tag{2.13}$$

## 2.3. Компьютерные методы и численные расчеты

#### 2.3.1. Компьютерное моделирование

Методы компьютерного моделирования, широко используемые в последнее время, являются весьма полезным инструментом в научном исследовании. В принципе, есть возможность моделировать любую систему, исходя из первых принципов (*abinitio*), но существуют объекты, которые могут содержать более миллиарда атомов и ионов. Кроме того, моделирование с учетом всех атомов может быть проведено только для очень коротких времен порядка наносекунд, тогда как процессы установления потока занимают времени в несколько раз больше. Поэтому даже при современном уровне техники невозможно обойтись без некоторых упрощений.

Проблема может быть преодолена с использованием так называемых огрубленных моделей («Coarse-graining»). Это методы моделирования на мезоскопических масштабах, то есть от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Для их реализации создаются системы с меньшим числом степеней свободы, основная задача которых – сохранить важные элементы динамики биомолекул или коллоидов при их взаимодействия с жидкостью: трение, флуктуации, гидродинамику. При этом группа атомов представляется единым объектом. В таком случае значительно уменьшается число параметров и представлены только те из них, которые играют существенную роль. Данные модели уже разработаны для ПАВ, липидов, белков и молекул ДНК [41]. Лучших результатов можно достичь подбором термодинамических и структурных параметров огрубленных моделей так, чтобы правильно описывались свойства по сравнению с полной атомистической.

Классический метод молекулярной динамики исходит из сопоставления реальному молекулярному объекту математического образа системы взаимодействующих материальных точек, движение которых описывается классическими уравнениями Ньютона:

$$m\ddot{\vec{r}_i} = \sum_j \vec{F_{ij}} \tag{2.14}$$

Для достаточно малых объектов, таких как белки, инерционным членом  $m\vec{r_i}$  можно пренебречь, так как его отношение к силе трения частицы о растворитель составляет 10<sup>-12</sup>. Данный подход реализован в методе Броуновской динамики, где на частицу также действует случайная сила с нулевым математическим ожиданием и сила трения. Однако из-за сделанных приближений этим методом нельзя моделировать гидродинамические свойства объектов. Этот же метод, но с учетом инерционного члена называется Ланжевеновской динамикой [42]. Броуновская динамика широко используется для моделирования биологических систем.

Более корректно можно описать течения и потоки в мезоскопических системах с помощью решеточного уравнения Больцмана (РУБ). Метод основан на решении кинетического уравнения Больцмана с помощью дискретизации по времени и фазовому пространству (координаты и скорости) для систем с растворителем. При статистическом усреднении функции распределения метод описывает макроскопическое поведение жидкости [43]. Кроме того, РУБ используется для моделирования фазовых переходов. Авторами [44] показано, что этот метод воспроизводит наблюдаемое в эксперименте осаждение полимера на подложку плохим растворителем. При этом образуется полимерная мембрана, морфология которой (количество пор и их размер) может варьироваться в зависимости от параметров взаимодействия полимера и растворителя.

В методах молекулярной динамики с явно заданными частицами, помимо указанных, действуют ещё дополнительные силы, зависящие от конкретной постановки задачи. Чаще всего используют потенциал Леннарда-Джонса (LJ) и различные варианты электростатических взаимодействий: кулоновский потенциал, экранированный кулоновский (потенциал Юкавы) [7]. Кроме того, чтобы избавиться от граничных эффектов часто используют периодические граничные условия. Эффективность и скорость расчета зависит от правильности выбора радиуса взаимодействий  $r_c$  [45], то есть радиуса сферы, в пределах которой рассчитываются силы между частицами. Прямое моделирование дальнодействующих сил, таких как электростатическая, делает вычисления слишком ресурсоёмкими, а использование малого радиуса сопряжено с большими погрешностями.

Существует два основных семейства методов учёта электростатического взаимодействия. К первому относится методы аналитического выражения для суммы всех кулоновских взаимодействий [46]. При этом кулоновский потенциал представляется как:

$$\sim \exp(-\beta r)/r$$
 (2.15)

В таком случае ряд по взаимодействиям со всеми частицами оказывается сходящимся. Необходимо ещё рассмотреть предел  $\beta \to 0$ , чтобы получить правильный результат.

Ко второму типу относятся методы, основанные на суммировании Эвальда. Близ-



Рис. 8. Периодические граничные условия. Стрелкой показано смещение частицы из одной ячейки в соседнюю. Окружность показывает частицы, находящиеся в радиусе взаимодействия.

кодействующие взаимодействия можно легко рассчитать в прямом пространстве, если в сумму включить лишь частицы в ближайшем окружении к данной. Дальнодействующие взаимодействия можно легко рассчитать в обратном пространстве (пространство волновых векторов) оставив лишь малое число членов ряда. Функцию можно перевести из прямого пространства в обратное с помощью преобразования Фурье. Идея методов суммирования Эвальда состоит в разбиении кулоновского потенциала на сумму двух составляющих:

$$1/r = \frac{f(r)}{r} + \frac{1 - f(r)}{r},$$
(2.16)

где функция f(r) - стремится к нулю при больших r. Первое слагаемое оказывается короткодействующим, а второе дальнодействующим. Подбором функции f(r) можно варьировать относительные вклады прямого и обратного пространства при суммировании. В некоторых программных пакетах эта доля подбирается так, чтобы достичь наилучшей скорости расчета [46].

#### 2.3.2. Метод диссипативной динамики частиц (DPD)

Так как рассматриваемая модель имеет характерные размеры в несколько микрометров или менее, то оптимальным является использование мезоскопических методов моделирования. Самый современный из них - диссипативная динамика частиц [47–51]. Его разработали Хогербруггер и Коелман [48, 49] для малодисперсных частиц, а позже он был расширен на молекулярные системы Гроотом и Ворреном [50, 51]. Преимущество DPD перед другими методами заключается в том, что количество частиц, необходимое для реализации системы, мало, а расчет гидродинамических взаимодействий не содержит ресурсоемких расчетов. Также временной шаг задаваемый для интегрирования уравнений движения в несколько раз больше, чем в методах молекулярной или броуновской динамики, что возможно из-за устранения стерических эффектов и замены их на медленно меняющиеся в пространстве силы. Благодаря этому мы имеем возможность моделировать крупномасштабные системы с большим количеством, порядка сотен тысяч частиц, которые невозможно получить используя классические методы молекулярной динамики из-за огромного количества вычислений.

Так же как и в молекулярной динамике эволюция *i*-ой частицы в методе DPD описывается системой уравнения движения Ньютона:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{f}_i \tag{2.17}$$

Масса всех частиц принимается за единицу, поэтому сила, действующая на частицу, равна ее ускорению. За единицу времени принимается величина равная  $\sigma \sqrt{1/k_B T}$ ,  $k_B$ -постоянная Больцмана, T-температура,  $\vec{f_i}$ -равнодействующая сила, состоящая из трех попарно аддитивных слагаемых:

$$\vec{f}_i = \sum_{i \neq j} \vec{F}_{ij} + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R$$
(2.18)

где  $F_{ij}$ -консервативная,  $F_{ij}^{R}$ -случайная и  $F_{ij}^{D}$ -диссипативная сила. Суммирование ведется по всем частицам находящимся в объеме, ограниченном радиусом обрезки  $r_c$ .

