



清华大学

Tsinghua University

液-液不混溶两相界面电动输运 的机理研究

黄云帆

2025.05.21



Multiscale Interfacial Transport Laboratory



报告提纲

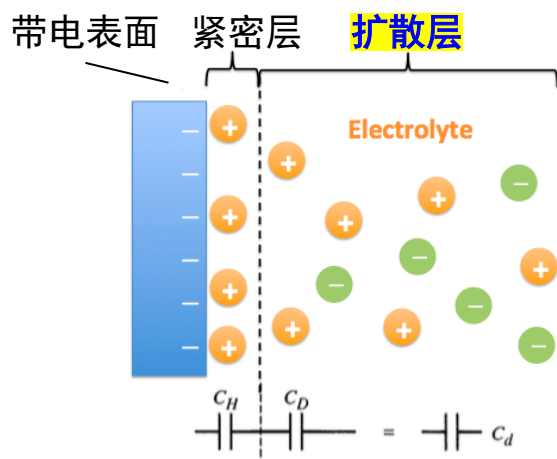
- 引言
- 非极性油电动机理研究
- 极性油电动介观模型构建
- 极性油电动机理研究
- 总结

电动力学：电动输运是界面多物理跨尺度现象

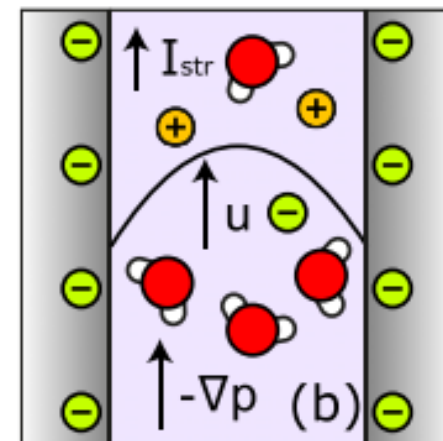
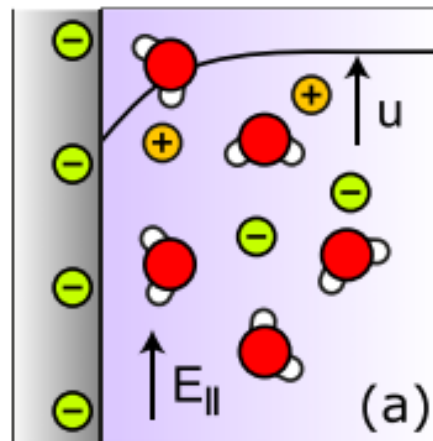
电解质溶液中界面带电，吸引**净电荷·易流动·溶液薄层**，导致**离子与流体耦合输运**
(Electrokinetics)

界面带电作用机理

界面电动输运机理



扩散层厚度 = 1~10 nm



系统尺度 = μm 甚至 mm 量级

多物理带来了**复杂物理描述**，跨尺度则需要**高效求解方案**，这都以**清晰的物理图像认识**为基础/目标

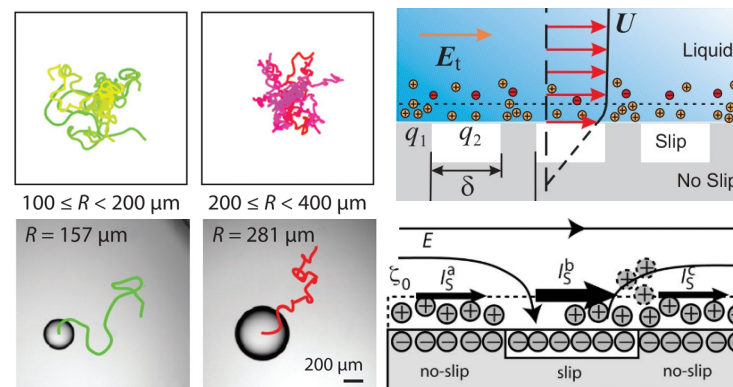
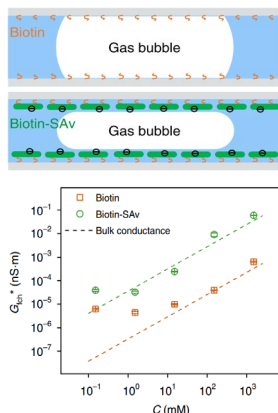
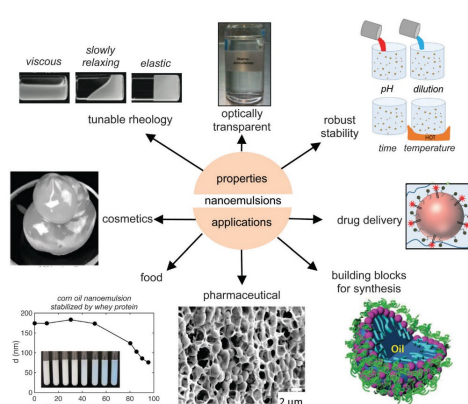
模型

方法

研究对象、目标机理

液液界面电动输运：有机液体的划分

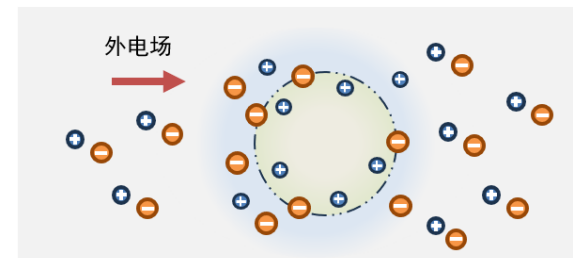
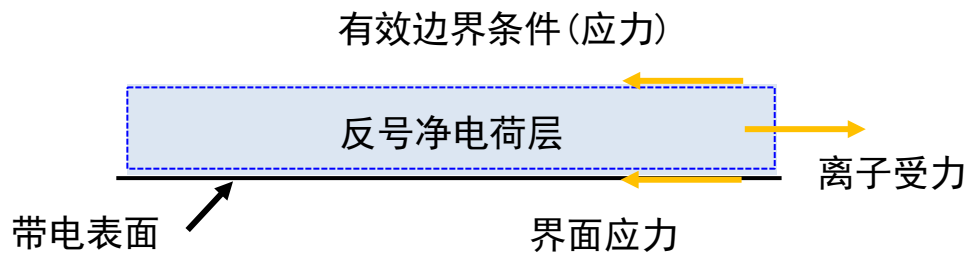
介电液体	非极性油（正癸烷）	极性油（硝基苯、乙醇）	水
$\varepsilon/\varepsilon_0$	2-10	20-40	~ 80
导电/混溶	几乎不导电，不能与水混溶	可溶解部分有机离子（ Ph_4As^+ ），不能/可以与水混溶	
代表案例	惰性疏水界面	不混溶电解质溶液界面	
典型应用	元电荷测量 乳液稳定性 蛋白质功能	生物膜功能 自驱动液滴 微纳能量转换	



聚焦非极性油和极性油与水的**不混溶界面**带电体系，关注其电动输运的**理论**建构和**机理**研究

非极性油的目标机理：离子浓度极化

固体表面抗剪切 → 液液界面 **不抗剪切**



液滴电泳：界面带电测量

	固体表面	液液界面
基本特征	壁面速度无滑移	壁面速度连续、应力匹配
有效边界	有效滑移速度	有效滑移速度、有效切应力匹配
影响因素	带电量 浓度极化(渗透压)	带电量(含诱导带电) 粘度比、浓度极化

浓度极化效应：

扩散层高通量引发
切向浓度梯度(如高 ζ)
带来“渗透压梯度”

软界面切应力匹配中离子浓度极化效应影响带电测量，**但前人对此尚未关注**
？前人主要局限：跨尺度输运特征 → 可能导致 → **有效模型**及相应**求解方法**仍不完善

关键科学问题一：宏观模型的约化摄动形式

大尺度体系软界面非线性输运的求解

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \eta_\alpha \nabla^2 \mathbf{u} + \boxed{\rho_e \mathbf{E}} - \frac{1}{2} E^2 \nabla \varepsilon_\alpha$$

$$-\nabla \cdot (\varepsilon_\alpha \nabla \varphi) = \rho_e = \sum_i z_i e n_i$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\boxed{n_i \mathbf{u}} - D_{i,\alpha} \nabla n_i - \boxed{z_i e \omega_{i,\alpha} n_i \nabla \varphi} \right) = 0$$

$$\|\mathbf{u}\| = 0, \quad \|(T^\eta + T^e)\| \cdot \mathbf{n} = \|p\| \mathbf{n} + \gamma \kappa_c \mathbf{n} - \nabla_s \gamma$$

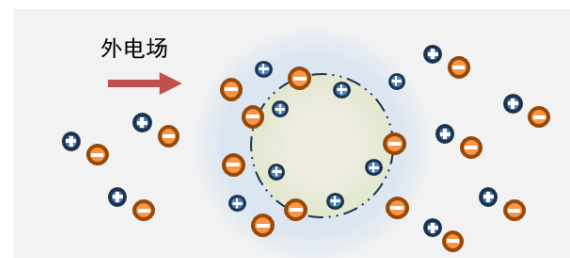
$$\|\varphi\| = 0, \quad \|\varepsilon E\| \cdot \mathbf{n} = q_s, \quad \|E\| \cdot \mathbf{t} = 0$$

$$\frac{D_n n_{i,s}}{Dt} + n_{i,s} \kappa_c \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} + \nabla_s \cdot (n_{i,s} \mathbf{u}_s + \mathbf{j}_{i,s}^{**}) + \|\mathbf{j}_{i,s}^{**}\| \cdot \mathbf{n} = r_{i,s}$$

$$\boxed{\nabla_s \cdot \mathbf{u}_s + \kappa_c \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{u}} = 0, \quad \mathbf{n} \cdot \nabla_s = 0, \quad \updownarrow \quad \text{变形与输运!}$$

$$\frac{D_n n_{i,s}}{Dt} + \mathbf{u} \cdot \nabla n_{i,s} + \nabla_s \cdot \mathbf{j}_{i,s}^{**} + \|\mathbf{j}_{i,s}^{**}\| \cdot \mathbf{n} = n_{i,s} [\mathbf{n} \cdot (\nabla \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n}] + r_{i,s}$$

特点：多物理非线性耦合输运集中在界面附近



液滴尺寸通常在微米量级

$$\text{扩散层厚度 } \lambda_D \propto (\varepsilon k_B T / I_c)^{1/2}$$

$$(1-10 \text{ nm}) \quad I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i c_i^2$$

尺度分离!

宏观模型发展成熟，但软界面输运模拟成本高

典型电动体系呈现非线性耦合效应

宏观模型仅有固定界面的数值求解，难以适应液滴电泳等大尺度体系的解析解需求

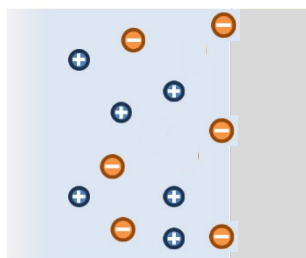
问题一：液液软界面非线性输运求解存在尺度分离，如何实现模型约化并获得易用解析解？

极性油的目标机理：分配吸附耦合

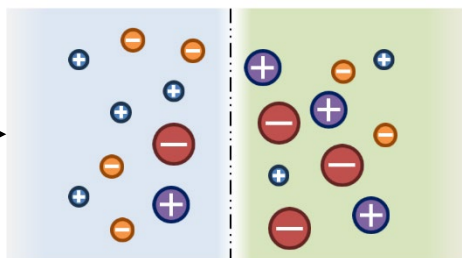
固体表面离子不可透过 $\rightarrow$ 液液界面离子可能透过

单一屏蔽长度 1-10 nm

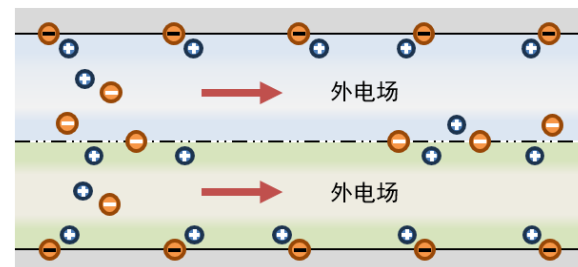
相扩散长度 0.5-1 nm



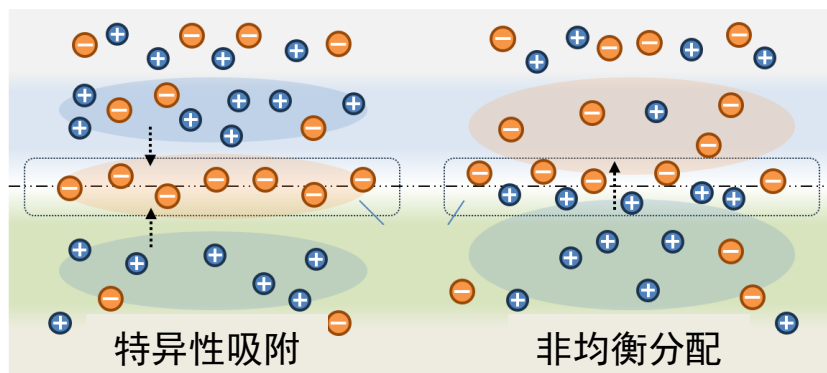
固体表面单侧带电



液液界面可能双侧带电

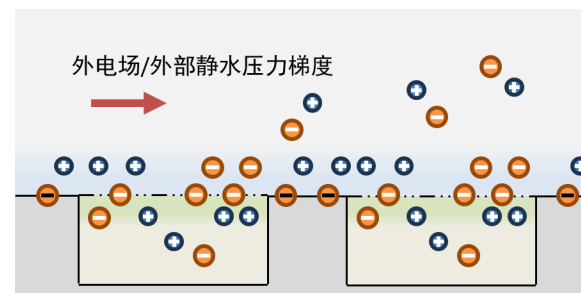


两相平行电渗：微纳液体输送



特异性吸附

非均衡分配



浸液滑移表面电动：机械能量转换

分配效应引发溶剂混合层充电和双侧耦合影响微纳电动输运调控，**但前人均尚未关注**
？前人主要局限：多物理带电机理 $\rightarrow$ 可能导致 $\rightarrow$ **物理模型仍不完备，求解方法仍不完善**



