

PACS: 75.50. Gg; 75. 30. Gw
УДК 541.183.4

Электроосмос и электрофорез нано-размерных систем

Ю.И.Бойко

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Yuri.I.Boiko@univer.kharkov.ua

Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины

Изучено движение жидкости под влиянием внешнего электрического поля (электроосмос) в нано-размерных капиллярных системах, а также движение нано-размерных твердых диэлектрических частиц (электрофорез).

Показано, что электроосмос в нано-размерных капиллярных системах усиливается, а электрофоретическая скорость движения нано-размерных частиц уменьшается по сравнению с крупными частицами, для которых выполняется условие: $\chi \gg 1$.

Ключевые слова: электроосмос, электрофорез, нано-размерные системы.

Вивчено переміщення рідини під впливом зовнішнього електричного поля (електроосмос) в нанорозмірних капілярних системах, а також переміщення нанорозмірних твердих діелектричних частинок (електрофорез).

Показано, що електроосмос в нанорозмірних капілярних системах посилюється, а електрофоретична швидкість переміщення нанорозмірних частинок зменшується.

Ключові слова: електроосмос, електрофорез, нано - розмірні системи.

Electroosmotic transport of electrolyte in nanometer diameter capillary and moving of the solid nanoparticles in the external electrical field has been studied.

It has been shown that electroosmotic flow in nanocapillary strengthen and the speed of the solid nanoparticles decrease.

Keywords: electroosmos, electrofores, nanometric systems.

Введение

Электроосмос жидкости в капиллярах и электрофорез дисперсных твердых частиц – это два, связанных между собой электрокинетических эффекта, проявление которых обусловлено взаимодействием внешнего электрического поля и двойного заряженного слоя, образующегося на границе жидкой и твердой фазы. Электрическое поле, направленное вдоль границы раздела фаз, вызывает течение жидкости относительно стенок капилляра с некоторой скоростью v (электроосмос), а также вызывает движение дисперсной частицы твердой фазы относительно жидкой фазы (электрофорез) [1].

Результаты теоретических и экспериментальных исследований указанных и других электрокинетических явлений обсуждались в многочисленных работах (см., например, [1] - [6]). Практически все, ранее проводившиеся исследования электроосмоса, относились к капиллярным системам, характеризовавшимся радиусом капилляров $r_0 \approx 10^{-5} \text{ м} - 10^{-4} \text{ м}$ (микрометрические системы). При этом, поскольку толщина заряженного слоя на границе раздела фаз δ составляет $\approx 10^{-9} \text{ м} - 10^{-8} \text{ м}$, то в таких

капиллярных системах всегда выполнялось условие: $R_0 = r_0 / \delta \gg 1$.

Аналогично, при исследовании электрофореза выполнялось условие: $\chi = a / \delta \gg 1$, а – радиус движущейся частицы, т. е. экспериментально изучали движение сравнительно крупных твердых частиц.

Однако в последнее время значительно возрос интерес к исследованию электрокинетических явлений в нано-размерных капиллярных системах [7],[8]. В таких системах радиус капилляров $r_0 \approx 10^{-8} \text{ м}$ и лишь незначительно превосходит размер заряженного слоя δ , т. е. безразмерный параметр R_0 характеризуется величиной: $R_0 \approx 1 - 10$, а не $R_0 \gg 1$, как это было в микрометрических капиллярных системах.

Аналогичное изменение одного из определяющих условий возникает также при исследовании движения в электрическом поле нано-размерных частиц, т. е. при электрофорезе частиц твердой фазы, имеющих размер: $a \approx 10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}$. В этом случае параметр $\chi \approx 1 - 10$, а не $\chi \gg 1$, как это имело место в классических работах при изучении этого явления.

В связи с указанными изменениями условий наблюдения электрокинетических явлений, возникла

необходимость корректировки описания явления электроосмоса применительно к нано-размерным капиллярным системам и явления электрофореза нано-размерных частиц твердой фазы. Этому и посвящена данная статья.

Электроосмос в нано-размерных капиллярах

Рассмотрим единичный капилляр цилиндрической формы радиуса r_0 , который расположен в диэлектрике и заполнен жидким электролитом (рис.1).