Консервативная сила по Воррену задается следующей системой уравнений и определяет химическую природу частиц:

$$F_{ij} = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij}/r_c)\hat{r}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \ge r_c, \end{cases}$$
(2.19)

где  $a_{ij}$ -амплитуда максимального отталкивания силовых центров i и j,  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ ,  $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|, \ \hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/|r_{ij}|.$ 

Стоит отметить, что в методе DPD частицы могут находиться в одной и той же точке пространства, поскольку диссипативные силы определены как линейные функции расстояния между рассматриваемыми центрами частиц. То есть, в этом методе не учитывается исключенный объем. Диссипативные силы следующим образом:

$$\vec{F}_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij})(\hat{r}_{ij}\vec{v}_{ij})\hat{r}_{ij}$$
(2.20)

Случайная сила характеризует уровень теплового шума в системе и взаимодействие частиц тепловым резервуаром

$$\vec{F}_{ij}^R = \varsigma \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \hat{r}_{ij} \tag{2.21}$$

Здесь  $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$  – относительная скорость между частицами, описывает гидродинамическое трение *i* и *j* частицы,  $\gamma$  – коэффициент трения,  $\varsigma$  – сила шума,  $\omega^D$  и  $\omega^R$  – весовые функции, исчезающие на растояниях  $r \geq r_c$ .  $\theta_{ij}$  – случайная величина,задающая Гауссов шум, ее среднее значение равно нулю, а дисперсия –  $\gamma K_B T / \tau$ ( $\tau$  – время корреляции), причем  $\theta_{ij} = \theta_{ji}$ .

Эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, то есть обеспечивает сохранение полного импульса и момента импульса системы. В первый и последующий момент времени мы можем задать её следующими уравнениями:

$$\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0 \tag{2.22}$$

$$\langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t')\rangle = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t - t')$$
(2.23)

По флуктуационно-диссипативной теореме [53] в системе должны быть соблюдены соотношения:

$$\sigma^2 = 2k_B T \gamma \tag{2.24}$$

$$[\omega^R(r)]^2 = \omega^D(r) \tag{2.25}$$

В работе [50] показано, что одна из двух весовых функций может быть выбрана произвольно и этот выбор определяет вторую весовую функцию. Весовые функции определяют величину силы между частицами. Для простоты весовая функция обычно задается в следующей форме:

$$\omega^{D}(r) = \begin{cases} (r_{c} - r_{ij})^{2}, & r_{ij} < r_{c} \\ 0, & r_{ij} \ge r_{c}, \end{cases}$$
(2.26)

Интегрирование уравнений (1) и (2) осуществляется с помощью модифицированного метода скоростей Верле [54]. В нем для вычисления силы взаимодействия используется половинная сила вычисленная на предыдущем шаге. Используемый метод позволяет уменьшить ошибку интегрирования.

#### 2.3.3. Meтoд Tunable-slip

Для реализации конечной длины скольжения в компьютерном моделировании на границе жидкость-твердое тело в 2008 году был предложен метод «Tunable-slip» описанный в [55]. В таком подходе поверхности заменяются твердыми плоскостями, а неизвестные атомистические силы эффективной силой трения между частицами жидкости и стенками. Это приводит к потере кинетической энергии частицы и как следствие к уменьшению ее скорости вблизи границы. Для DPD сила трения на *i* частицу может быть задана следующим образом:

$$F_i^{TS} = F_i^D + F_i^R. (2.27)$$

Диссипативная составляющая

$$F_i^D = -\gamma \omega \left( z_i / z_c \right) \left( v_i - v_{wall} \right)$$
(2.28)

включает в себя разность скоростей частицы и стенки  $(v_i - v_{wall})$ , и локальную вязкость вблизи стенки  $\gamma \omega \ (z_i/z_c)$ , где  $z_i$  – растояние частицы от стенки,  $z_c$  – радиус обрезки,  $\omega$  – функция веса,  $\gamma$  - коэффициент, задаваемый при моделировании, позволяющий подобрать нужную силу трения и соответственно длину скольжения b.

Для сохранения температуры системы и правильного равновесного распределения случайная сила задается в соответствии с флуктуационно-диссипативной теоремой [53] следующим образом:

$$F_i^R = \sqrt{2\gamma \ k_B T \ \omega \ (z_i/z_c)} \chi \tag{2.29}$$

где <br/>  $k_B$  – константа Больцмана, <br/>а $\chi$  – случайная переменная с Гауссовским распределением.

# 3. Теория

## 3.1. Модель

Основное отличие электроосмоса на границе жидкость-газ от электроосмоса в классической постановке Смолуховского, возникающего вблизи твердой заряженной стенки, состоит в том, что на свободную поверхность жидкости, содержащую адсорбированные ионы, действует сила со стороны внешнего электрического поля  $E_0$ . Поскольку заряд диффузной части двойного электрического слоя противоположен по знаку заряду поверхности, силы, действующие на единицу поверхности и единицу объёма двойного электрического слоя со стороны электрического поля, направлены в противоположные стороны. Это может приводить к значительному уменьшению скорости электроосмотического скольжения жидкости вблизи границы с газом.

Для более простого и общего описания электроосмоса на границе газ-жидкость была создана простая модель, включающая все важные физические аспекты процесса. Эта модель представляет из себя электролит, находящийся между твердой заряженной плоскостью с неподвижным зарядом и газом, на поверхность которого адсорбируются ионы из раствора и образуют подвижный двойной электрический слой.



Рис. 9. Схематичное изображение системы, используемой для моделирования, описывающей физические аспекты процесса электроосмоса на границе жидкость-газ.

На твердой границе трение велико и проскальзывание отсутствует, на газовой же нам интересны несколько вариаций: с конечным и бесконечным проскальзыванием, а также с подвижными и неподвижными адсорбированными ионами. Геометрия системы представлена на рис. 9. Заряд поверхностей считается постоянным.

## 3.2. Континуальная теория

В предположении, что электрический потенциал поверхности раздела жидкостьгаз формируется очень тонким слоем адсорбированных ионов (шириной в несколько ангстремов) [34], равномерно распределённых по этой поверхности, большое влияние на течение жидкости оказывает электрическая сила, появляющаяся на поверхности жидкости.

Граничные условия для такого случая должны описывать равенство тангенциальных сил, действующих на газ и жидкость вблизи их границы, а также равенство их скоростей на этой границе.

Тензор напряжений жидкости состоит из гидродинамического напряжения

$$\mathbf{S} = -p\mathbf{I} + \eta(\nabla \boldsymbol{u} + (\nabla \boldsymbol{u})^T)$$
(3.1)

и электродинамического напряжения Максвелла

$$\mathbf{T} = -\varepsilon E^2 \mathbf{I} + \varepsilon \mathbf{E} \tag{3.2}$$

где  $\eta$  - вязкость жидкости.

Учитывая, что в газе электродинамическое напряжение отсутствует, получим равенство напряжений на границе жидкость-газ:

$$\hat{\boldsymbol{n}} \cdot (\mathbf{S} + \mathbf{T}) = \hat{\boldsymbol{n}} \cdot \mathbf{S}_g, \tag{3.3}$$

где  $\hat{n} = (0, 0, -1)$ , и, избавляясь от тензоров, получаем

$$-\eta \frac{\partial u}{\partial z} + q_H E_t = -\eta_g \frac{\partial u_g}{\partial z}.$$
(3.4)

где  $E_t$  - сила электрического поля вдоль поверхности.