关键科学问题二：考虑分配带电的统一模型

液液界面的非平衡电动输运描述

特点：吸附-分配 | 平衡-非平衡 的共同特征？

	间断界面-理想	间断界面-吸附	间断界面-分配	扩散界面-物理	扩散界面-唯象
代表工作	Pascall 等	Saville 等; Baygents 等	Schnitzer 等; Mori 等	Rotenberg 等; Rivas 等	Shardt 等; Riaud 等 (传质)
离子分布	$\Gamma_s = \Gamma_0$	$\Gamma_s = \Gamma_\alpha(c_{i,s,\alpha})$	$c_{i,\alpha}^s = H_i c_{i,\beta}^s$	简单分配	简单吸附
电学匹配	给定电荷密度	吸附等温线	亨利定律	界面粒子作用势	给定电势/电荷密度

$$\|\varphi\| = \Delta\varphi_s$$

间断界面宏观模型：界面为零厚度几何面，无法解析非均匀电势跳跃

热力学准平衡！

扩散界面介观模型：界面物理量连续过渡，可直接捕捉上述效应

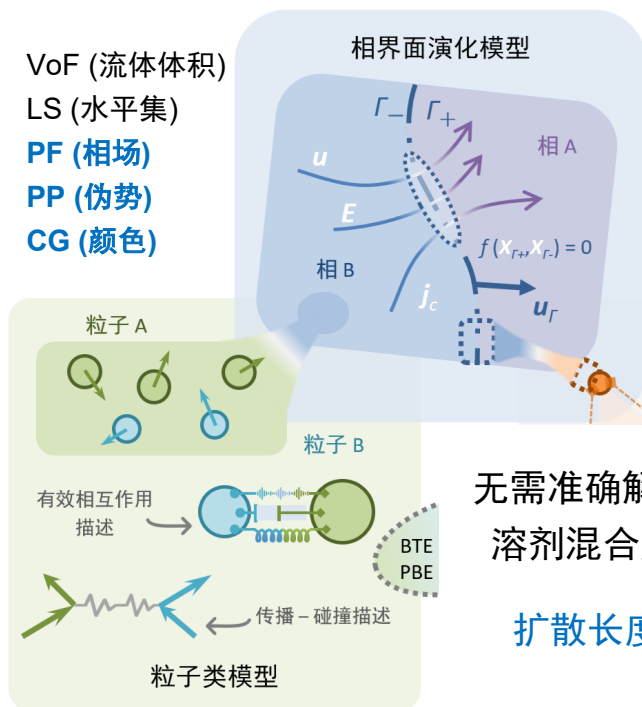
非平衡输运？

现有介观模型仍然难以刻画分配吸附带电竞争、界面电荷切向输运等机理

问题二：液液界面电动呈现分配和吸附带电机理及界面非平衡输运行为，如何实现统一描述？

关键科学问题三：介观模型的准平衡形式

微尺度复杂几何约束下多物理运输的求解

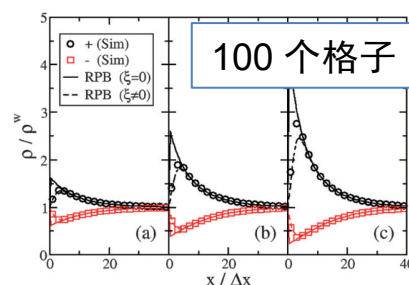


无需准确解析
溶剂混合层

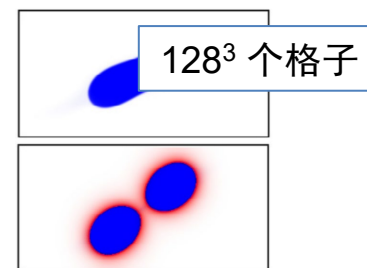
扩散长度!

扩散界面模型：中性溶质界面运输的模拟方案

特点：外电场相比双电层电场通常较弱



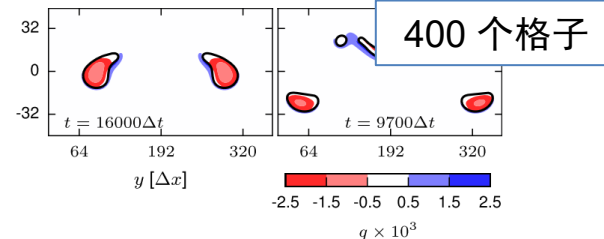
100 个格子



需准确解析
溶剂混合层

屏蔽长度!

现有扩散界面 LBM 研究：多相带电与电动



400 个格子

现有介观模拟仅限于纳秒或纳米尺度，难以适应微米尺度体系的实际研究

问题三：多相电动的扩散界面多物理运输存在尺度耦合，如何实现模型简化？



本论文研究内容设计

- 重要特征：非极性油与极性油两类体系的**带电机制和适用模型存在本质差异**

非极性油：**吸附**为主，考察离子浓度极化

瓶颈：适用已发展成熟的**宏观模型**，
存在**尺度分离**求解挑战

未考虑溶剂混合效应的宏观模型
(广泛采用、发展成熟)

基于奇异摄动的约化求解

多界面和三维效应 (两相流动电势)
离子浓度极化 (液滴电泳)

宏观模型摄动解与非极性油机理 (第 4 章)

极性油：含**分配**影响，考察带电机制竞争

瓶颈：适用但缺少**统一描述** **介观模型**，
存在**尺度耦合**求解挑战

极性油电动的介观模型构建 (第 2 章)

基于附加自由能修正的介观模型

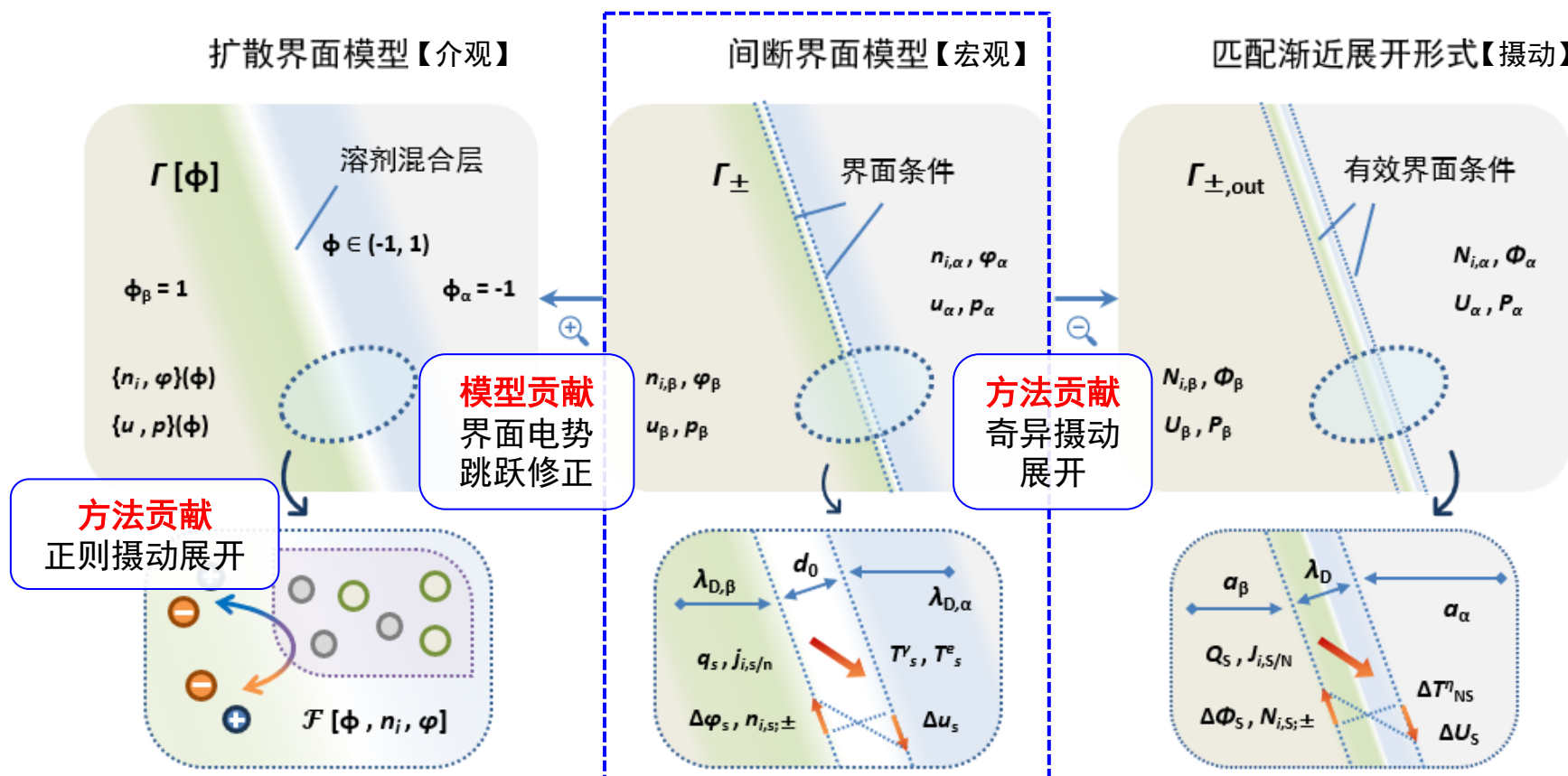
基于正则摄动的近似求解

分配吸附竞争 (两相平行电渗)
几何约束/浓度极化 (浸液滑移表面)

介观模型摄动解与极性油机理 (第 5 章)

本论文研究的整体视角

- 描述框架：试图构建将介观、宏观、摄动相结合的跨尺度研究视角



报告提纲

□ 引言

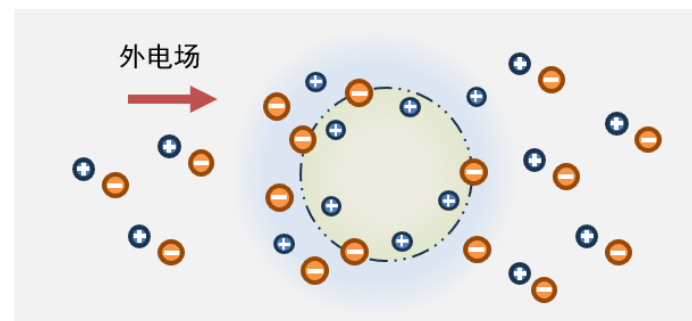
□ 非极性油电动机理研究：以离子浓度极化为例

- 【关键词】薄双电层，奇异摄动方法
- 【物理场景】液滴电泳
- 【应用举例】带电机理建模

□ 极性油电动介观模型构建

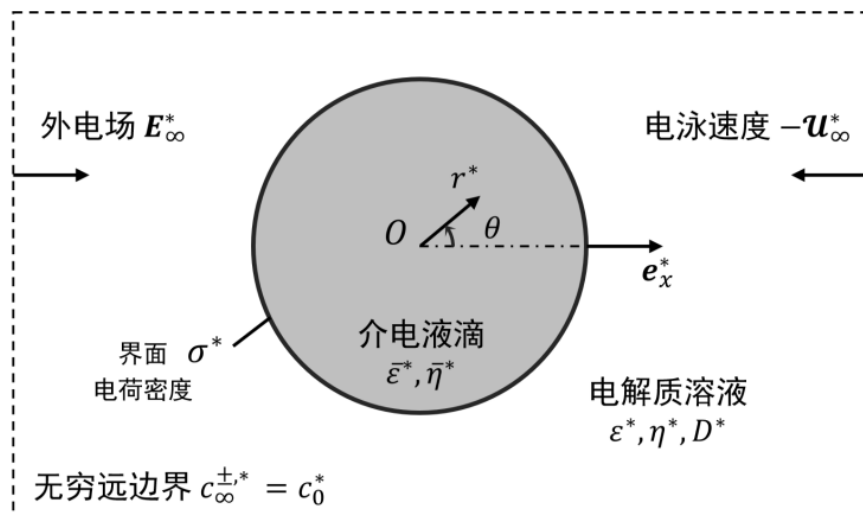
□ 极性油电动机理研究

□ 总结



宏观模型的关键参数：以液滴电泳为例

界面带电测量关键参数：电泳迁移率 u/B 与界面带电量 ζ 的关联式



模型假设

- 界面保持为球面
- 界面带电均匀定常
- 界面离子不可透过
- 惯性效应可忽略

外电场	电泳速度	扩散层厚度	界面带电量	粘度比	介电常数比
$B \equiv E_\infty^* R^* / V_T^*$	$U \equiv u_\infty^* / u_M^*$	$\delta = (\kappa^* R^*)^{-1}$	$\zeta = \zeta^* / V_T^*$	$\eta_r = \bar{\eta} / \eta$	$\epsilon_r = \bar{\epsilon} / \epsilon$