Рис.1. Схема, иллюстрирующая движение жидкости в единичном капилляре под действием электрического поля E.

Зависимость скорости течения жидкости в капилляре под действием электрического поля от величины напряженности поля E, радиуса капилляра r_0 и толщины электрически заряженного слоя δ , т.е. $v_z=f(E,r,r_0, \delta)$, была получена в работе [9] в результате решения уравнения, описывающего баланс электрической силы и силы трения, проявление которой обусловлено вязкостью жидкости:

$$v_z = \frac{\delta \sigma E}{\eta I_1(R_0)} [I_0(R_0) - I_0(R)] - \left(\frac{dp}{dz}\right) \cdot \frac{r_0^2 - r^2}{4\eta} \tag{1}$$

здесь σ – плотность электрического заряда на внутренней поверхности капилляра, η – вязкость жидкости, (dp/dz) – перепад давления вдоль оси капилляра, $I_0(R_0)$, $I_0(R)$ и $I_1(R_0)$ – модифицированные функции Бесселя первого рода нулевого и первого порядка соответственно, а $R_0=r_0/\delta$, $R=r/\delta$.

Проанализируем характер указанной зависимости при вариации значений параметров R_0 и R , т. к.

именно эти параметры существенно изменяются при исследовании электрокинетических явлений в нано-размерных капиллярных системах.

Полагая отсутствие перепада давления (случай чистого электроосмоса), а также воспользовавшись рекуррентным соотношением для функции Бесселя: $I_0(x)=I_2(x)+2/x \cdot I_1(x)$, ($I_2(x)$ – модифицированная функция Бесселя первого рода второго порядка [10]), преобразовать к более удобному виду:

$$v_z = v_0 \left[\frac{I_2(R_0)}{I_1(R_0)} + \frac{2}{R_0} - \frac{I_0(R)}{I_1(R_0)} \right] \tag{2}$$

здесь $v_0 = \delta \sigma E / \eta$. Физический смысл величины v_0 легко выяснить, если воспользоваться следующими соображениями. Последнее слагаемое в (2), имеющее знак «минус», описывает уменьшение скорости течения жидкости по мере приближения к границе раздела фаз, т. к. при $r=r_0$ выполняется граничное условие: $v_z=0$. В случае микрометрических капилляров $R_0 \gg 1$ и, следовательно, при $r \rightarrow 0$, т. е. в центральной части капилляра вдали от границы раздела фаз, блокирующим влиянием стенок капилляра, можно пренебречь. Если теперь учесть, что при $R \rightarrow \infty$, $I_2/I_1 \approx 1$ и $2/R_0 \approx 0$, то из соотношения (2) следует, что $v_z = v_0$. Таким образом, v_0 – это скорость течения жидкости в микрометрическом капилляре вдали от границы раздела фаз. В случае же нано-размерного капилляра для получения информации об электроосмосе необходимо проводить численные расчеты по формуле (2) с использованием для этого конкретных значений соответствующих функций Бесселя [11]. На рисунке 2 приведены результаты такого расчета в виде зависимости безразмерной скорости течения жидкости v_z/v_0 при вариации значения параметра R_0 .

Из рисунка 2 следует, что в центре капилляра без учета блокирующего влияния стенки, скорость течения жидкости увеличивается по мере уменьшения величины R_0 . Другими словами, в нано-размерных капиллярных системах электроосмос усиливается. Физически этот вывод понятен, т. к. в этом случае “диффузный слой” жидкости, т. е. слой, в котором имеются подвижные электрические заряды, увеличивает свои размеры практически до величины радиуса капилляра. Следовательно, область электролита, попадающая под непосредственное действие электрической силы, увеличивается, и, соответственно, результирующая скорость течения жидкости должна возрастать. При этом, однако, следует учитывать тот факт, что при уменьшении радиуса капилляра изменяется и область, на которую распространяется блокирующее влияние стенки капилляра. В этом случае уменьшение скорости течения жидкости до нулевого значения может себя проявлять не непосредственно вблизи стенки капилляра, как это наблюдается в микрокапилляре,