Также и скорости газа и жидкости на фазовой границе должны быть одинаковыми:

$$u(H) = u_g(H). \tag{3.5}$$

Скорость газа линейно спадает от границы с жидкостью до границы с твердой подложкой, где скорость равна нулю (течения Куэтта)

$$u_g(z) = -u(H)z/\delta + u(H)(1 + H/\delta),$$
 (3.6)

И

$$\partial_z u_q = -u(H)/\delta. \tag{3.7}$$

Поэтому, из (3.4) следует

$$-(\partial_z u)(H) + q_H E_t / \eta = \eta_g u(H) / (\eta \delta), \qquad (3.8)$$

или

$$-(\partial_z u)(H) + q_H E_t / \eta = u(H)/b, \qquad (3.9)$$

где  $b = \eta_g/(\eta \delta)$  – длина скольжения.

Отсюда получаем граничное условие для скорость на границе жидкость-газ

$$u(H) = b(-\partial_z u + q_H E_t/\eta), \qquad (3.10)$$

Проверка этого нового граничного условия путем компьютерного моделирования, имеющего фундаментальное значение для науки, являлась главной целью работы.

Для обыкновенного потока жидкости, такой как вода, в микроканале число Рейнольдса является маленьким  $Re \ll 1$ , т.е. поток ламинарный и гидроаэродинамика определена уравнением Стокса:

$$\eta \nabla^2 \boldsymbol{u} = -\rho_e \boldsymbol{E},\tag{3.11}$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{u} = 0. \tag{3.12}$$

Уравнение (3.12) – условие несжимаемости жидкости, которое выражает закон сохранения массы вещества.

Электрическое поле здесь – суперпозиция внешнего поля, и поля, созданного зарядом на границе фаз:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_t - \nabla \boldsymbol{\psi}. \tag{3.13}$$

Последнее определено уравнением Пуассона:

$$\varepsilon \nabla^2 \psi = -\rho_e, \tag{3.14}$$

где  $\rho_e$  – объемная плотность электрического заряда.

Решая (3.14) и (3.11) с соответствующими граничными условиями, мы находим общее выражение для скорости u по оси x в зависимости от координаты z:

$$u(z) = \frac{E_t}{\eta} \varepsilon(\psi(z) - \psi(0)) + C_1 z.$$
(3.15)

Эта формула показывает линейное соотношение между профилем скоростей и распределением электростатического потенциала  $\psi$ .

Постоянная  $C_1$  зависит от подвижности ионов на газовой границе (z = H) и считается для каждого случая граничных условий:

1. с подвижными ионами на границе жидкость-газ и длиной скольжения b:

$$C_1 = \frac{E_t \varepsilon(\psi(0) - \psi(H))}{\eta(b+H)}$$
(3.16)

2. с фиксированным зарядом на гидрофобной твердой стенке с длиной скольжения *b*:

$$C_1 = \frac{E_t \varepsilon(\psi(0) - \psi(H)) - E_t b q_H}{\eta H}$$
(3.17)

 с фиксированным зарядом на гидрофильной твердой стенке с длиной скольжения b = 0:

$$C_1 = \frac{E_t \varepsilon(\psi(0) - \psi(H))}{\eta H}$$
(3.18)

Для нахождения  $\psi(z)$  в случае слабых потенциалов можно использовать приближение Дебая-Хюккеля:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} \simeq \frac{\psi}{\lambda_D^2},\tag{3.19}$$

где  $\lambda_D$  – длина Дебая, которая зависит от концентрации электролита и представляет собой характерный размер электрического двойного слоя:

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \left(4\pi \ell_B \sum_i (Z_i e)^2 n_i^{(0)}\right)^{-1/2},\tag{3.20}$$

и длина Бьеррума  $\ell_B$  – расстояние на котором электростатические взаимодействия между двумя элементарными зарядами спадают до  $k_BT$ . Решение для потенциалов имеет вид:

$$\psi = Ae^{y/\lambda_D} + Be^{-y/\lambda_D},\tag{3.21}$$

где

$$A = B - \frac{q_0}{\varepsilon \kappa}, \quad B = \frac{q_H + q_0 \exp(\kappa H)}{\varepsilon \kappa (\exp(\kappa H) - \exp(-\kappa H))}.$$
(3.22)

Решение (3.19) с граничными условиями

$$\varepsilon(\partial_z \psi)_0 = -q_0, \quad \varepsilon(\partial_z \psi)_H = q_H$$

$$(3.23)$$

дает скорость пленки в случае подвижных адсорбированных ионов:

1) с трением, характеризующимся длиной скольжения b

$$u(z) = -\frac{E_t q_0}{\eta \kappa} \left[ \sinh(\kappa z) + \frac{Q + \cosh(\kappa H)}{\sinh(\kappa H)} (1 - \cosh(\kappa z)) \right] - \frac{E_t q_0}{\eta \kappa} \frac{(1 - Q)(1 - \cosh(\kappa H))}{\sinh(\kappa H)} \frac{z}{b + H},$$
(3.24)

2) без трения  $b/H \to \infty$ 

$$u(z) = -\frac{E_t q_0}{\eta \kappa} \left[ \sinh(\kappa z) + \frac{Q + \cosh(\kappa H)}{\sinh(\kappa H)} (1 - \cosh(\kappa z)) \right], \qquad (3.25)$$



Рис. 10. Теоретические профили скорости для потока электролита в тонкой пленке с граничными условиями учитывающими подвижность заряда на границе жидкость-газ с  $b/H \to \infty$ 

где  $Q = q_H/q_0$ / Эти выражения справедливы для любых  $H/\lambda_D$ , если заряд на поверхности постоянен.

Перепишем выражение для скорости потока, выделив безразмерную функцию координаты:

$$u(z) = -\frac{E_t q_0}{\eta \kappa} V_x(z). \tag{3.26}$$

Коэффициент перед  $V_x(z)$  в данном выражении – скорость электроосмоса по теории Смолуховского, таким образом,  $V_x(z)$  – нормированный профиль скорости электроосмоса. Теоретические графики профиля скорости для различных соотношений заряда поверхностей Q и характерных отношений  $H/\lambda_D$  представлены на рисунке 10.

# 4. Компьютерное моделирование тонкой пленки

## 4.1. Модель

Компьютерное моделирование простой системы, описанной в разделе 3.1., проводили с помощью пакета Espresso [7] с применением диссипативной динамики частиц (DPD) [51] (см. разд. 2.3.2.). Среди его основных преимуществ скорость расчета и возможность работать с заряженными объектами.

Компьютерное моделирование проводили по следующей схеме:

- Инициализация системы: задание различных типов частиц, граничных условий (заряженных плоскостей), параметров системы, взаимодействий между частицами и плоскостями.
- Приведение системы к стационарному состоянию: для этого осуществляли не менее 1, 5 × 10<sup>4</sup> шагов с постепенным включением всех взаимодействий.
- 3. Набор статистики и расчет наблюдаемых величин: на данной стадии проводили сбор данных по большому числу независимых конфигураций (не менее чем 2·10<sup>4</sup>). Для этого рассчитывали наблюдаемые величины через достаточно большие промежутки времени ( Δt > 5τ<sub>penacc</sub>). Шаг по времени выбирали не более δt = 0,001τ<sub>penacc</sub>.

Исходными параметрами при задании системы являются ее физические размеры (длина  $L_x$ , ширина  $L_y$  и высота H), плотность растворителя  $\rho$ , количество ионов  $N_{ions}$ , температура T, длина Бьеррума  $\ell_B$ , вязкость  $\eta$  и коэффициент трения о поверхности  $\gamma$ . Поддержание постоянной температуры обеспечивалось при помощи термостата DPD [51]. Все параметры системы задавались в единицах Леннарда-Джонса (см. ниже), так, размеры всех частиц задавались равными  $\sigma = 1, 0$ .

