

振荡电场对 Poisson-Nernst-Planck 方程解的影响: 多尺度分析及数值验证*

吕敏瑞 许现民¹⁾ 卢本卓

(中国科学院数学与系统科学研究院, 北京 100190)

摘 要

在经典 Poisson-Nernst-Planck (PNP) 模型框架下, 研究了外加振荡电场对纳米尺度管道中离子输运性质的影响. 利用多尺度平均化方法和数值模拟, 我们研究了三种情况: (1) 沿管道方向施加时间振荡电场; (2) 沿管道方向施加时间振荡电场, 并与空间周期性分布的电场相结合; (3) 在管道壁存在周期性表面电荷分布的情况下, 施加沿管道方向的时间振荡电场. 对于高振荡频率的情况, 我们推导出了首阶近似的等效模型. 结果表明, 管道内离子分布和平均输运性质仅与外加振荡电场的时间和空间平均值有关, 而与振荡频率无关.

关键词: 振荡电场; Poisson-Nernst-Planck 方程; 多尺度平均化理论; 渐进分析.

MR (2010) 主题分类: 82D25, 76A05, 78A30.

THE EFFECT OF OSCILLATING ELECTRIC FIELD ON THE SOLUTION OF THE POISSON-NERNST-PLANCK EQUATIONS: MULTISCALE ANALYSIS AND NUMERICAL SIMULATIONS

Lv Minrui Xu Xianmin Lu Benzhuo

(Academy of Mathematics and Systems Science, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China)

Abstract

The effect of an oscillating external electric field on ion transport in nanoscale channels is investigated within the framework of the classical Poisson-Nernst-Planck (PNP) model. Three cases are analyzed by multiscale method: (1) an externally applied time-oscillating electric field along the channel direction; (2) a time-oscillating electric field coupled with a spatially periodic electric field along the channel; (3) an oscillating electric field applied along the channel direction in the presence of periodic surface charge distributions on the channel walls. An effective model for high oscillation frequencies is derived by considering the leading order approximation, which shows that the ion distribution and average transport properties within the channel depend only on the time and space averaged properties of the external oscillating electric field. Numerical simulations on a two-dimensional single-channel nanoscale model confirm the validity of these analytical results.

* 2024 年 12 月 20 日收到.

¹⁾ 通信作者: 许现民, Email: xmxu@lsec.cc.ac.cn.

Keywords: Oscillating Electric Field; Poisson-Nernst-Planck Equations; Multiscale Analysis.

2010 Mathematics Subject Classification: 82D25, 76A05, 78A30.

1. 简介

离子运输是生物体内外物质交换、神经信号传递、细胞功能维持等多个重要生理过程中的基础现象^[1-4], 对于生物体的正常运作至关重要. 作为细胞内外物质转运的关键机制, 离子运输不仅在生物体内的电生理过程^[5]中发挥着核心作用, 还对新型纳米材料的设计^[6, 7]、能源存储设备的开发^[8, 9]等领域具有重要影响. 近年来, 电磁场对生物膜中离子通道功能的调控作用成为了一个研究前沿^[10-13]. 不同频率、强度的电磁场通过多种机制改变离子通道的传导特性, 进而影响离子运输的速度、方向和选择性. 对生物体内电磁场与离子运输之间复杂的相互作用机制的可解释性探究, 也为开发基于离子运输的纳米传感器、新型电池技术和生物电治疗等提供了理论基础. 尤其在纳米尺度下, 电磁场对离子运输产生的微观效应更加明显, 成为进一步探讨生物电过程及其调控机制的重要研究方向.

在描述离子运输的经典模型中, Poisson-Nernst-Planck (PNP) 方程被广泛应用. PNP 模型结合了离子在布朗运动与电场共同作用下的运动规律, 其中电场不仅包括外部施加的电场, 还包括离子运动过程中自发产生的电场. 该模型已成功应用于生物离子通道和电化学系统的模拟^[14-17], 能够有效描述电场和扩散场对离子运输的共同影响, 进而揭示生物体系中的离子运输机制. 在许多实际应用中, 电磁场常常具有振荡特性, 这可能会对离子运输产生与非振荡电场截然不同的影响. 因此, 将振荡电场引入 PNP 方程并研究其对离子运输的影响, 对于深入理解生物体内电磁场与离子运输之间的相互作用具有重要意义.