机理目标：高表面带电需捕捉离子浓度极化效应、表面诱导带电效应

液滴体系特征：有限 η_r (水动力学滑移) + 有限 ϵ_r (诱导电场分布)

前人研究中面临的挑战：解析解未捕捉非线性耦合，数值解图像不清

宏观模型的定量求解：奇异摄动方法

【注意到】多物理非线性耦合输运集中在界面附近，且双电层较薄 $\delta \ll 1$

思路：借鉴固体电动薄双电层近似，对扩散层厚度作奇异摄动

“奇异”：如流体边界层

优势：将小尺度输运约化为线性粗粒化问题的有效界面条件，方便后续求解

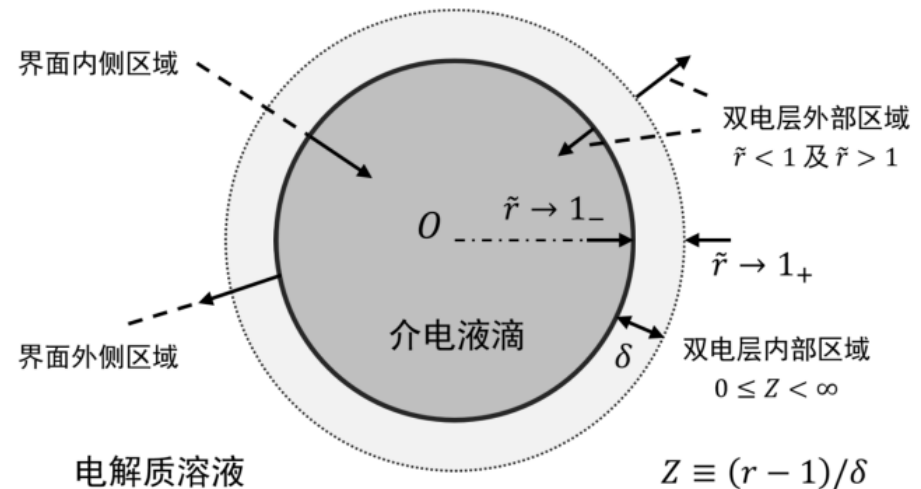
界面外侧 (溶液)

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, \\ \nabla p &= \nabla^2 \mathbf{u} + \nabla^2 \varphi \nabla \varphi, \\ -2\delta^2 \nabla^2 \varphi &= c^+ - c^-, \\ \nabla \cdot \mathbf{j}^\pm + \mathcal{A} \mathbf{u} \cdot \nabla c^\pm &= 0, \\ \mathbf{j}^\pm &= -\nabla c^\pm \mp c^\pm \nabla \varphi\end{aligned}$$

$r = 1$ 处界面条件

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial v}{\partial r} - v\right) - \eta_r \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial r} - \bar{v}\right) &= \delta^{-1} \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial \theta}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \varepsilon_r \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r} &= -\delta^{-1} \sigma,\end{aligned}$$

具体思路： $\delta \ll 1 \rightarrow$ 分区 $\rightarrow$ 内解 $\rightarrow$ 约化边界



最终目标：外部区域的粗粒化方程和有效边界条件



液滴电泳的渐近定解问题

渐近定解问题与物理意义讨论

界面外侧：对流扩散方程

$$\nabla^2 c = \mathcal{A} \mathbf{u} \cdot \nabla c, \quad r > 1$$

$r = 1$ 处离子通量边界

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial r} &= 6B \cos \theta \left((1 + 2\mathcal{A}) \sinh \frac{\zeta}{2} - \mathcal{A} \zeta \cosh \frac{\zeta}{2} \right) \\ &\quad - 3\xi_\varepsilon B \cos \theta \left(\tanh \frac{\zeta}{2} + \mathcal{A} \frac{2 \tanh(\zeta/4) \sinh^2(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \right) \\ &\quad + \frac{4\mathcal{A} \sinh^2(\zeta/4)}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (v \sin \theta) \\ &\equiv 6B \cos \theta \mathcal{Z}_1(\zeta) + \frac{\mathcal{Z}_2(\zeta)}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} (v \sin \theta) \end{aligned}$$

对流输运

界面内外：连续性方程和动量方程

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad \nabla p = \nabla^2 \mathbf{u}, \quad r > 1$$

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{u}} = 0, \quad \nabla \bar{p} = \nabla^2 \bar{\mathbf{u}}, \quad 0 < r < 1$$

$r = 1$ 处速度、应力界面条件

$$u = \bar{u} = 0,$$

$$v - \bar{v} = B\Theta(\theta) \left(\zeta - \xi_\varepsilon \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \right) \equiv B\Theta(\theta) \mathcal{Z}_3(\zeta),$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial r} - v \right) - \eta_r \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial r} - \bar{v} \right) &= \mathcal{B} \xi_\varepsilon \Theta(\theta) \frac{\tanh(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \left(3 + \frac{2}{\cosh(\zeta/2)} \right) - 4 \frac{\sinh^2(\zeta/4)}{\cosh(\zeta/2)} \frac{\partial c}{\partial \theta} \\ &\equiv B\Theta(\theta) \mathcal{Z}_4(\zeta) - \frac{\partial c}{\partial \theta} \mathcal{Z}_5(\zeta) \end{aligned}$$

浓度极化 (非均匀渗透压)

关键机理讨论

- 浓度极化效应： c 和 $\mathbf{u}$ 通过界面条件耦合，外场 B 为线性作用
- 诱导带电效应：诱导带电 ξ_ε 与界面 ζ 电势 $\mathcal{Z}_i(\zeta)$ 非线性项耦合

液滴电泳渐近定解问题的解析解

解析解结果与相关讨论：低表面带电 ζ 的退化情形

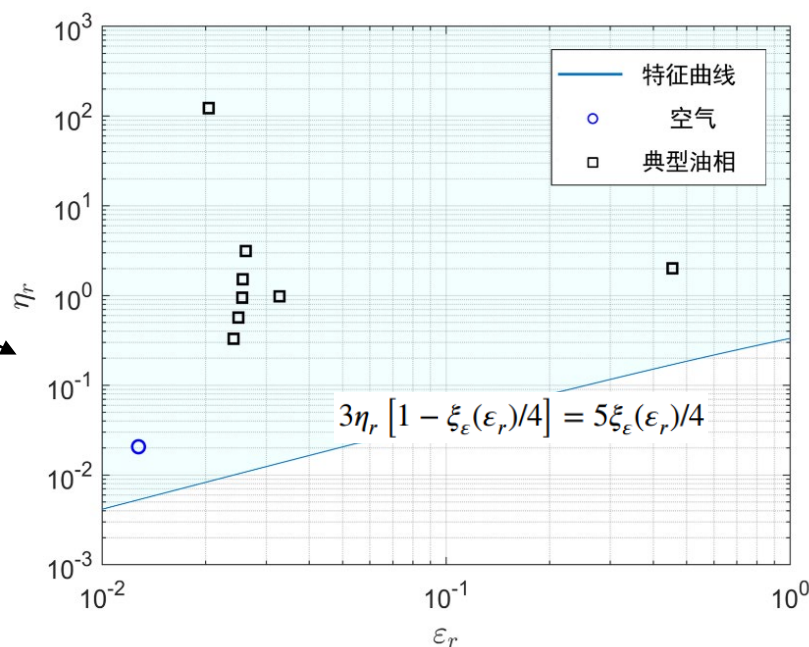
在 $\zeta \ll 1$ 条件下，可解得 $U = B\zeta \frac{3\eta_r(1 - \xi_\varepsilon/4) - (5\xi_\varepsilon/4)}{3\eta_r + 2}$

- $\eta_r \rightarrow \infty$ ：可退化为固体颗粒电泳公式 $U = B\zeta$
- $\xi_\varepsilon \rightarrow 0$ ：可退化为介电液滴的 Booth 线性叠加解

其中，

- B 为外场强度
- ζ 为液液界面电势
- $\xi_\varepsilon \sim \delta\varepsilon_r$

对于油水界面体系，均满足
迁移率 $U/B > 0$ 的条件

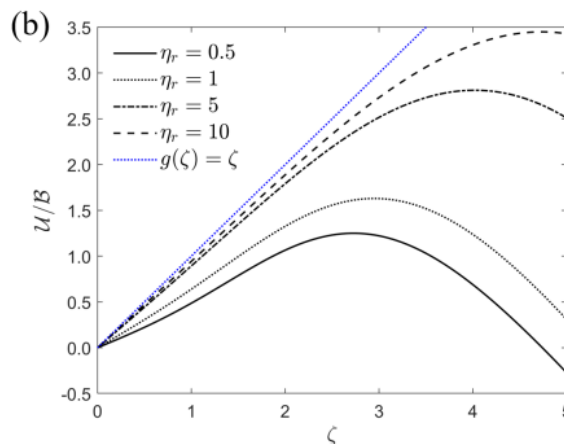
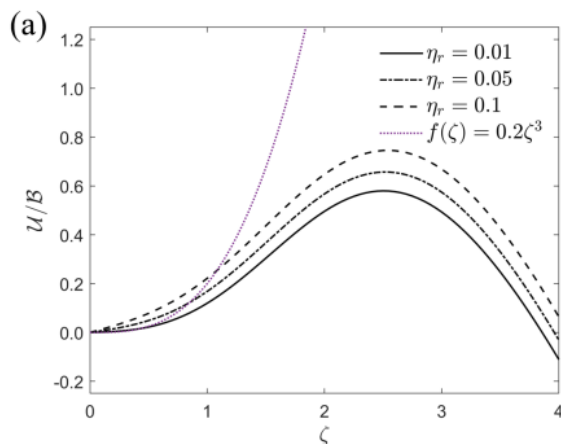


液滴电泳渐近定解问题的解析解

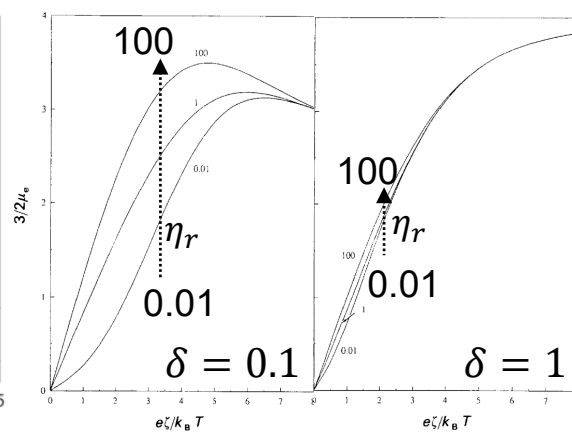
解析解结果与相关讨论：弱外加电场 B 的退化情形

在 $B \ll 1$ 条件下，可解得 $U = B \frac{3\eta_r \mathcal{Z}_3 - \mathcal{Z}_4 + 2\mathcal{Z}_1 \mathcal{Z}_5}{3\eta_r + 2 + \mathcal{Z}_2 \mathcal{Z}_5}$ ，其中， $\mathcal{Z}_i = \mathcal{Z}_i(\zeta, \xi_\varepsilon)$

- $\zeta \ll 1$: $\eta_r \ll 1$ 时 U/B 对 ζ 几乎呈现 ζ^3 标度关系
- $\zeta \gtrsim 1$: 将呈现 U/B 对 ζ 的非单调依赖性
- 由粗粒化方程，低粘 η_r 高次标度关系、高 ζ 非单调依赖性来自离子浓度极化



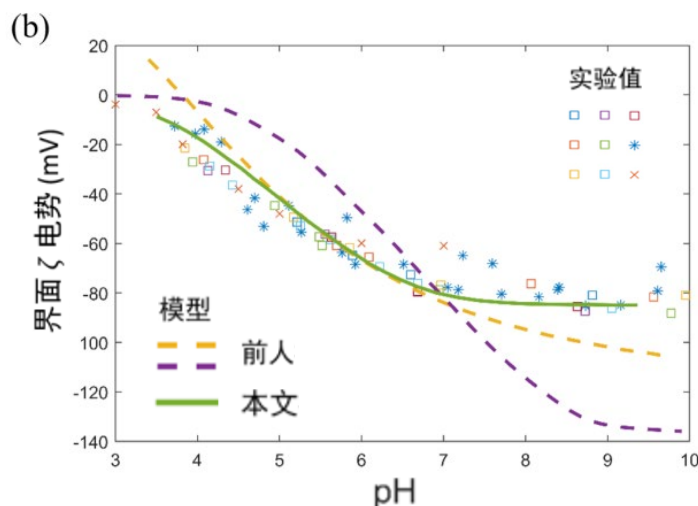
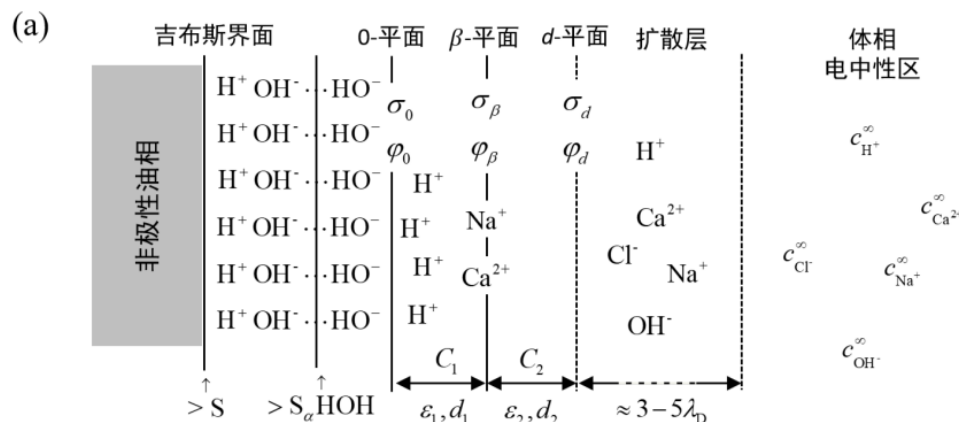
本文解析解