Размеры системы были выбраны следующими:  $L_x = 20\sigma$ ,  $L_y = 20\sigma$ ,  $H = 16\sigma$ . Такие размеры наиболее оптимальны, т.к. достаточно велики по сравнению с радиусом действия потенциала и длиной Дебая и не требуют много времени на расчеты. Моделируемая система обладала трехмерной периодичностью для того, чтобы исключить влияние краевых эффектов (см. разд. 2.2., рис. 8). На высоте z = 0 и z = H задаются плоскости для ограничения частиц и реализации трения в системе. Количество частиц растворителя рассчитывается через объем системы V и плотность растворителя  $\rho = 3$ :

$$N_{solv} = \rho \cdot V = \rho \cdot L_x \cdot L_y \cdot (H-2) = 2 \cdot 10^4 .$$

Поправка к Н появляется из-за ограничения на положение растворителя потенциалом Леннарда-Джонса (см. далее).

Между каждым ионом и стенками, частицами растворителя и стенками, а также между анионами и катионами действует эффект исключенного объёма, выраженный отталкивающим потенциалом Леннарда-Джонсас радиусом действия  $r_c = 2^{1/6}\sigma$ , который обрезается в минимуме энергии, чтобы избежать скачка силы в точке обрезки, при этом сохраняя качественно правильное описание взаимодействия двух частиц:

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + 1 \right], & r \le r_c; \\ 0, & r > r_c, \end{cases}$$
(4.1)

где r расстояние между центрами частиц,  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы,  $\sigma$  — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. На расстоянии  $r \leq r_c$  частицы сильно отталкиваются, и не могут подойти ближе  $r_c$ , т.е. частицы являются «мягкими», но с исключенным объемом. С помощью параметра  $\epsilon$  в компьютерном моделировании можно регулировать силу взаимодействия, его значение принималось равным  $\epsilon = 1, 0k_BT$ .

Систему характеризует диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  и вязкость  $\eta$ . Диэлектрическая проницаемость среды  $\varepsilon$  варьировалась через длину Бьеррума (в единицах СГС):

$$\ell_B = \frac{e^2}{\varepsilon k_B T},\tag{4.2}$$

где e - элементарный заряд,  $k_BT$  - тепловая энергия. Вязкость же входит как параметр термостата DPD [7] и задает характерное время релаксации для системы.

Электростатическое взаимодействие между всеми ионами моделировалось кулоновским потенциалом

$$U_{\text{Coul}}(r_{ij}) = k_B T \frac{\ell_B q_i q_j}{r_{ij}},\tag{4.3}$$

где  $q_i = \pm 1$ . Во всех компьютерных экспериментах использовали  $\ell_B = 0, 1$  или 1, 0.

Электростатическое взаимодействие иона с однородно заряженной плоскостью описывалось не зависящей от расстояния силой:

$$F(x) = 2\pi \ell_B k_B T q \sigma_{\text{\tiny HOB.}},\tag{4.4}$$

где z - заряд иона в единицах  $e, \sigma_{\text{пов.}}$  - поверхностный заряд однородной плоскости в  $e \times \sigma_{LJ}^{-2}$ .

Количество анионов задается равным количеству катионов, т.е. наша система в целом электронейтральна, это необходимо для корректной реализации метода суммирований Эвальда (см. пункт 4.2.). После задания всех ионов, часть катионов из объема различными способами помещается и закрепляется на высоте z = 1 и z = 15, таким образом реализуя твердую подложку и адсорбированный заряд на границе жидкость-газ, с возможностью изменения отношения зарядов  $Q = q_H/q_0$ .



Рис. 11. Модель тонкой пленки между заряженной твердой подложкой и газовым слоем с адсорбированным зарядом на границе

Создание верхней поверхности (адсорбированных зарядов) осуществлялось двумя способами:

- Набор дискретных точечных зарядов, случайным образом распределенных в плоскости z = 15. Для реализации подвижности адсорбированных зарядов на газовой границе они имеют ограничения по движению только по оси z, а по оси x и y они могут перемещаться свободно под действием приложенных сил.
- Задание плоскости на высоте z=15,5, взаимодействие с катионами которой описывается потенциалом Леннарда-Джонса с радиусом обрезки r<sub>c</sub> = 2<sup>1/6</sup>σ:

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$
(4.5)

Это позволяет распределить частицы по границе наиболее реалистично и обеспечить лучшее взаимодействие адсорбированных анионов со всем объемом. Нижнюю твердую заряженную поверхность в компьютерном моделировании задавали набором дискретных точечных зарядов случайным образом распределенных в плоскости z = 1 и зафиксированных во всех трех направлениях.

В работе было очень важно реализовать конечную длину скольжения b с возможностью её точной регулировки, поэтому использовался метод «tunable-slip», описанный в пункте 2.3.3.

## 4.2. Дальнодействующие силы

В работе использовали метод P3M расчета кулоновских взаимодействий [56, 57]. В данном методе кулоновский потенциал 1/r представлялся как сумма двух потенциалов:

$$1/r = U_{long-range} + U_{short-range} \tag{4.6}$$

Суммирование быстро убывающих взаимодействий всех частиц с данной частицей производилось в прямом пространстве, тогда как суммирование медленно убывающих – в обратном пространстве волновых векторов. В литературе эта процедура известна, как трехмерное суммирование Эвальда. Следует учитывать, что метод РЗМ годится лишь для потенциалов типа 1/r. Чтобы моделировать заряженные плоскости нужно применять дополнительные приёмы, о которых скажем позже.

Кроме того, суммирование Эвальда работает лишь, если система периодична в трех направлениях. Однако, все рассматриваемые в работе системы обладают двумерной периодичностью. Коррекцию метода РЗМ для двумерных систем осуществляли с помощью метода ELC (Electrostatic Layer Correction) [58, 59].

## 4.3. Расчёт наблюдаемых величин

Из небольшого количества входных и выходных данных из компьютерного эксперимента необходимо вычислить все параметры системы в привычной нам размерности. А так как все величины в компьютерном моделировании являются относительными, то для их сравнения с теоретическими или экспериментальными результатами необходимо преобразовать их или установить некое соответствие между ними и используемыми нами при теоретическом вычислении.

#### 4.3.1. Длина Дебая

Выходными данными из компьютерного эксперимента были координаты всех частиц: растворителя и ионов, и средней скорости течения потока в слое  $z + \Delta z$ ,

где  $\Delta z = H/80$  - разбиваем нашу систему на 80 слоев. Из координат усреднением по всем шагам моделирования строилась гистограмма и получались распределения концентраций ионов и растворителя. Из усреднения скорости в каждом из интервалов разбиения получали профиль скорости потока жидкости. Для нормировки скорости потока (см раздел 3.1., формула 3.26) и сравнения с теорией необходимо знать вязкость системы  $\eta$  и длину Дебая  $\lambda_D = \kappa^{-1}$ . Длину Дебая  $\lambda_D$  рассчитывали из концентрационных зависимостей, используя формулу:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{1}{4\pi\ell_B c_0}} \tag{4.7}$$

где  $\ell_B$  – длина Бьеррума, задаваемый в моделировании параметр, - расстояние, на котором энергия взаимодействия зарядов спадает до  $k_BT$ ,  $c_0$  – концентрация ионов в объеме, которая рассчитывается для каждого запуска как среднее значение концентрации в электронейтральной зоне электролита.

#### 4.3.2. Вязкость

Для определения вязкости системы в компьютерном эксперименте было реализовано течение Куэтта и течение Пуазейля.