а ближе к центральной его части. Чтобы выяснить степень этого негативного влияния стенки капилляра на электроосмос в нано-размерных системах, мы построили зависимость $v_z/v_0=f(R/R_0)$ для двух существенно отличающихся значений параметра R_0 : $R_0=5$ и $R_0=50$ (рис.3). Как следует из полученных зависимостей, блокирующее влияние стенки капилляра в нано-размерном капилляре ($R_0=5$) начинает себя проявлять уже при значении $r/r_0 \approx 0,1$, а не при значении $r/r_0 \approx 0,8$, как в случае микрометрического капилляра. Однако уменьшение скорости течения по указанной причине в центральной части капилляра составляет всего лишь несколько процентов от величины v_0 . Таким образом, сделанный нами выше вывод об усилении величины электроосмоса в нано-размерных капиллярных системах по сравнению с микрометрическими капиллярными системами,

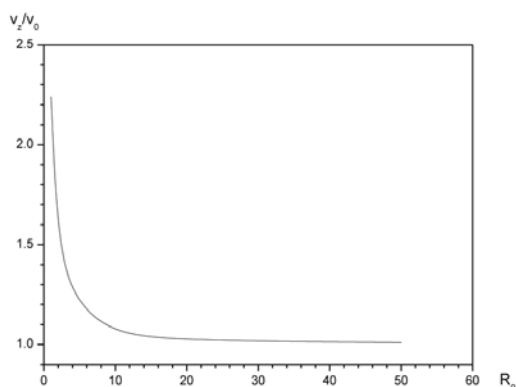


Рис.2. Безразмерная скорость течения жидкости в центре капилляра ($r=0, R=0$) как функция R_0 .

остается справедливым.

Для дальнейшего рассмотрения удобно ввести величину объемной скорости течения жидкой фазы: $dV/dt=r_0^2 v_z$, где V - объем жидкости. В стационарном состоянии поток жидкости, вызванный электрическим полем, уравнивается потоком жидкости в противоположном направлении, обусловленным возникающим перепадом давления dP/dz . Максимальное давление, устанавливающееся на одном из концов капилляра в стационарном состоянии, называется электроосмотическим давлением P_e . Поскольку поток жидкости, связанный с градиентом давления, как известно, описывается уравнением Пуазейля: $dV/dt=dP/dz \cdot \pi r_0^2/8 \eta^2$, то приравняв оба потока, получаем для величины P_e :

$$P_e = \frac{8\eta l v_z}{r_0^2} \quad (3)$$

где l - длина капилляра. Из соотношения (3) следует, что при уменьшении радиуса капилляра до нано-метрических размеров величина электроосмотического

давления увеличивается по двум причинам: 1) за счет увеличения скорости течения жидкости v_z и 2) за счет уменьшения величины радиуса капилляра, т. к. $P_e \sim 1/r_0^2$.

Подводя итог рассмотрению, изложенному в первой части статьи, можно сделать вывод о том, что скорость течения жидкости и величина электроосмотического давления в нано-размерных капиллярных системах существенно увеличиваются по сравнению с микрометрическими капиллярными

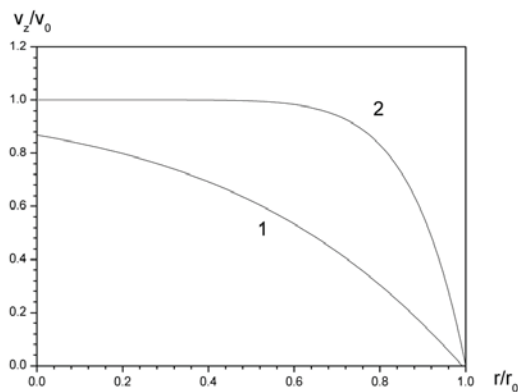


Рис.3. График, иллюстрирующий изменение величины безразмерной скорости v_z/v_0 , при вариации величины $R/R_0-r/r_0$ для двух значений параметра R_0 : $R_0=5$ (нано-размерный капилляр, кривая 1) и $R_0=50$ (микро-размерный капилляр, кривая 2).

системами.