前人数值解
(考虑了吸附动力学)

奇异摄动解应用举例：非极性油带电机理建模

液液界面带电机理定量建模与参数物理意义讨论

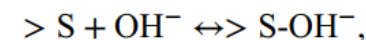


氢氧根离子饱和吸附密度 (拟合值)

$$\Gamma_{OH^-,max} = 1/17 \text{ nm}^{-2}$$

采用 Stern 型吸附等温线拟合

$$\frac{\Gamma_{>S-OH^-}}{\Gamma_{>S-OH^-,max}} = \frac{x_{OH^-}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta g_a + z_{OH^-} e \varphi_s}{k_B T}\right)}{1 + x_{OH^-}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta g_a + z_{OH^-} e \varphi_s}{k_B T}\right)},$$



$$K^{eq} = \frac{\Gamma_{>S-OH^-}}{\Gamma_{>S}} \frac{1}{c_{OH^-}^{\infty} \exp(-z_{OH^-} e \varphi_s / k_B T)}$$

$$K^{eq} c_{OH^-}^{\infty} = x_{OH^-}^{\infty} \exp\left(\frac{\Delta g_a}{k_B T}\right)$$

$$K_w = c_{H^+}^{\infty} c_{OH^-}^{\infty} \quad K_w = K_1 K^{eq}.$$

吸附自由能估计 $\Delta g_a \approx -25 k_B T$

与氢键的结合能量级相当



小结

- 应用**奇异摄动**方法求解了**宏观模型**，获得了薄双电层条件下的非极性油介电液滴**渐近定解问题**，给出了离子浓度极化与诱导表面带电的**耦合机理**。
- 获得了**液滴电泳**在低表面电势及弱外加电场条件下的**解析解**，在低表面电势下可退化为前人已有解析解，在弱外加电场条件下能够有效捕捉**离子浓度极化**引发的电泳迁移率对界面带电的**非单调依赖性**。
- 相关结果可直接用于液液界面带电的电泳测量与机理分析。

报告提纲

□ 引言

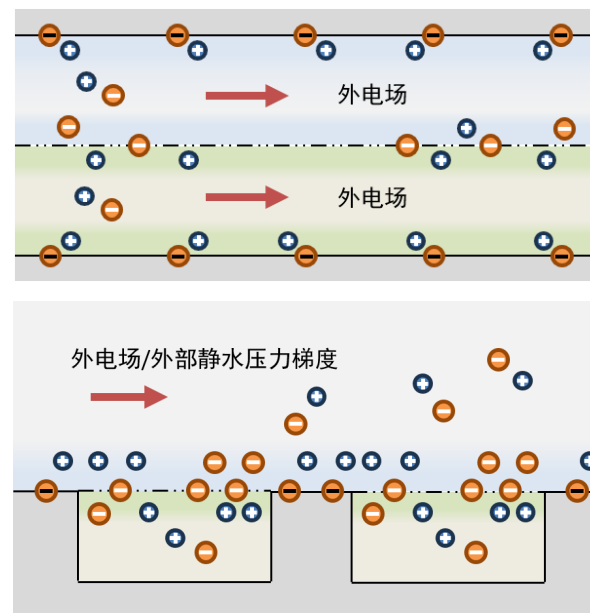
□ 非极性油电动机理研究

□ 极性油电动介观模型构建

- **【关键词】** 离子分布的附加自由能修正
- **【物理场景】** 两相平行电渗
- **【能力呈现】** 浸液滑移表面流动电势

□ 极性油电动机理研究

□ 总结



介观理论模型建立：对热力学描述的再考察

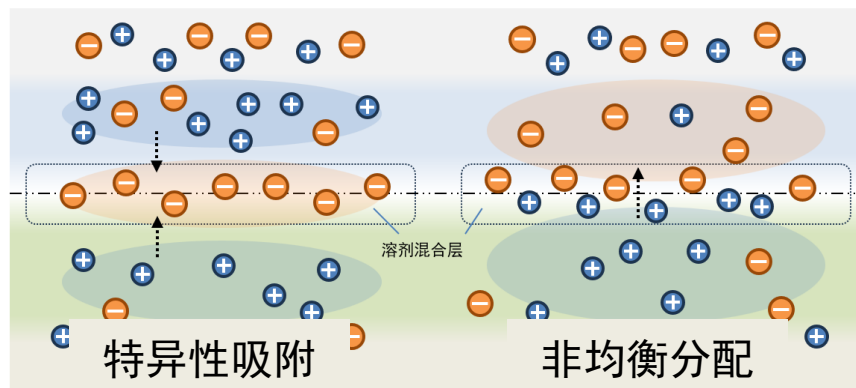
【注意到】平衡态离子分布的热力学描述可适应从而沟通多种带电机制

吸附自由能

$$\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 = \mu_{s,i}^0 - \mu_{\alpha,i}^0$$

$$\Delta_{\alpha}^s g_{a,i}^0 \equiv -k_B T \ln K_{a,i}^{s/\alpha}$$

离子的“吸附能力”



转移自由能

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0 \equiv \mu_{\beta,i}^0 - \mu_{\alpha,i}^0$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,i}^0 \equiv -k_B T \ln P_i^{\beta/\alpha}$$

离子的“透过能力”

微观机制：界面物理化学作用

$$\frac{\Gamma_{i_s}}{\Gamma_{i_s, \max}} = \frac{x_{i_s}^{\infty} \exp \left[-(e\varphi_s + \Delta g_{a,i_s})/k_B T \right]}{1 + x_{i_s}^{\infty} \exp \left[-(e\varphi_s + \Delta g_{a,i_s})/k_B T \right]}$$

微观机制：离子尺寸、带电量、溶剂介电常数

$$\Delta_{\beta}^{\alpha} g_{t,i}^0 (\text{Born}) = \frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon_0 r_{i, \text{bare}}} \left(\frac{1}{\epsilon_{\alpha}} - \frac{1}{\epsilon_{\beta}} \right)$$

非极性油：单侧吸附带电

极性油：含有机离子可双侧分配带电

多组分体系：分布电势与浓度分配比

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{\infty} \equiv \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{+}^0 + \Delta_{\alpha}^{\beta} \varphi_{-}^0}{2} \simeq \frac{k_B T}{2e} \ln \frac{P_{+}^{\beta/\alpha}}{P_{-}^{\beta/\alpha}} = -\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,+}^0 - \Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,-}^0}{2e}$$

$$c_r \equiv \frac{c_i^{\beta}}{c_i^{\alpha}} \simeq \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} = \sqrt{P_{+}^{\beta/\alpha} P_{-}^{\beta/\alpha}} = \exp \left(-\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,+}^0 + \Delta_{\alpha}^{\beta} g_{t,-}^0}{2k_B T} \right)$$



介观理论模型建立：界面带电的热力学

前人研究中面临的挑战：常用的电层模型难与介观模型相容

思路：借鉴中性溶质输运，提出修正的泊松-玻尔兹曼方程

核心创新：界面附加自由能修正，溶质-溶剂的有效相互作用

附加势：转移/吸附自由能分段，或采用泛函理论或粒子模拟

$$n_i = n_{i,w} \exp \left[-\frac{z_i e \phi}{k_B T} - \frac{\Delta g_i(\phi)}{k_B T} \right],$$

$$-\nabla \cdot (\epsilon_w(\phi) \nabla \phi) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_i,$$

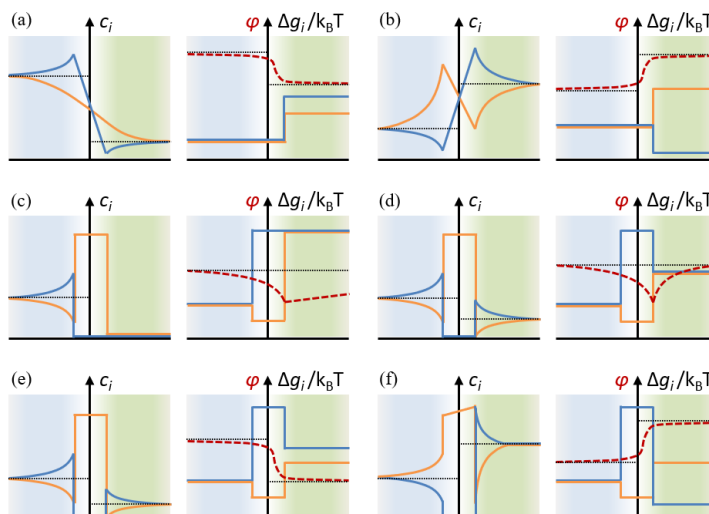
$$\Delta g_i(\phi) = \Delta g_{t,i}(\phi) + \Delta g_{a,i}(\phi)$$

$$\phi = \tanh(d_s/d_{pf})$$

模型优势(动机)：可给出吸附和分配的统一完整描述，易于耦合进非平衡描述

示例：含两种溶质离子的带电液液界面系统浓度与自由能分布示意图

液相 $\alpha | \beta$ 阳离子 $\oplus$ | 阴离子 $\ominus$ 双侧扩散层区域



简单分配带电
[仅非均衡分配]

简单吸附带电
[仅特异性吸附]

分配吸附耦合带电
[同时包含二者]



介观理论模型建立：界面电动输运的动力学

前人研究中面临的挑战：吸附动力学难纳入非平衡模型

思路：将自由能修正拓展至非平衡的电动输运模型

核心创新：将界面附加热力学修正拓展至非平衡化学势

化学势：由系统完整形式的自由能泛函的变分给出

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\mathcal{M}(\phi) \nabla \mu_\phi)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\omega_i(\phi) \nabla \mu_i) + r_i,$$

$$\mu_\phi \equiv \mu_\phi^{\text{mix}} + \mu_\phi^{\text{spec}} + \mu_\phi^{\text{el}},$$

$$\mu_i = \mu_i^0(\phi) + k_B T \ln n_i + z_i e \phi$$

模型优势(动机)：界面带电与电动相结合的统一视角

- 分配与吸附带电机理，界面电荷切向输运
- 可用求解器选择多样，可拓展至相关领域研究

静电泊松方程

$$-\nabla \cdot (\epsilon(\phi) \nabla \phi) = \rho_e \equiv \sum_i z_i e n_i,$$

连续性方程和动量方程

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0,$$

$$\rho(\phi) \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot (\mathbf{T}^\eta + \mathbf{T}^e) + \mathbf{F}^\gamma.$$

$$\mathbf{T}^\eta = \eta(\phi) (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T),$$

$$\mathbf{T}^e = -\frac{1}{2} \epsilon(\phi) E^2 \mathbf{I} + \epsilon(\phi) \mathbf{E} \mathbf{E},$$

$$\mathbf{F}^\gamma \equiv -\nabla p - \phi \nabla \mu_\phi^{\text{mix}}.$$

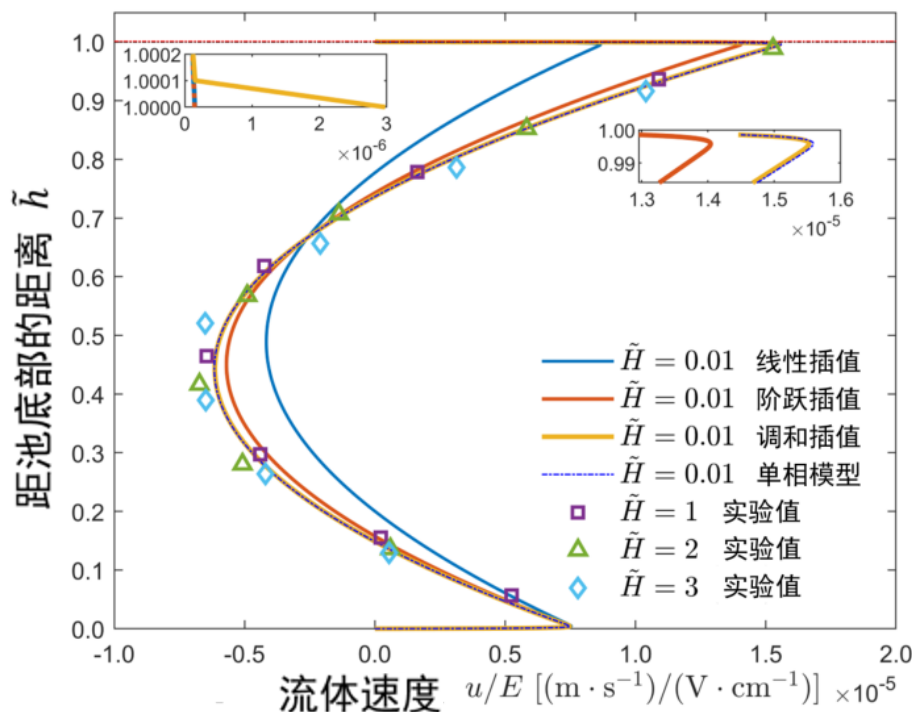
$$p = p^{\text{ideal}} + p^{\text{mix}} + p^{\text{spec}}$$