Рис. 12. Схема модельной задачи

Течение Пуазейля – течение жидкости под действием постоянной разности давлений между двумя плоскостями. Профиль скорости такого течения параболический (часто называемый профилем Пуазейля), но так как у нас одна из границ газовая, то уравнение профиля скорости будет представлять ветвь параболы:

$$U_{Poiseuille} = \frac{p_2 - p_1}{2\eta L} x^2 - \frac{(p_2 - p_1)H}{\eta L} x + b_{solid}.$$
(4.8)

Для реализации в компьютерном эксперименте была создана система без ионов с H = 12, ко всем частицам растворителя была приложена одинаковая сила F, реализующая разность давлений. После аппроксимации полученной полупараболы (рис. 12) было получено следующее уравнение:

$$U_{Pois(exp)} = 0,1882x^2 + 3,6892x + 0, (4.9)$$

с параметром достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,9996.$ 

Отсюда было найдено, что длина проскальзывания на твердой стенке равна 0, т.е. проскальзывание, как и планировалось для твердой стенки, отсутствует, а вязкость системы  $\eta = 5$ .

## 4.3.3. Длина скольжения

Для нахождения отношения длины скольжения *b* к ширине канала *H* в зависимости от задаваемого в компьютерном эксперименте коэффициента трения  $\gamma$  была создана модель электроосмотического потока без заряда на газовой границе высотой H = 15. Так как концентрации анионов и катионов у этой границы равны, то профиль скорости вблизи неё линейный и экстраполируя его до пересечения с осью *z*, легко получить значение *b*. Например, для рисунка 13  $\gamma = 2, 7$ , длина проскальзывания b = 5 и b/H = 0, 25. Варьируя параметр  $\gamma$  была получена зависимость  $b(\gamma)$ представленная на рисунке 14



Рис. 13. Пример расчета длины скольжения на газовой границе при  $H = 15, \gamma = 2, 7.$ 

Как видно, для задания движения без проскальзывания, коэффициент  $\gamma$  должен быть задан равным 7,8, что и было реализовано для твердой стенки. Максимальная



Рис. 14. Зависимость коэффициента трения <br/>  $\gamma$ задаваемого в скрипте и реальной длины проскальзывания<br/> b

длина скольжения достигается при  $\gamma = 0,01$  и равна b = 700, т.е. b/H = 44, и по графику скоростей, видно, что проскальзывание близко к бесконечности.

#### 4.3.4. Длина Бьеррума

Чтобы смоделировать тонкий канал, т.е. в котором длины Дебая сравнимы с размером системы, необходимо использовать как можно меньшие значения длины Бьеррума (см. формулу 4.7). Так как задаваемая в компьютерном эксперименте  $\ell_B$ относительная величина, то необходимо было понять в каких диапазонах значений мы можем её менять, чтобы распределения ионов совпадали с теорией, т.е. убывали экспоненциально при удалении от стенок.

Были проведены компьютерные эксперименты для системы с подвижными зарядами на верхней границе с записью только координат всех ионов для  $\ell_B \in [0, 01; 1, 0]$ . Для различных  $\ell_B$  подбиралось количество ионов так, чтобы сохранить  $H/\lambda_D = 10$ . Заряд на нижней и верхней границе был взят одинаковым. Результаты показаны на рис. 15

Полученные данные говорят о том, что при моделировании можно пользоваться диапазоном значений  $\ell_B \in [0, 08; 1, 0]$ . Кривая для  $\ell_B = 0, 01$  показывает, что при такой короткой длине взаимодействия частицы перестают правильно взаимодействовать друг с другом и со стенками.

Для нашей системы были выбраны  $\ell_B = 0, 1$  для реализации тонкой  $(2\lambda_D \approx H)$ 



Рис. 15. Распределения анионов и катионов для  $H/\lambda_D=10$ с различными значениями  $\ell_B$ 

плёнки и 1,0 для широкой ( $\lambda_D \ll H$ ).

# 5. Результаты и обсуждение

После создания компьютерной модели, анализа и расчета всех необходимых параметров системы, был проведен ряд компьютерных экспериментов для проверки граничных условий рассмотренных в главе 3.1., теоретически предсказывающих поведение электроосмотического потока жидкости в тонкой пленке при электроосмотическом движении. Наибольшее количество данных было получено для широкой пленки с характерным размером  $H \gg \lambda_D$ , реализующей движение жидкости в пленках и каналах микронного размера. Особый интерес для изучения представляет влияние заряда на газовой границе и его подвижности на электроосмотическое движение жидкости в гидрофобных и супергидрофобных системах.

Графики концентраций ионов для тонкой (с частичным перекрытием слоев Дебая  $(2\lambda_D < H \le 6\lambda_D)$  и широкой  $(H > 6\lambda_D)$  плёнки показаны на рисунках 16 и 17 и соответствуют ожиданиям. На рисунке 16 видно, что в центре канала концентрации анионов и катионов равны, а значит профили скорости в этой области должны иметь плато, что хорошо видно на рисунке 18 и 20. На рисунке 17 мы видим, что влияние заряженных стенок в тонком канале на весь объем велико и поэтому концентрации анионов и катионов в центре канала различны, а значит в этой области также как и в слоях Дебая на объем действует нескомпенсированная сила со стороны приложенного электрического поля. Это дает нам профиль скорости показанный на рисунке 22. Для реализации широкого канала значение параметра  $\ell_B$  было выбрано 1, 0 $\sigma$ , а для узкого 0, 1 $\sigma$ , так как иначе невозможно было получить достаточно широкие слои Дебая, необходимые для перекрытия. К тому же таким образом стало возможно не менять количество зарядов в системе и, соответственно, не увеличивать время расчета.

Основной задачей работы была проверка новых граничных условий для электроосмотического течения жидкости, поэтому изначально были смоделированы три основные системы в широкой плёнке ( $H = 10\lambda_D$ ) с отношением заряда верхней поверхности к нижней Q = 2, профили скорости которых показаны на рис. 18:

1. Электролит между двумя заряженными твердыми плоскостями с нулевым проскальзыванием на границах к которому приложено электрическое поле. Этот случай, соответствующий серой кривой, описывается известным уравнением Смолуховского (см. главу 2.1.1., формулу 2.1), многократно проверенного экспериментально, поэтому из сходства теоретического профиля скорости и полученного в компьютерном эксперименте, можно утверждать, что наша програм-



Рис. 16. Концентрации и<br/>онов в широкой плёнке  $H=20\lambda_D$ . Отношение зарядов на газовой и твердой фаз<br/>еQ=1.



Рис. 17. Концентрации и<br/>онов в плёнке с частичным перекрытием слоев Дебая  $H=5\lambda_D$ . Отношение зарядов на газовой и твердой фаз<br/>еQ=1.



Рис. 18. Теоретические профили скорости электролита и профили скорости полученные из компьютерного моделирования для трех типов граничных условий на верхней границе с Q = 2 и H/λ<sub>D</sub> = 10 и отношением заряда поверхностей Q = q<sub>top</sub>/q<sub>bot</sub> = 2: (1). Серая кривая – течение Смолуховского (без проскальзывания на границах и с закрепленными зарядами на поверхности).
(2). Красная кривая – неподвижный заряд на гидрофобной границе с конечной длиной скольжения b/H = 1. (3). Синяя кривая – подвижный заряд на газовой границе с конечной длиной скольжения b/H = 1.

ма правильно реализует электростатику и гидродинамику системы и мы можем использовать её для моделирования систем, пока не реализуемых в лабораторном эксперименте.