Электрофорез нано - размерных частиц твердой фазы

Электрофорез означает движение твердой диэлектрической частицы в растворе жидкого электролита под действием электрического поля. Именно взаимодействие электрического поля с двойным заряженным слоем, возникающим на границе раздела фаз, и приводит к указанному движению частицы. Чаще всего электрофорез наблюдают относительно неподвижной жидкости, фиксируя при этом движение частицы с некоторой скоростью v_c . При этом, если частица достаточно большая, то отношение радиуса частицы к толщине заряженного слоя δ значительно больше единицы: $\chi = a/\delta \gg 1$. В этом случае электрическое поле огибает частицу и на большей части поверхности остается параллельно ей. При этом, можно считать, что электрофорез - это явление обратное электроосмосу и, соответственно, скорость движения частицы с достаточной точностью совпадает со скоростью течения жидкости, т. е. $v_c = v_z$, где v_z - скорость течения жидкости при электроосмосе. В частности, в микрометрических капиллярных системах $v_c = v_0$. Электрофорез же нано - размерных частиц, т. е. частиц, для которых параметр $\chi \approx 1$, приведенные выше

рассуждения, перестают быть справедливым. В этом случае частица ведет себя подобно многозарядному иону, находящемуся в диэлектрической среде. Такую частицу можно рассматривать как сферический конденсатор, заряд которого, как известно, связан с электрическим потенциалом на его поверхности φ , соотношением: $q = \varepsilon a \varphi$ (ε – диэлектрическая проницаемость среды). В свою очередь, электрический потенциал на границе раздела фаз, т. е. непосредственно на поверхности частицы, связан с параметрами заряженного слоя: $\varphi = \sigma \delta / \varepsilon$ [9]. Электрическое поле действует на такую заряженную частицу с силой: $F_c = qE$. При движении частицы с установившейся скоростью эта сила уравнивается силой вязкого сопротивления, которая определяется формулой Стокса: $F_c = k \eta a v_c$ (k – численный коэффициент >1 , величина которого зависит от геометрической формы частицы). Из сравнения указанных сил, имеем: $v_c = \sigma \delta E / k \eta$. Очевидно, что в этом соотношении величина этого коэффициента определяется не только формой частицы, но и в сильной степени зависит от величины параметра χ . При $\chi \gg 1$ коэффициент $k \approx 1$. Следовательно, электрофоретическая скорость нано-размерных частиц в микрометрических капиллярах уменьшается по сравнению со скоростью движения достаточно крупных частиц. Однако, указанное уменьшение скорости электрофореза нано-размерных частиц, находящихся в нано-размерных капиллярах, может частично компенсироваться за счет увеличения скорости течения жидкости (см. часть 2).

Выводы

На основании проведенного рассмотрения и расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Электроосмос в нано-размерных капиллярных системах усиливается по сравнению с микрометрическими системами. В частности, в нано-размерных системах существенно увеличивается электроосмотическое давление.
2. Электрофоретическая скорость нано-размерных твердых диэлектрических частиц в микрометрических капиллярных системах уменьшается по сравнению со скоростью движения крупных частиц, для которых выполняется условие $\chi \gg 1$.

1. А. М. Прохоров, Физический энциклопедический словарь, Москва, 1984, 944с.
2. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», Москва, 1967, 347с.
3. Дж. Ньюмен, Электрохимические системы, «Мир», Москва, 1977, 455с.
4. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, «Иностранная литература», Москва, 1955, 521с.
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, «Физ.

- мат. - гиз.», Москва, 1959, 409с.
6. Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина, Коллоидная химия, «Издательство МГУ» 1982, 346с.
 7. P. J. Kemery, J. K. Steehler, P. W. Bohn, Electric Field Mediated Transport in Nanometer Diameter Channels, Langmuir, 14, 1998, 2884 – 2889 p.
 8. S. A. Miller, C. R. Martin, Controlling the rate and direction of electroosmotic flow in template – prepared carbon nanotube membranes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 522, 2002, 66 – 69 p.
 9. M. Smoluchowski, Handbuch der Electricitat and Magnetismus, 2, Leipzig, 1959, 336 p.
 10. Ж. Кампе де Ферье, Р. Кембел, Т. Фогель, Функции математической физики, «гос. изд. физ. – мат. лит.», Москва, 1963, 107с.
 11. А. Г. Цыпкин, Т. Г. Цыпкин, Математические формулы, «Наука», 1985, 127с.