其中，物性参数 $\epsilon(\phi), \eta(\phi), \omega_i(\phi)$ 需要采用与序参数 ϕ 相关的插值函数确定



模型验证：与退化单相电动解的相容性

与单相理论解和实验对比，考察吸附带电下动力粘度比和粘度插值函数的影响



$$\zeta_{sl} = -110 \text{ mV}$$

$$\sigma_{lg} = -0.17 \text{ C/m}^2$$

$$\eta_r = 1000$$

$$\varepsilon_r = 1/80$$

$$\mathcal{G}_{t,\pm} = 300 \gg 1$$

$$\eta_{\text{lin}}(\phi) = \phi_w \eta_w + \phi_a \eta_a,$$

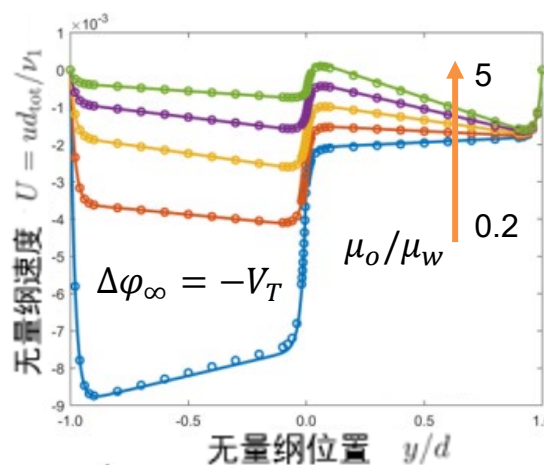
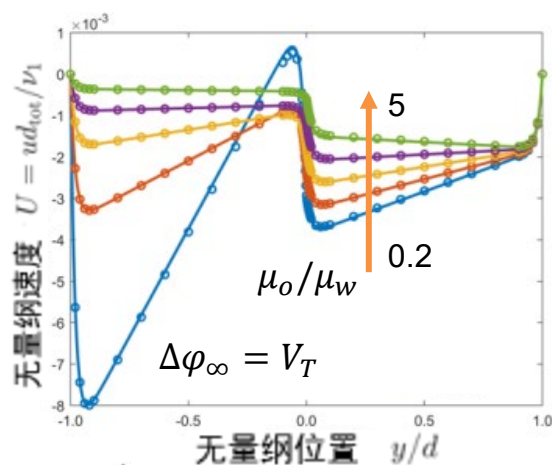
$$\eta_{\text{heav}}(\phi) = \eta_w + (\eta_a - \eta_w) \mathcal{H}(\phi_a - 0.5),$$

$$\eta_{\text{harm}}(\phi) = \frac{1}{\phi_w/\eta_w + \phi_a/\eta_a},$$

- 当动力粘度的比值较大，且扩散层和溶剂混合层厚度相当（这一情形在实际中常见）时，界面物性参数分布在定量解释实验测得的电动流动速度剖面时十分重要
- 动力粘度的阶跃和调和插值策略与单相电动结果最为接近

模型对比与修正：分配带电的溶剂混合层电势跳跃

与宏观解析解验证，考察分配带电下小介电常数比的界面电势跳跃

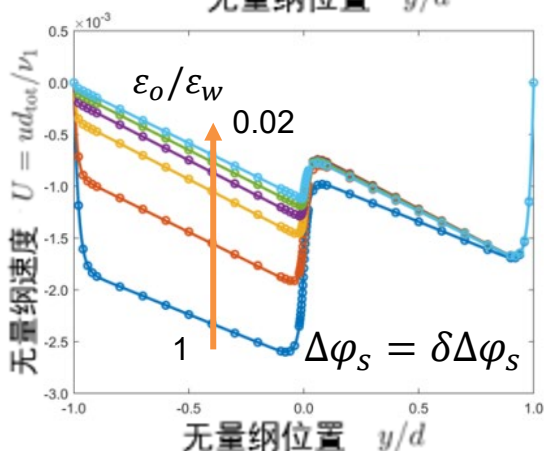
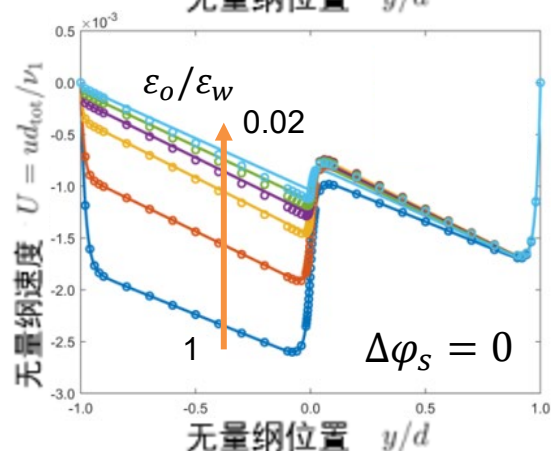


$$\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$$

$$n_r = \varepsilon_r = \eta_r = \rho_r = 1$$

$$\sigma_{ll} = 0$$

在温和参数范围内，介观与宏观模型吻合良好



$$\zeta_1 = \zeta_2 = V_T$$

$$n_r = \eta_r = \rho_r = 1$$

$$\sigma_{ll} = 0, \Delta\phi_\infty = -V_T$$

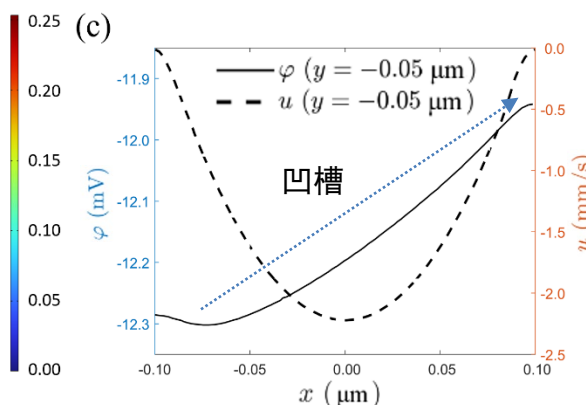
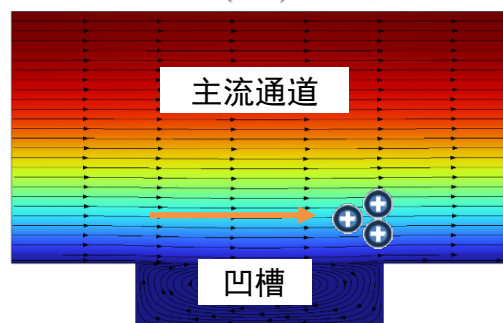
在小介电常数比时，界面电势跳跃不可忽略，半经验修正后吻合良好

$$\partial_y \varphi_{\alpha,s} = (-1)^{\alpha+1} \frac{V_T}{\lambda_{D,\alpha}} \frac{Z_\alpha - f_\alpha}{\sinh H_\alpha}, \quad \delta\Delta\phi_s = (\varepsilon_+ \partial_y \varphi_{w,s} + \varepsilon_- \partial_y \varphi_{o,s}) \frac{\varepsilon_w - \varepsilon_o}{\varepsilon_w + \varepsilon_o} \left(1 - \frac{4|\sigma_{ll}|d_{pf}}{\varepsilon_s V_T} \right)$$

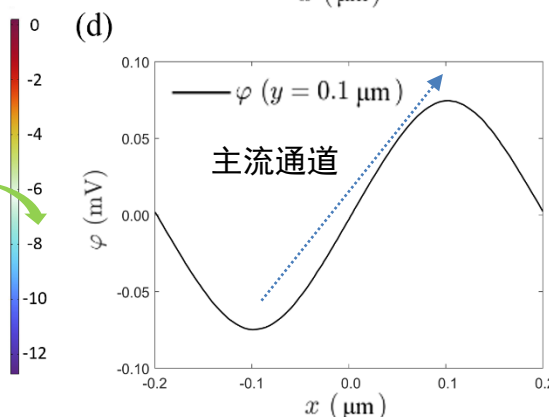
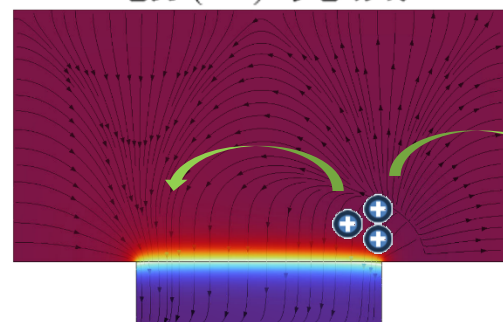
模型能力呈现：界面非平衡输运的直接数值模拟

通过浸液滑移表面的双侧流动电势效应展现模型处理复杂界面电动输运的能力

(a) 速度大小 (m/s) 与速度场



(b) 电势 (mV) 与电场线



主流通道 $0.4 \times 0.2 \mu\text{m}^2$
浸液凹槽 $0.2 \times 0.05 \mu\text{m}^2$

$$\lambda_D \approx 10 \text{ nm}$$

$$\Delta\varphi_\infty = -0.5 V_T$$

$$\sigma_{ll} = \sigma_{sl} = 0$$

$$\eta_r = \rho_r = \varepsilon_r = 1$$

- 主流通道中，阳离子聚集在下游，形成正的流动电势
- 凹槽侧，流动电势也为正，与漩涡掺混及分布电势的影响有关

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{int,down}} - \varphi_{\text{int,up}} &= (\varphi_{\text{int,down}} - \varphi_{\text{ext,down}}) + (\varphi_{\text{ext,down}} - \varphi_{\text{ext,up}}) + (\varphi_{\text{ext,up}} - \varphi_{\text{int,up}}) \\ &= \Delta\varphi_\infty + (\varphi_{\text{ext,down}} - \varphi_{\text{ext,up}}) + (-\Delta\varphi_\infty) \\ &= \varphi_{\text{ext,down}} - \varphi_{\text{ext,up}} \end{aligned}$$

双侧流动电势效应的定性解释



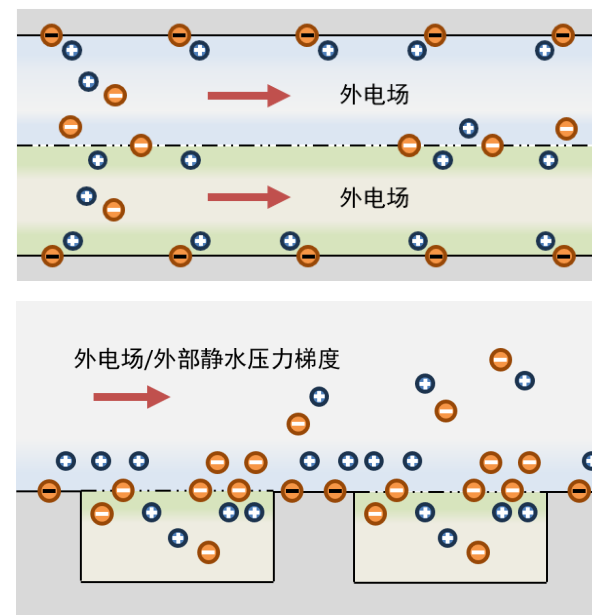
小结

- 建立了基于附加自由能修正的带电液液界面介观模型，实现了分配与吸附带电相结合的统一描述，易于拓展到非均匀带电的非平衡输运情形的描述。
- 基于电渗实验验证了介观模型的适用性，采用介观模型评估了间断界面模型的有效性，提出了分配效应显著时的间断界面条件电势跳跃条件修正。
- 相关模型能够成功捕捉浸液滑移表面的双侧流动电势行为。



报告提纲

- 引言
- 非极性油电动机理研究
- 极性油电动介观模型构建
- 极性油电动机理研究：以分配吸附竞争为例
 - 【关键词】弱外电场，正则摄动方法
 - 【物理场景】两相平行电渗
 - 【应用举例】浸液滑移表面电渗
- 总结





介观模型的完整表述

相场方程与溶剂混合自由能对应的化学势

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi = \nabla \cdot (\mathcal{M} \nabla \mu_\phi),$$

$$\mu_\phi^{\text{mix}} \equiv \frac{\delta \mathcal{F}^{\text{mix}}}{\delta \phi} = \Lambda \left[-\nabla^2 \phi + \frac{(\phi^2 - 1) \phi}{\epsilon_{\text{pf}}^2} \right]$$