2. Аналогично (1), но с гидрофобной верхней границей (см. главу 2.1.2.), для которой b = H. Профиль скорости такой системы изображен красным цветом. В этом случае, как и предсказывала теория [14,15] мы видим увеличение скорости на гидрофобной границе в десятки раз.

Все остальные системы приведенные в этой работе будут иметь газовую верхнюю границу с различными граничными условиями и твердую нижнюю границу с нулевой длиной скольжения, таким образом реализуя пленку.

 Электролит имеет газовую верхнюю границу с подвижными адсорбированными зарядами на ней, что теоретически описывается новыми граничными условиями сформулированными в главе 3.2. Профиль скорости этой системы на графике показан синим цветом. Мы видим что подвижные заряды на границе жидкость-газ движутся в противоположную сторону нежели заряды в диффузионном слое, увлекая за собой поток жидкости. Из совпадения результатов компьютерного моделирования с теоретическим графиком можно сделать вывод, что предложенные новые граничные условия для границы жидкость-газ с подвижными ионами и конечной длиной скольжения верны.



Рис. 19. Теоретические профили скорости электроосмоса и профили скорости полученные из компьютерного моделирования в широкой пленке  $H = 20\lambda_D$  с верхней супергидрофобной границей b = 44H. H = 15. Нижняя граница заряжена. Синяя кривая – отсутствие адсорбированного заряда на газовой фазе  $q_{top} = 0$ . Серая кривая – на газовой границе находится неподвижный адсорбированный заряд  $q_{top} = 2q_{bot}$  Красная кривая — на газовой границе находится подвижный адсорбированный заряд  $q_{top} = 2q_{bot}$ 

Для более детального изучения влияния наличия заряда на границе жидкостьгаз и его подвижности на профиль скорости электроосмоса была создана система с длиной скольжения  $b \to \infty$  на газовой границе. Полученные результаты представлены на рисунке 19. Синяя кривая, соответствующая профилю скорости с нулевым зарядом на границе газ-жидкость, показывает нам, что электролит у этой границы ведет себя как и во всем объеме. При добавлении адсорбированного заряда (красная кривая), закрепленного на этой границе мы наблюдаем увеличение скорости в десять раз. А при подвижном заряде (синяя кривая) мы вновь наблюдаем сильное уменьшение скорости.

Этот новый эффект появления обращенной скорости на границе жидкость-газ, может иметь много потенциальных приложений, например, в минилабораториях его можно использовать для создания электроосмотических вихревых потоков в микроканалах и быстрого смешивания жидкостей в них. Он может помочь решить важную проблему смешивания потоков в нано- и микрофлюидике.



Рис. 20. Теоретические профили скорости ЭО и профили скорости полученные из компьютерного моделирования для широкой пленки  $H = 20\lambda_D$  с b = 44H с различным отношением зарядов Q. Заряд на газовой границе подвижен.

На рисунках 20, 21, 22 показано влияние количества адсорбированных ионов на границе жидкость-газ на электроосмотический поток в:

- широком канале с  $b \to \infty$  (рис. 20).
- широком канале с b = H (рис. 21).
- узком канале с перекрытием слоев Дебая и с  $b \to \infty$  (рис. 22).



Рис. 21. Теоретические профили скорости ЭО и профили скорости полученные из компьютерного моделирования для широкой пленки  $H = 10\lambda_D$  с конечной длиной скольжения b = H для различного отношения заряда Q. Заряд на газовой границе подвижен.

На всех графиках видно, что с увеличением количества подвижных адсорбированных ионов на границе жидкость-газ скорость электроосмотического потока у этой границы уменьшается, становится отрицательной и далее увеличивается по модулю. Также все профили скорости ЭО с отношением зарядов поверхностей  $Q = q_{top}/q_{bot} = 1$  говорят о том, что силы со стороны электрического поля, действующие на ионы в диффузионном слое и ионы адсорбированные на границе, равны и направлены в противоположные стороны. Таким образом они компенсируют друг друга, давая нулевую скорость на границе, как при электроосмосе Смолуховского на твердой поверхности.

Также было изучено влияние отношения длины скольжения к ширине канала для системы с нулевым зарядом на поверхности жидкость-газ (рис. 23) и с зарядом  $q_{top} = 3q_{bot}$ . В первом случае мы наблюдаем нелинейное увеличение скорости ЭО потока на этой границе при увеличении b/H, связанное с уменьшением трения на границе. Во втором случае, мы наблюдаем обратную картину: скорость ЭО потока у границы жидкость-газ уменьшается, что связано с подвижностью адсорбированного заряда на поверхности, который при уменьшении трения оказывает все большее влияние на поток.

На всех представленных графиках теоретические кривые, полученные с исполь-



Рис. 22. Теоретические профили скорости ЭО и профили скорости полученные из компьютерного моделирования для пленки с частичным перекрытием слоев Дебая  $H = 4\lambda_D$  с b = 40H для различного отношения заряда Q. Заряд на газовой границе подвижен.

зованием новых граничных условий, подтверждаются результатами компьютерного моделирования, что подтверждает справедливость этих граничных условий для описания электроосмоса на гидрофобных и газовых поверхностях с подвижными зарядами на границе, различным отношением заряда на верхней и нижней границе, а также с любой длиной скольжения *b*.



Рис. 23. Профили скорости полученные из компьютерного моделирования для широкой пленки  $H = 20\lambda_D$  без адсорбированного заряда на границе жидкость-газ  $q_{top} = 0$  для различных значений b/H. Граница жидкость-твердое тело заряжена.



Рис. 24. Теоретические профили скорости ЭО и профили скорости полученные из компьютерного моделирования для широкой пленки  $H = 15\lambda_D$  с отношением заряда поверхностей Q = 3 для различных значений b/H. Заряд на газовой границе подвижен.

# 6. Выводы

- С помощью пакета программ Espresso и метода DPD создана компьютерная модель, описывающая электроосмотические потоки в тонких плёнках.
- Определены оптимальные параметры системы, позволяющие моделировать течения жидкости с различными граничными условиями в широком диапазоне входных данных.
- Модель проверена путем сравнения полученных результатов с уже подтвержденными экспериментально уравнениями теории Смолуховского.
- Численно подтверждена справедливость предсказаний континуальной теории с новыми граничными условиями, имеющими фундаментальное значение.
- Показано, что адсорбция заряда из раствора на границе жидкость-газ и его подвижность увеличивает скорость ЭО потока в центре микроканала и уменьшает ее вблизи его границы. В наноканале уменьшение скорости потока происходит во всем объеме.
- Обнаружен абсолютно новый эффект возникновения обращенного течения вблизи границы с подвижными поверхностными зарядами, усиливающийся при увеличении количества этих зарядов.

# Благодарности

Хотелось бы выразить огромную благодарность научному руководителю Ольге Игоревне Виноградовой за интересную тему, оригинальную идею для дипломной работы, советы и ценные указания в процессе руководства работой.

А.В. Беляеву за плодотворное сотрудничество и помощь в решении континуальной теории.

C.P. Мадуару за помощь в модификации исходного кода программного пакета Espresso.

В.А. Лобаскину за согласие рецензировать работу и полезные комментарии.

В.А. Иванову за помощь в освоении методов компьютерного моделирования.

Всем сотрудникам и студентам лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН за многократные обсуждения и полезные комментарии при подготовке работы.