连续性方程、动量方程、静电泊松方程

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0,$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \bar{\rho} \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\eta} \nabla \mathbf{u}) + \mathbf{F}_{\text{st}} + \mathbf{F}_{\text{e}},$$

$$-\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \varphi) = \rho_e = \sum_i e z_i n_i.$$

有效附加自由能函数组成

组分守恒方程：修正 Nernst-Planck 方程

$$\Delta g_i(\phi) = \Delta g_i^{(\text{t})}(\phi) + \Delta g_i^{(\text{a})}(\phi), \quad \gamma_i^\phi \equiv \exp\left(\frac{\Delta g_i(\phi)}{k_B T}\right) \rightarrow \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left(n_i \mathbf{u} - \bar{D}_i \left(\nabla n_i + n_i \nabla \ln \gamma_i^\phi \right) - \frac{z_i e \bar{D}_i}{k_B T} n_i \nabla \varphi \right) = 0.$$

分配
(势垒)

$$\Delta g_i^{(\text{t})}(\phi) = \begin{cases} 0, & \phi \leq \tilde{\phi}(d_{\text{part}}), \\ \Delta g_{\text{t},i}, & \phi > \tilde{\phi}(d_{\text{part}}), \end{cases}$$

吸附
(势阱)

$$\Delta g_i^{(\text{a})}(\phi) = \begin{cases} 0, & \phi \leq \tilde{\phi}(d'_{\text{ad}}) \text{ or } \phi \geq \tilde{\phi}(d_{\text{ad}}), \\ \Delta g_{\text{a},i}, & \tilde{\phi}(d'_{\text{ad}}) < \phi < \tilde{\phi}(d_{\text{ad}}). \end{cases}$$

物性参数插值

界面张力与电场力

$$\bar{\epsilon} \equiv \epsilon(\phi) = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \phi_{\alpha},$$

$$\tilde{\mathbf{F}}_{\text{st}} = \mu_{\phi} \nabla \phi$$

$$\bar{\rho} \equiv \rho(\phi) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \phi_{\alpha},$$

$$\mathbf{F}_{\text{e}} = \rho_e \mathbf{E} - (1/2) E^2 \nabla \bar{\epsilon}$$

$$\bar{\eta} \equiv \eta(\phi) = \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} \phi_{\alpha}.$$

如何求解？

前人研究面临的挑战：浓度场的动态演化依赖于界面位置，求解耗时



介观模型的定量求解：正则摄动方法

【注意到】外电场相比双电层电场通常较弱, $\delta\varphi/\varphi^{eq} \ll 1$, $B_E \sim E_\infty/E_\zeta \ll 1$

思路：借鉴介电固体电动的处理方案，以外场为微扰进行正则摄动

“正则”：弹性变形

优势：将强非线性问题简化为扰动线性问题，方便数值求解

摄动物理场

$$\varphi = \varphi^{eq} + \delta\varphi, n_i = n_i^{eq} + \delta n_i,$$

$$\mathbf{u} = \mathbf{0} + \delta\mathbf{u}, p = p^{eq} + \delta p.$$

零阶方程组

$$\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \varphi^{eq}) = - \sum_i z_i e n_i^{eq},$$

$$\nabla \cdot \left(\left(\nabla n_i^{eq} + n_i^{eq} \nabla \ln \gamma_i^\phi \right) - \frac{z_i e n_i^{eq}}{k_B T} \nabla \varphi^{eq} \right) = 0,$$

$$0 = -\nabla p^{eq} + \mathbf{F}_e^{eq},$$

在稳态条件下，忽略电荷的对流弛豫效应

$$\nabla \cdot (\bar{\epsilon} \nabla \delta\varphi) = - \sum_i z_i e \delta n_i,$$

$$\nabla \cdot \left\{ \bar{D}_i n_i^{eq} \left[\nabla (\delta \ln n_i) + \frac{z_i e}{k_B T} \nabla \delta\varphi \right] \right\} = 0.$$

两相平行电渗条件下
电化学准平衡态输运

$$\begin{aligned} \delta n_i &= 0 \\ \nabla \delta\varphi &= -E_\infty \end{aligned}$$

退化为修正泊松-玻尔兹曼方程的离子-电势分布和内外场线性叠加形式



正则摄动方法的验证：两相平行电渗的直接数值模拟

通过介观模型的直接数值模拟验证正则摄动方法准确性

$$\Delta\varphi_{\infty} = -2V_T$$

$$\sigma_{ll} = \sigma_{sl} = 0$$

$$W = 1 \mu\text{m}$$

$$\lambda_D \simeq 10 \text{ nm}$$

进出口边界条件 [u, p, c 周期性]

φ 在两相均延伸到无穷远

$$\varphi_{\text{out},2} - \varphi_{\text{out},1} = \varphi_{\text{in},2} - \varphi_{\text{in},1} = \Delta\varphi_{\infty}$$

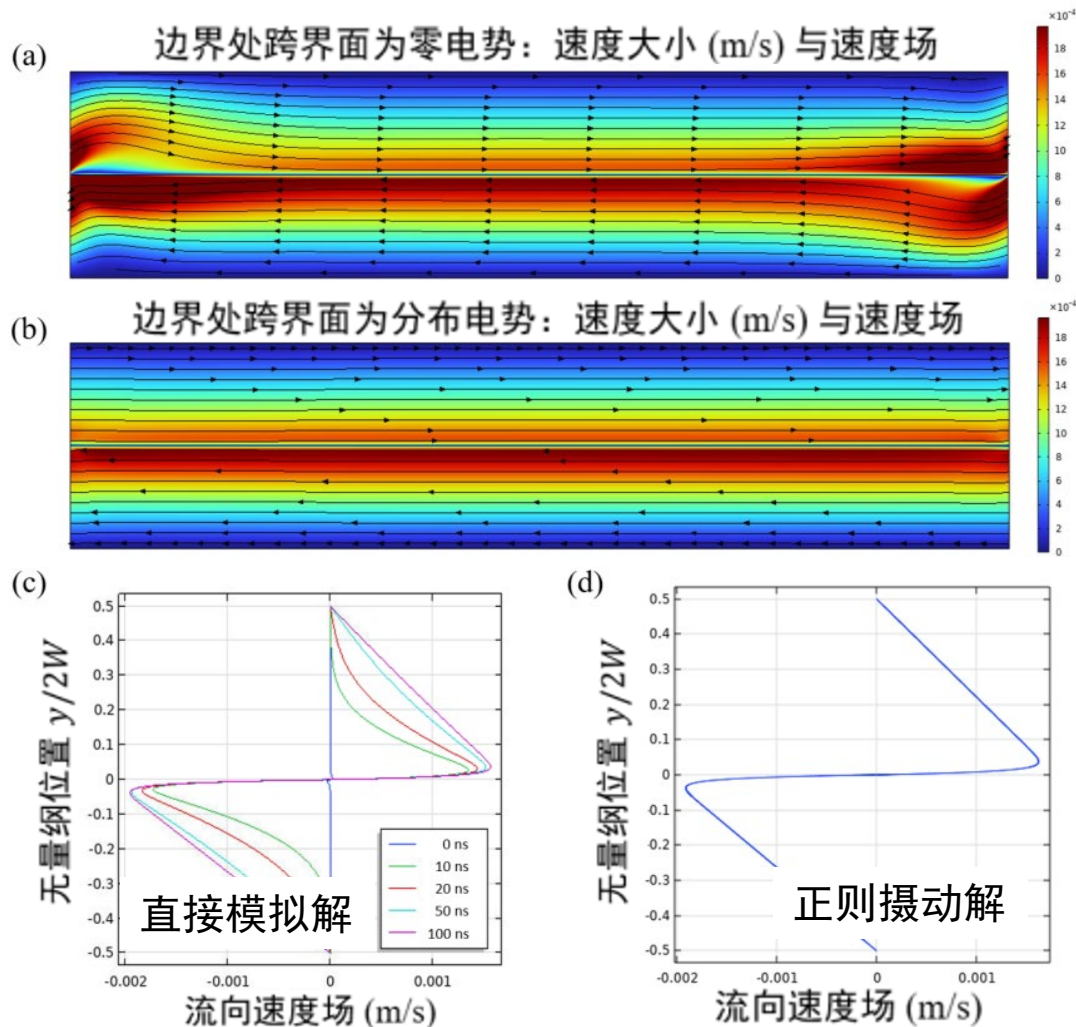
$$\varphi_{\text{out},\alpha} - \varphi_{\text{in},\alpha} = E_{\infty} L$$

方案 (a): 进(出)口均匀电势

$$\varphi_{\text{in}} = \text{const}, \quad \varphi_{\text{out}} = \text{const} + E_{\infty} L,$$

方案 (b): 进(出)口阶跃电势

$$\varphi_{\text{in}}(\phi) = \Delta\varphi_{\infty} H(\phi), \quad \varphi_{\text{out}} = \Delta\varphi_{\infty} H(\phi) + E$$



模拟所需时长：数天 $\rightarrow$ 数小时



两相平行电渗体系：分配吸附竞争效应

采用真实体系物性（正癸烷 (np) 和硝基苯 (p)），研究杂质浓度对速度剖面的影响

- 吸附 - 实验结果
- 分配 - 非局域静电模型

$$\mathcal{G}_{a,OH^-} = -25, \mathcal{G}_{a,others} \approx 10 \gg 1,$$

$$\mathcal{G}_{t,OH^-}^{(np)} = 471.05, \mathcal{G}_{t,OH^-}^{(p)} = 18.45,$$

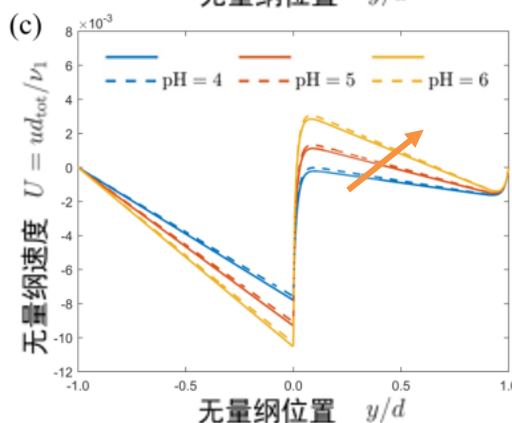
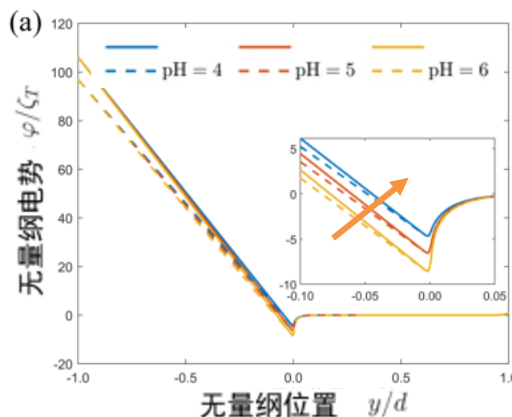
$$\mathcal{G}_{t,H^+}^{(np)} = 353.65, \mathcal{G}_{t,H^+}^{(p)} = 7.51,$$

$$\mathcal{G}_{t,K^+}^{(np)} = 533.96, \mathcal{G}_{t,K^+}^{(p)} = 5.47,$$

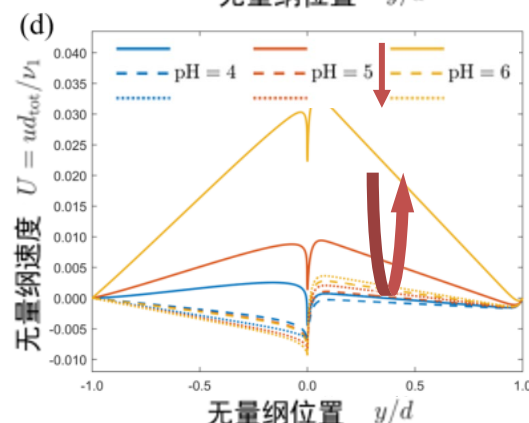
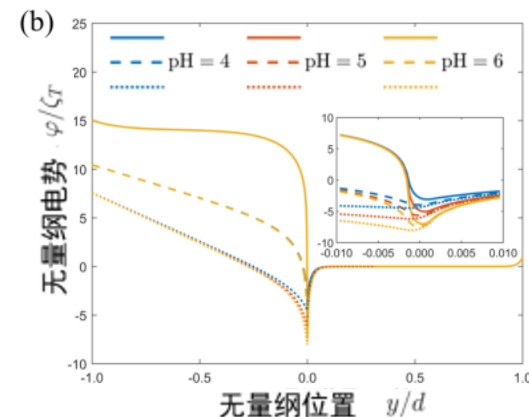
$$\mathcal{G}_{t,Cl^-}^{(np)} = 464.26, \mathcal{G}_{t,Cl^-}^{(p)} = 18.66,$$

$$\mathcal{G}_{t,Ph_4As^+}^{(np)} = 244.80, \mathcal{G}_{t,Ph_4As^+}^{(p)} = -16.75$$

- 非极性油流速对杂质浓度呈单调性，而极性油更复杂
- 吸附机制无显著差异
- 分配机制影响是主要原因



非极性油 - 水界面



极性油 - 水界面

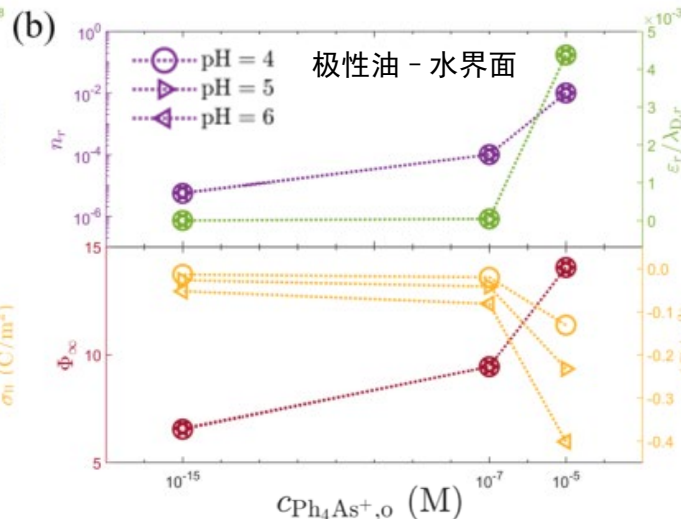
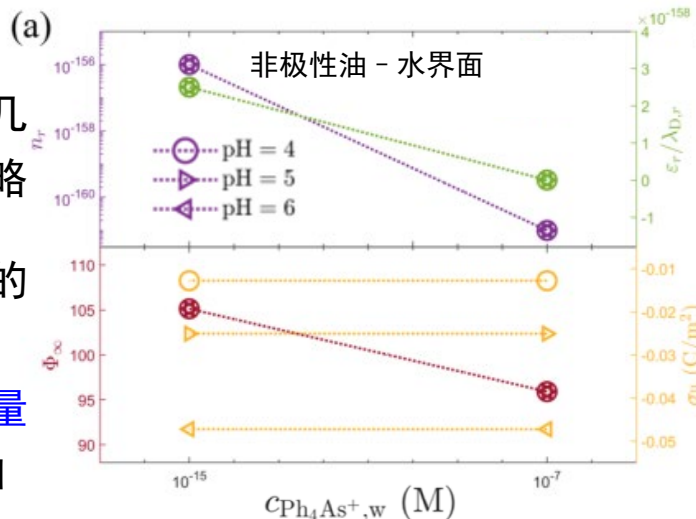


两相平行电渗体系：分配吸附竞争效应

无量纲参数影响机制与杂质对流量比的影响机理特征

离子分配几乎可以忽略

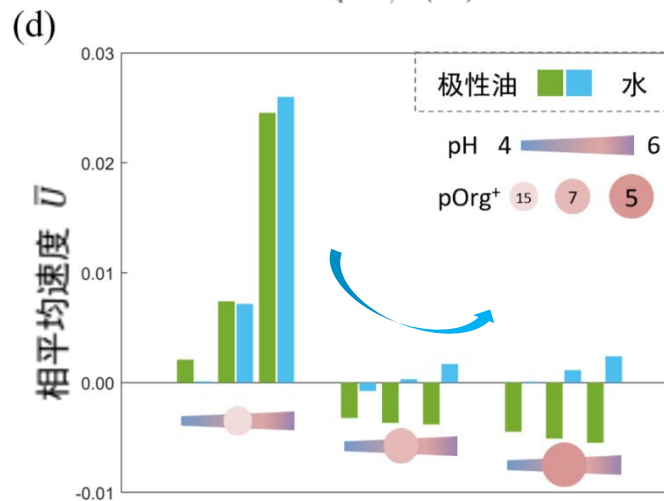
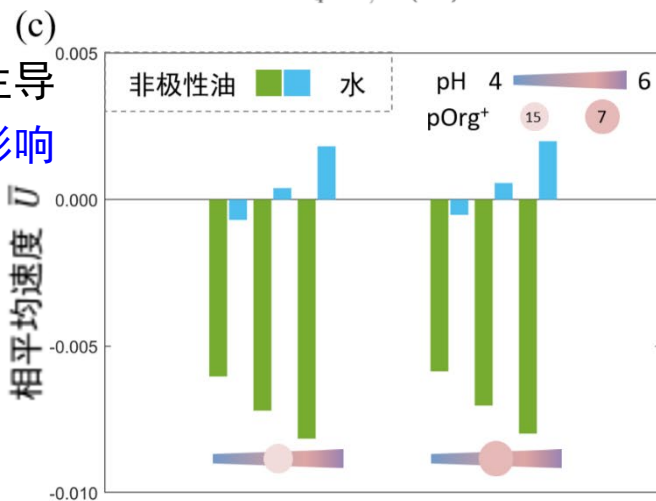
分布电势的影响极弱，
吸附带电量有所增加



双电层电容比显著升高

分布电势的影响增强，
吸附带电量显著增加

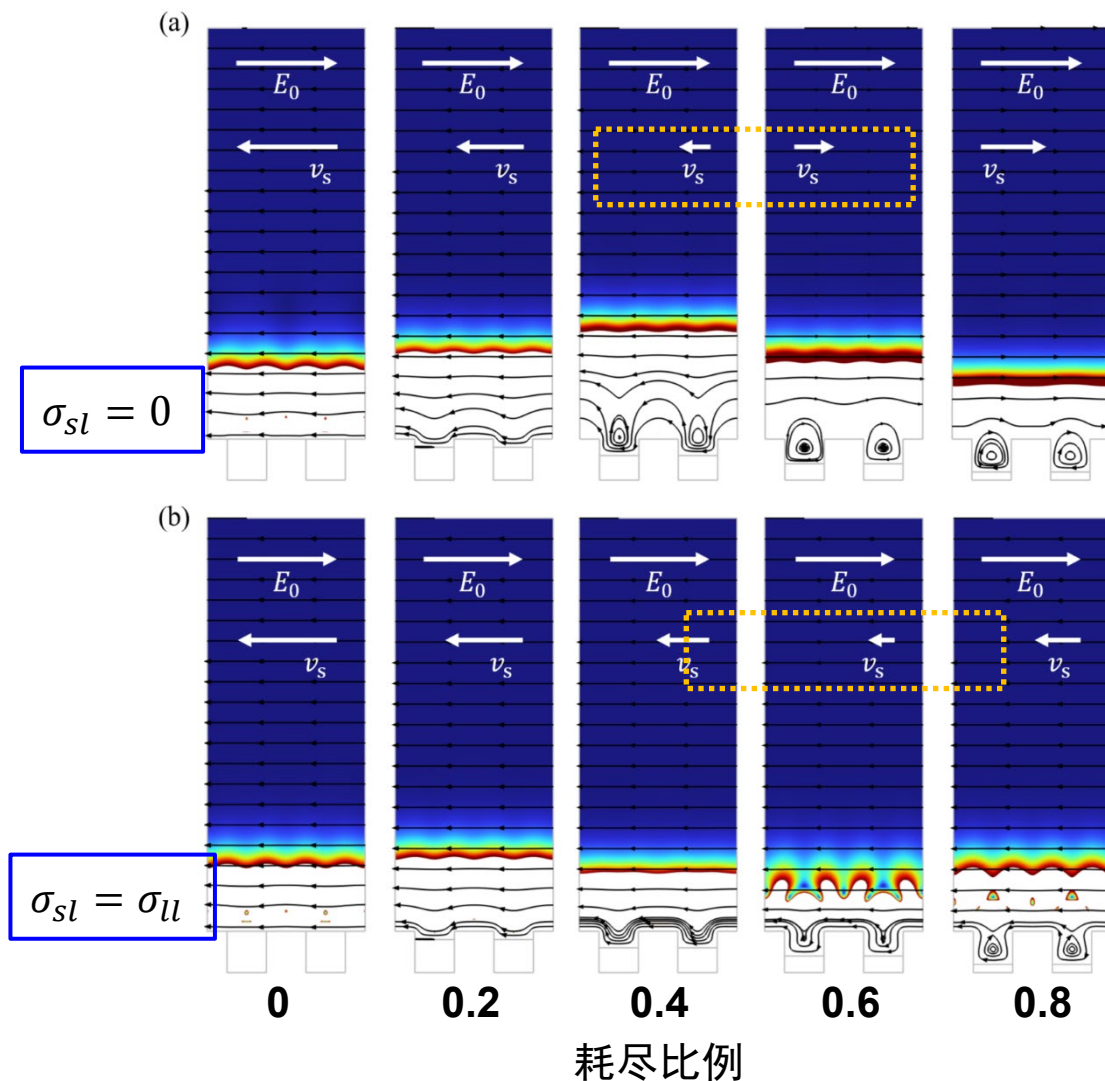
吸附带电主导
分配带电影响很小



分配与吸附存在竞争非单调效应

正则摄动方法应用：复杂几何约束的电动输运

浸液滑移表面电渗体系中，极性油耗尽和几何约束诱导的电渗速度反转



主流通道 $0.4 \times 1 \mu\text{m}^2$
浸液凹槽 $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$

$$\lambda_D \approx 10 \text{ nm}$$

$$\sigma_{ll} = 2.82 \text{ C/m}^2$$

只考虑无机离子、单侧带电

表 6.3 不同固液界面带电量下的电渗滑移速度

耗尽比例	$\sigma_{sl} = 0$	$\sigma_{sl} = \sigma_{ll}$
0	-9.86×10^{-2}	-1.70×10^0
0.2	-3.94×10^{-2}	-9.89×10^{-1}
0.4	-3.22×10^{-3}	-6.12×10^{-1}
0.6	5.38×10^{-3}	-5.31×10^{-1}
0.8	5.40×10^{-3}	-5.35×10^{-1}

- 耗尽效应增强了凹槽对流动的约束，改变了涡量作用范围，导致电渗方向反转或使得电渗滑移呈现极小值



小结

- 应用正则摄动方法求解了介观模型，获得了弱外电场条件下的渐近定解问题。
- 基于真实体系物性，开展了极性油两相平行电渗的分配吸附竞争机理研究，发现了两相电渗流量比对杂质离子浓度的非单调依赖性。
- 相关方法（及其延伸）被应用于其他大尺度体系，发现了浸液滑移表面电渗的速度反转，并解析了两相流动电势的三维效应（见附页）。



报告总结

非极性油：吸附为主，考察离子浓度极化

极性油：含分配影响，考察带电机制竞争

未考虑溶剂混合效应的
宏观模型
(广泛采用)

宏观模型
评估与修正

界面电势跳跃
修正模型

极性油电动的介观模型构建 (第 2 章)

自由能修正的多相多组分相场模型

实现了带电机制与非平衡输运统一描述

能力：浸液滑移表面双侧流动电势

薄双电层条件 – 奇异摄动方法

揭示了高带电量下非单调电泳迁移率

应用：非极性油表面带电建模

宏观模型摄动解与非极性油机理 (第 4 章)

弱外电场条件 – 正则摄动方法

揭示了两相平行电渗流量比非单调依赖

延伸：浸液滑移表面电渗速度反转

介观模型摄动解与极性油机理 (第 5 章)



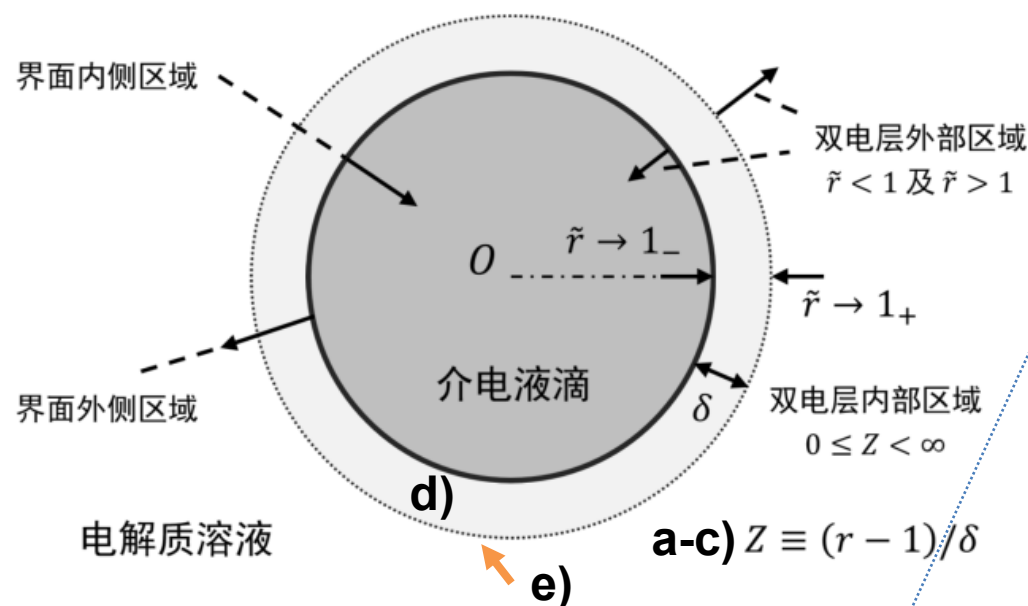
主要创新点

- 理论模型上，建立了基于附加自由能修正的液液界面带电机制与电动输运**介观模型**，实现了分配与吸附带电机理及界面非平衡电动输运的**统一描述**，提出了界面**电势跳跃修正模型**
- 求解方法上，发展了液液电动模型的**正则摄动和奇异摄动**求解方法，给出了弱外电场和薄双电层条件下的**渐近形式或封闭解析解**，提高了数值求解效率并可开发相关实验测量方法
- 输运机理上，揭示了分配吸附竞争引发的两相平行电渗**非单调流量比效应**，阐明了液滴电泳中离子浓度极化与诱导表面带电的耦合机理，发现了迁移率对界面带电的**非单调依赖特性**