# Литература

- Orenstein D. 'Microfluidic' chips may accelerate biomedical research//Stanford Report, January 18, 2006
- Holstun C.L., Tyvoll D. (assignee: Hewlett-Packard Development Company, L.P.) Generation of gas in a lab-on-a-chip environment//US Patent, 6814852 B2, 2004, 1-14
- Kim H.Y. (assignee: Electronics and Telecommunications Research Institute) LAB-ON-A-CHIP AND METHOD OF DRIVING THE SAME//US Patent, 0151475, 2011, 1-15
- Karnik R., Duan C., Castelino K., Daiguji H., Majumdar A. Rectification of Ionic Current in a Nanofluidic Diode//Nano Letters, 2007, 7 (3), 547–551
- Cheung F. Nanofluidic diodes One-way feat//Nature Nanotechnology, March 2007, 74-78
- 6. Vlassiouk I., Siwy Z.S. Nanofluidic Diode//Nano Letters, 2007, 7 (3), 552–556
- Limbach H.J., Arnold A., Mann B.A., Holm C. ESPResSo an Extensible Simulation Package for Research on Soft Matter Systems//Comput. Phys. Commun., 2006, vol.174, 704-727
- Lyklema J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol. 3: Liquid-Fluid Interfaces - San Diego, California, USA: Academic press, 1995, 807
- H.A. Stone, D.R. Link, S.L. Anna, D.A. Weitz Geometrically Mediated Breakup of Drops in Microfluidic Devices//Physics Review Letter, 2004, vol. 92, 54503
- Eijkel, Jan C.T. and Berg van den, Albert Nanofluidics: what is it and what can we expect from it?//Microfluidics and Nanofluidics, 1 (3). pp. 249-267 ISSN 1613-4982
- Batchelor G.K. An Introduction to Fluid Dynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 2000

- Anderson J.L. Colloid Transport by Interfacial Forces//Annual Review of Fluid Mechanics, 1989, vol. 21, 61-99
- O.I.Vinogradova, "Slippage of Water over Hydrophobic Surfaces"// Int. J. Mineral Proc., 1999, 56, 31
- Muller V.M., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Churaev N.V. Surface structures formed by adsorption of polyelectrolyte-surfactant complexes and layer-layer adsorption// Kolloid. zhurn., 1986, T. 48. S. 718-727
- Joly L, Ybert C, Trizac E, Bocquet L. Hydrodynamics within the electric double layer on slipping surfaces//Phys. Rev. Lett., 2004, vol. 93(25), 257805
- Vinogradova O.I., Yakubov G.E. Dynamic effects on force measurements//Langmuir, 2003, vol. 19, 1227-1234
- Charlaix E. Cottin-Bizonne C., Cross B., Steinberger A. Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts//Phys. Rev. Lett., 2005, vol. 94, 056102.
- Joly L., Ybert C., Bocquet L. Probing the nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces using thermal motion//Phys. Rev. Lett., 2006, vol. 96, 046101.
- Vinogradova O.I., Koynov K., Best A., Feuillebois F. Direct measurements of hydrophobic slipage using double-focus fluorescence cross-correlation.//Phys. Rev. Lett., 2009, vol.102, 118302
- 20. Bouzigues C.I., Tabeling P., Bocquet L. Nanofluidics in the Debye Layer at Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces//Phys. Rev. Lett., 2008, vol. 101, 114503
- Ou J., Rothstein J.P. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces//Physics of Fluids, 2005, vol. 17, 103606.
- Bocquet L., Joseph P., Cottin-Bizonne C, Benoi J.M., Ybert C., Journet C., Tabeling P. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels//Phys. Rev. Lett., 2006, vol. 97, 156104.
- 23. Tsai P., Peters A.M., Pirat C., Wessling M., Lammertink R.G.H., Lohse. D. Quantifying effective slip length over micropatterned hydrophobic surfaces//Phys. Fluids, 2009, vol. 21, 112002
- Vinogradova O.I., Belyaev A.V., Wetting, roughness and flow boundary conditions//J. Phys.: Condens. Matter, 2011, vol. 23, 184104

- Squires T.M. 2008 Electrokinetic flows over inhomogeneously slipping surfaces//Phys. Fluids, 2008, vol. 20, 092105.
- Bahga S.S., Vinogradova O.I., Bazant M.Z. Anisotropic electro-osmotic flow over super-hydrophobic surfaces//Journal of Fluid Mechanics, 2010, vol. 644, 245-255
- Huang D.M., Cottin-Bizzone C., Ybert C., Bocquet L. Massive amplification of surface-induced transport at superhydrophobic surfaces//Phys. Fluids, 2008, vol. 20, 092105.
- Belyaev A.V., Vinogradova O.I. Electro-osmosis on Anisotropic Superhydrophobic Surfaces//Phys. Rev. Lett., 2011, vol. 107, 098301
- Kirby B.J., Tandon V., Bhagavatula S.K., Nelson W.C. Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers//Electrophoresis, 2008, vol. 29, 1092–1114
- Kelsall G.H., Geoffrey H., Saruhan Yurdakult, Alec L. Smith Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes//J. Chem. SOC., Faraday Trans., 1996, vol. 92(20), 3887-3893
- Takahashi M. ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface//J. Phys. Chem. B, 2005, vol. 109, 21858-21864
- 32. Levin Y. Polarizable Ions at Interfaces//Phys. Rev. Lett., 2009, vol. 102, 147803
- Joly L., Ybert C., Trizac E., Bocquet L. Hydrodynamics within the electric double layer on slipping surfaces//Phys. Rev. Lett., 2004, vol. 93(25), 257805
- Netz R.R., Horinek D., Herz F., Vrbka L., Sedlmeier F., Mamatkulov S.I. Specific ion adsorption at the air/water interface: The role of hydrophobic solvation//Chemical Physics Letters, 2009, vol. 479, 173–183
- Bocquet L., Huang D.M., Cottin-Bizonne C., Ybert C. Ion-Specific Anomalous Electrokinetic Effects in Hydrophobic Nanochannels//Phys. Rev. Lett., 2007, vol. 98, 177801
- Levin Y. Electrostatic Correlations: from Plasma to Biology//Rep.Prog. Phys., 2002, vol. 65, 1577-1632
- Andelman D. Soft Condensed Matter Physics in Molecular and Cell Biology New York: Taylor & Francis, 2006, 97-122

- Ben-Yaakov D., Andelman D. Revisiting the Poisson Boltzmann Theory: Charge Surfaces, Multivalent Ions and Inter-Plate Forces//Phys. Stat. Mech. Appl., 2010, vol.389, 2956-2961
- Ohshima H., Potential and Charge of a Hard Particle//Biophysical Chemistry of Biointerfaces - John Wiley & Sons, Inc., 2010, 1-46
- 40. Andelman D., Handbook of Biological Physics//Structure and Dynamics of Membranes - North-Holland, 1995, chap. 12, 603-642
- Bond P.J., Holyoake J., Ivetac A., Khalid S., et al. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of Membrane Proteins and Peptides//Journal of Structural Biology, 2007, vol. 157, 593-605
- Doyle P.S., Underhill P.T. Brownian Dynamics Simulations of Polymers and Soft Matter//Handbook of Materials Modeling - Sidney: Yip, 2005, chap. 9, 2618-2629
- Ziegler D.P., Boundary Conditions for Lattice Boltzmann Simulations//J. Stat. Phys., 1993, vol. 71, 1171-1177
- Akthakul A., Scott C.E., Mayes A.M., Wagner A.J., Lattice Boltzmann Simulation Of Asymmetric Membrane Formation By Immersion Precipitation//J. Membr. Sci., 2005, vol. 249, 213-226
- 45. Steinhauser M.O., Hiermaier S. A Review of Computational Methods in Materials Science: Examples from Shock-Wave and Polymer Physics//Int. J. Mol. Sci., 2009, vol. 10, 5135-5216
- Arnold A., Holm C., Efficient Methods to Compute Long-range Interactions for Soft Matter Systems//Adv. Polym. Sci., 2005, vol. 185, 59-109
- Sides S.W., Kim B.J., Kramer E.J., Fredrickson G.H. Hybrid particle-field simulations of polymer nanocomposites//Phys. Rev. Lett., 2006, vol. 96, 250601.
- Hoogerbmgge P.J., Koelman J. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics//Europhysics Letters, 1992, vol. 19, 155-160
- Koelman J., Hoogerbmgge P.J. Dynamic Simulation of Hard-Sphere Suspensions under Steady Shear//Europhysics Letters, 1993, vol.21, 368
- Espanol P., Warren P. Statistical mechanics of Dissipative Particle Dynamics//Europhysics Letters, 1995. vol. 30, 191-196