谢 谢！

宏观模型求解：奇异摄动方法



最终目标：外部区域的粗粒化方程和有效边界条件

- a) 设置变量：双电层内变量 Z 和外变量 r
- b) 量级估计：内部和外部区域的物理场量级
- c) 摄动展开：内部和外部区域的各阶控制方程
- d) 内解求解：逐阶求解内部区域的物理场分布
- e) 有效边界：渐近匹配获得外部区域的有效边界条件

坐标变换 $\frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial Z}$

$$\nabla^2 \doteq \frac{1}{\delta^2} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{2}{\delta} \frac{\partial}{\partial Z}$$

$$(\nabla^2 \mathbf{A}) \cdot \mathbf{e}_r = \nabla^2 A_r - 2A_r + \mathcal{O}(\delta),$$

$$(\nabla^2 \mathbf{A}) \cdot \mathbf{e}_\theta = \nabla^2 A_\theta - \frac{A_\theta}{\sin^2 \theta} + 2 \frac{\partial A_r}{\partial \theta} + \mathcal{O}(\delta).$$

内解展开

$$\varphi = \Phi_0(Z, \theta) + \delta \Phi_1(Z, \theta) + \dots,$$

$$c^\pm = C_0^\pm(Z, \theta) + \delta C_1^\pm(Z, \theta) + \dots,$$

$$v = V_0(Z, \theta) + \delta V_1(Z, \theta) + \dots,$$

$$u = \delta U_1(Z, \theta) + \dots,$$

$$p = \delta^{-2} P_{-2}(Z, \theta) + \delta^{-1} P_{-1}(Z, \theta) + \dots$$

外解展开

$$f = f_0 + \delta f_1 + \dots$$

首阶匹配

$$C_0^\pm \rightarrow c_0, \quad \Phi_0 \rightarrow \varphi_0, \quad V_0 \rightarrow v_0,$$

次阶匹配

$$\Phi_1 \rightarrow \varphi_1, \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial Z} \rightarrow \frac{\partial \varphi_0}{\partial r}, \quad C_1^\pm \rightarrow c_1, \quad \frac{\partial V_1}{\partial Z} \rightarrow \frac{\partial v_0}{\partial r}$$



介观模型构建：与宏观模型对比

如何体现扩散界面特征？与两相平行电渗的宏观解析解对比

离子分配：转移自由能

$$-\frac{G_{t,+} + G_{t,-}}{2} = \ln n_r,$$

$$-\frac{G_{t,+} - G_{t,-}}{2} = \Phi_\infty.$$

离子吸附：界面吸附电荷密度

$$\rho_{\text{fix}}(\phi) = \begin{cases} \frac{\sigma_{\parallel}}{2d_{\text{pf}}}, & |\phi| \leq \tilde{\phi}(d_{\text{pf}}) \\ 0, & |\phi| > \tilde{\phi}(d_{\text{pf}}) \end{cases}$$

$$G_{a,i} \gg 1$$

宏观解析解参数

$$Z_\alpha = \frac{\zeta_{\text{sl}}^{(\alpha)}}{V_T}, Q_s = \frac{\sigma_{\parallel}/V_T}{(\epsilon_1/\lambda_{D,1}) \coth H_1}, Z_d = \frac{\Delta_1^2 \varphi_\infty - \Delta_1^2 \varphi_s}{V_T}, A = \frac{\cosh H_2}{\cosh H_1}, B = \frac{(\epsilon_2/\lambda_{D,2}) \coth H_2}{(\epsilon_1/\lambda_{D,1}) \coth H_1}, \mathcal{X} = \frac{\eta_2/d_2}{\eta_1/d_1}.$$

固体表面
带电

液液界面
吸附带电

液液界面分配带电
(考虑电势跳跃贡献)

几何尺寸
比

扩散层电容
比

粘性切应力
比

电势

$$\lambda_{D,\alpha}^2 \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_\alpha}{\partial y^2} = \tilde{\varphi}_\alpha.$$

$$\left. (\varphi_1 - \varphi_\infty^{(1)}) \right|_{y=d_1} = \zeta_{\text{sl}}^{(1)}, \left. (\varphi_2 - \varphi_\infty^{(2)}) \right|_{y=-d_2} = \zeta_{\text{sl}}^{(2)},$$

$$\left. (\varphi_1 - \varphi_2) \right|_{y=0} = -\Delta_1^2 \varphi_s; \left(\epsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} - \epsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = -\sigma_{\parallel}.$$

速度

$$0 = \eta_\alpha \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial y^2} + \rho_{e,\alpha} E,$$

$$u_1|_{y=d_1} = 0, u_2|_{y=-d_2} = 0,$$

$$(u_1 - u_2)|_{y=0} = 0, \left(\eta_1 \frac{\partial u_1}{\partial y} - \eta_2 \frac{\partial u_2}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = -\sigma_{\parallel} E.$$

解析解
(待定系数)

$$\Phi_1 = f_1 \frac{\cosh y_1 H_1}{\cosh H_1} + (Z_1 - f_1) \frac{\sinh y_1 H_1}{\sinh H_1}, U_1 = U_{\text{EO},1}^{(1)} (\Phi_1 - Z_1) - \frac{\mathcal{X} U_s}{1 + \mathcal{X}} (1 - y_1),$$

$$\Phi_2 = f_2 \frac{\cosh y_2 H_2}{\cosh H_2} - (Z_2 - f_2) \frac{\sinh y_2 H_2}{\sinh H_2}, U_2 = U_{\text{EO},1}^{(2)} (\Phi_2 - Z_2) + \frac{U_s}{1 + \mathcal{X}} (1 + y_2).$$

形状参数

$$f_1 = \frac{Z_1 + B Z_2 / A}{1 + B} + \left(\frac{Q_s + B Z_d}{1 + B} \right) \cosh H_1, U_{\text{EO},\beta}^{(a)} = \frac{U_{\text{EO}}^{(a)} (d_1 + d_2)}{v_\beta}, U_{\text{EO}}^{(a)} = \frac{\epsilon_a V_T E}{\eta_a},$$

$$f_2 = \frac{B Z_2 + A Z_1}{1 + B} + \left(\frac{Q_s - Z_d}{1 + B} \right) \cosh H_2, U_s = U_{\text{EO},1}^{(1)} (\Phi_1(0) - Z_1) - U_{\text{EO},1}^{(2)} (\Phi_2(0) - Z_2).$$

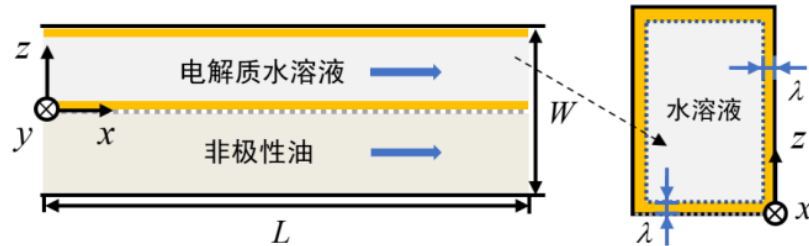
两相流动电势求解：大尺度电动运输的三维效应

采用正则摄动的类似思想，固体表面带电对整体流动电势的影响

系统构型

$$\rho_e \simeq -\epsilon \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) 1_\Omega + \iota \sigma_{\parallel} D(z)$$

$$0 = -\frac{dp}{dx} + \eta \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right)$$



求解方法： $H \ll W, L$ ，基于二维近似解修正函数 $u_x(y, z) = \left(-\frac{dp}{dx} \right) \frac{4H^2}{\pi^3 \eta} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^3} \left[1 - \frac{\cosh(n\pi z/H)}{\cosh(n\pi W/2H)} \right] \sin \left(n\pi \frac{y}{H} \right)$

$$\mathcal{L}(y, z) = \frac{8}{\pi^3} \sum_{n, \text{odd}} \frac{1}{n^3} \left[1 - \frac{\cosh(n\pi z/H)}{\cosh(n\pi W/2H)} \right] \frac{\sin(n\pi y/H)}{(y/H)(1 - y/H)}$$

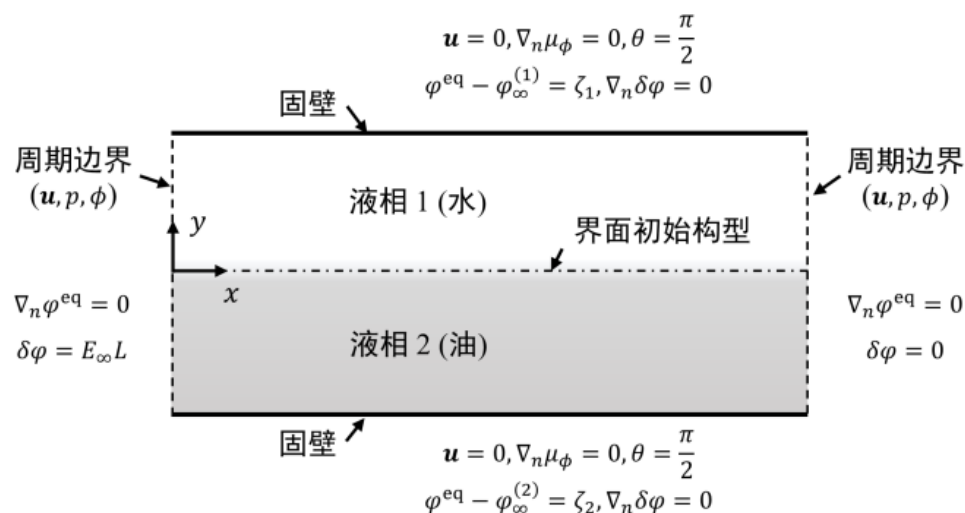
$$\equiv \mathcal{L}(y, z) u_{x,a}(y) \quad u_{x,a}(y) = \left(-\frac{dp}{dx} \right) \frac{y(H - y)}{2\eta}$$

最终结果：可用于固体表面带电影响的定量评估

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\eta \mathcal{K}_b}{\lambda_D} \left(\frac{\Delta E}{\Delta p} \right) \quad \sigma_{\text{eff}} \equiv \left[(1 - \iota) \left(\frac{\tilde{\beta}}{\lambda_D} \right) - \mathcal{L}_{\partial, z \sim 0} \right] \sigma_{\parallel} + (\mathcal{L}_0 - \mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2}) \sigma_{\text{sl}}$$

$$\tilde{\beta} = \frac{H^2}{6W} = 1.634 \times 10^{-6} \text{ m} \quad \mathcal{L}_{\partial, z \sim 0} = \tilde{\beta} \mathcal{L}_{\partial z, z = \lambda_D/2}, \quad \mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2} = \tilde{\beta} \mathcal{L}_{\partial z, z = \lambda_D/2}, \quad \mathcal{L}_0 = 1 + 4\mathcal{L}_{\partial, z \sim W/2}$$

两相平行电渗机理：系统构型与物性参数



求解方法：正则摄动方法 + COMSOL 有限元求解器

研究体系：正癸烷 (np) 和硝基苯 (p) 分别作为油相

• 目的：分别作为非极性油和极性油的代表体系

$$\begin{aligned} \epsilon_w &= 80\epsilon_0, \eta_w = 1.00 \text{ mPa} \cdot \text{s}, \rho_w = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3, \\ \epsilon_o^{(np)} &= 2\epsilon_0, \eta_o^{(np)} = 0.85 \text{ mPa} \cdot \text{s}, \rho_o^{(np)} = 0.73 \times 10^3 \text{ kg/m}^3, \\ \epsilon_o^{(p)} &= 35\epsilon_0, \eta_o^{(p)} = 1.86 \text{ mPa} \cdot \text{s}, \rho_o^{(p)} = 1.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3. \end{aligned}$$



论文工作的完整总结

- 提出了**基于附加自由能修正**的带电液液界面**介观模型**，实现了**分配与吸附带电**相结合的统一描述，易于拓展到非均匀带电的**非平衡输运**情形的描述。基于**介观模型**评估了间断界面模型的有效性，给出了分配效应显著时的间断界面条件**电势跳跃条件修正**。
 - 基于相关模型，可成功捕捉浸液滑移表面的**双侧流动电势**行为。
- 应用**正则摄动**方法求解了**介观模型**，获得了弱外电场条件下的**渐近定解问题**。基于**真实体系物性**，开展了极性油**两相平行电渗**的**分配吸附竞争**机理研究，发现了两相电渗流量比对杂质离子浓度的非单调依赖性。
 - 应用相关方法，发现了浸液滑移表面电渗的**速度反转**，并解析了两相流动电势的**三维效应**。
- 应用**奇异摄动**方法求解了**宏观模型**，获得了薄双电层条件下的非极性油介电液滴**渐近定解问题**，给出了离子浓度极化与诱导表面带电的**耦合机理**。获得了**液滴电泳**在低表面电势及弱外加电场条件下的解析解，能够有效捕捉**离子浓度极化**引发的电泳迁移率对界面带电的**非单调依赖性**。
 - 采用相关结果，可实现液液界面带电的**电泳测量与分析**。