- 51. Groot R.D., Warren P.B. Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap Between Atomistic and Mesoscopic Simulation//J of Chem. Phys., 1997, vol. 107, 4423-4435
- Groot R.D., Warren P.B. Dissipative Particle Dynamics//J of Chem. Phys., 1998, vol. 108, 8713
- Doi M., Edwards S. F. The Theory of Polymer Dynamics Oxford, UK: Oxford Science Publications, 1986
- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids Oxford, UK: Clarendon Press, 1987, 78-81
- 55. Smiatek J., Allen M. P., Schmid F. Tunable-slip boundaries for coarse-grained simulations of fluid flow.//European Physical Journal E. Soft Matter, vol. 26, 115-122
- Deserno M., Holm C. How to Mesh Up Ewald Sums. I. A Theoretical and Numerical Comparison of Various Particle Mesh Routines//J. Chem. Phys., 1998, vol. 109, 7678– 7693
- Deserno M., Holm C. How to mesh up Ewald sums. II. An accurate error estimate for the particle–particle–mesh algorithm//J. Chem. Phys., 1998, vol. 109, 7694–7701
- Arnold A., de Joannis J., Holm C. Electrostatics in Periodic Slab Geometries. I//J. Chem. Phys., 2002, vol. 117, 2496–2502
- de Joannis J., Arnold A., Holm C. Electrostatics in Periodic Slab Geometries. Ii//J. Chem. Phys., 2002, vol. 117, 2503–2512

# Приложения

## Текст программы

//Параметры системы /Длина set boxl 20.0/Ширина set height 16 /Объем системы set volume [expr boxx boxy height] /Трехмерные периодические условия setmd periodic 1 1 1 /Термостат thermostat dpd 1.0 5.0 2.0t-random seed 21917155 10031222 39391192 121231232 //Параметры взаимодействий set ljr-cut 1.12246204831 set ljr-eps 12.0 set bjerrum 1.0 set q1 1.0 set l 1.0 set accuracy 1.0e-4 //Параметры интегрирования set time-step 0.001 set skin 0.5 set int-steps 100 set int-n-times 100 // set tcl-precision 14 set mypi 3.141592653589793 set vmd-output "ys"

set vmd-wait 3

//Задания типов частиц, их скоростей и сил, действующих на них

/Задание типа частиц

set solvent-id $\mathbf{0}$ 

set anion-id 2

set cation-id 3

set bottom-id 6

set top-id 7

/Растворитель

set density-s 3.0

set n-solvent [expr int (ceil(density-s volume))]

set n-part n-solvent

/Начальная скорость молекул растворителя

set v<br/>x0.0

set vy 0.0

set v<br/>z0.0

/Постоянная сила на молекулы растворителя

set f-x 0.0

set f-y 0.0

set f-z0.0

/Сила действующая на ионы

set fx 1.0

/Заряд нижней плоскости

set q bot  $100\,$ 

/Заряд верхней плоскости

set qtop 200

/Количество катионов

set n-cations 1200

/Количество анионов в объеме

set n-anions [expr n-cations - qbot]

//Задание системы

/Частицы растворителя

set m -1

for set i 0 i < n-solvent incr i

set posx [expr 1.0+18.0 [t-random]]

set posy [expr 1.0+18.0 [t-random]]

set posz [expr 1.0+13.0 [t-random]] set vx [expr 0.1 [t-random]] set vy [expr 0.1 [t-random]] set vz [expr 0.1 [t-random]] incr m part m pos posx posy posz type solvent-id v vx vy vz ext-force f-x f-y f-z //Переименовываем часть частиц в анионы for set  $k \ 0 \ k < n$ -anions incr kset posx [expr 1.0+18.0 [t-random]] set posy [expr 1.0+18.0 [t-random]] set posz [expr height-0.5] /Помещаем на плоскость и фиксируем в плоскости z=15,5 верхние ионы if k < qtoppart k pos posz posz posz type anion-id q -1.0 ext-force -fx 0 0 fix 0 0 1 else Остальные ионы помещаются в случайное место в системе part k type anion-id q -1.0 ext-force -fx 0 0 //Часть частиц переименовываем в катионы for set k n-anions k < [expr n-anions + n-cations] incr k part k type cation-id q 1.0 ext-force fx 0 0 /Переименовываем часть частиц в анионы и помещаем на нижнюю плоскость, фиксируем в трёх направлениях for set k [expr n-anions + n-cations] k < [expr n-anions + n-cations + qbot]incr k set posx [expr 1.0+18.0 [t-random]] set posy [expr 1.0+18.0 [t-random]] set posz [expr 0.5] part k pos posx posy posz type anion-id q -1.0 fix 1 1 1 //Задаем плоскости set v-x 0.0set v-y 0.0 set v-z 0.0 constraint plane cell -10.0 -10.0 0.0 type 6 constraint plane cell -10.0 -10.0 12.0 type 7 set nn [setmd n-part] /Настройки термостата thermostat dpd 1.05.02.0

//Взаимодействия между частицами и плоскостями inter solvent-id bottom-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter solvent-id top-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter cation-id bottom-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter cation-id top-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter anion-id bottom-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter anion-id top-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter anion-id top-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter anion-id top-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0 inter anion-id top-id lennard-jones 4.0 1.0 [expr ljr-cut] 4.0 0

inter solvent-id bottom-id tunable-slip 1.0 10.0 2.0 0.001 vx vy vz inter cation-id bottom-id tunable-slip 1.0 10.0 2.0 0.001 vx vy vz inter anion-id bottom-id tunable-slip 1.0 10.0 2.0 0.001 vx vy vz /Трение на верхней границе

inter solvent-id top-id tunable-slip 1.0 5.0 0.5 0.001 0.0 vy vz inter cation-id top-id tunable-slip 1.0 5.0 0.5 0.001 0.0 vy vz inter anion-id top-id tunable-slip 1.0 5.0 0.5 0.001 0.0 vy vz

//Приведение системы к равновесию

/LJ

setmd time-step 0.0005 inter ljforcecap 5.0 integrate 1000 inter ljforcecap 10.0 integrate 1000 inter liforcecap 20.0 integrate 1000 setmd time-step 0.001 inter coulomb bjerrum p3m tunev2 accuracy 1.0e-3 inter coulomb elc 1.0e-3 4.0 //Интегрирование for set i 0 i < int-n-times incr i integrate int-steps if vmd-output yes imd positions puts "Run i at time=[setmd time] [expr [analyze energy kinetic]/n-solvent] " //Выходные данные set bf [open "film-conf.datw"] blockfile bf write variable all

blockfile bf write interactions blockfile bf write particles "id pos q type v f" close bf puts "/nFinished" exit