尽管如此, 对于高频振荡电场, 其频率远高于离子的扩散时间尺度, 直接将振荡电场的周期作为时间尺度进行数值模拟面临巨大的计算开销. 因此, 为了有效处理这一问题, 需要对 PNP 模型进行简化, 采用合适的近似方法来捕捉振荡电场的影响, 从而在高频情况下进行高效的数值模拟.

多尺度平均化分析是解决此类问题的有效方法之一. 通过在不同时间尺度上对系统进行平均化处理, 该方法能够在不深入研究微观细节的情况下, 揭示系统的宏观行为^[18]. 这一理论适用于多尺度、非平衡态的物理过程, 能够描述微观过程与宏观现象之间的相互作用. 基于这一方法, 我们推导出在外加振荡电场作用下, PNP 方程的平均化等效形式, 分别研究了以下三种情形: (1) 沿管道方向施加时间振荡电场; (2) 沿管道方向施加时间振荡电场, 并与空间周期性分布的电场叠加; (3) 在管道壁存在周期性表面电荷分布的情况下, 施加沿管道方向的时间振荡电场. 分析表明, 在首阶逼近下, 管道内离子分布和输运性质主要由外加振荡电场的时间平均值决定, 与电场的振荡频率无关. 换句话说, 尽管外加电场是动态变化的, 但振荡电场的频率并未显著改变离子的平均输运行为.

此外, 本文通过在实际纳米尺度下的数值实验对理论结果进行了验证. 数值结果表明, 在不同电场频率逐渐增大的情况下, 离子浓度分布和通过管道的总电流趋向于与时间平均化的等效模型一致, 进一步确认了在考虑电场和扩散场驱动的离子运输系统中, 超高频电场的振荡频率对离子输运性质的影响可以忽略不计. 该实验结果支持了我们关于 PNP 模型首阶逼近的理论, 表明振荡电场的频率对离子的平均输运行为不会产生显著影响.

本文结构安排如下: 在第二节中, 我们简要介绍了 Poisson-Nernst-Planck (PNP) 方程及

其无量纲化处理方法. 在第三节中, 我们用多尺度平均化理论分析了上述三种情形下的离子输运行为, 并给出了渐进情况下平均化的等效模型. 在第四节中, 我们详细描述了数值模拟所采用的时空离散和线性化方法. 并在第五节中, 针对第三节中分析的三种情形分别进行了数值模拟, 实验结果展示了不同电场频率下离子浓度分布及总电流的变化情况, 很好地验证了理论分析的结果. 最后一节, 我们对本文的内容进行了总结.

2. Poisson-Nernst-Planck 方程与无量纲化

我们本节首先简要介绍经典 PNP 方程, 及其中各个物理量的含义和初边值条件. 然后, 我们对方程进行无量纲化处理, 以便于后续的分析 and 计算.

2.1. Poisson-Nernst-Planck 方程

PNP 方程描述了一个包含 N 种带电粒子的系统, 这些粒子的运动是由布朗运动和区域内的总电场驱动的. 区域内的总电场包含了系统外加电场和这些粒子的自建电场. 我们考虑一个具有 Lipschitz 连续边界的有界区域 $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ ($d = 2, 3$) 和时间区间 $[0, T]$, 则 PNP 方程如下:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = R_i, & \text{in } \Omega, \\ \mathbf{J}_i = -D_i (\nabla c_i + \beta q_i c_i \nabla \Phi), & i = 1, 2, \dots, N, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \Phi) = \sum_{i=1}^N q_i c_i + Q_0, & \text{in } \Omega. \end{cases} \quad (2.1)$$

其中各符号所表示物理量的含义及其常用国际单位制如下:

- $c_i(\mathbf{x}, t)$ 是第 i 种带电粒子的浓度, 常用单位为 $\text{M} = \text{mol/L} = 1000\text{N}_\text{A}\text{m}^{-3}$;
- $\Phi(\mathbf{x}, t)$ 是区域内的总电势, 常用单位为 V ;
- $\mathbf{J}_i(\mathbf{x}, t)$ 是第 i 种带电粒子形成的密度流, 常用单位为 $\text{M} \cdot \text{m/s}$;
- D_i 是第 i 种带电粒子的扩散系数, 常用单位为 m^2/s ;
- $q_i = z_i e_c$ 是第 i 种带电粒子所带的电荷量. 其中 z_i 是第 i 种带电粒子的化合价, 是无量纲量, e_c 是单位电荷, 常用单位为 C ;
- R_i 是第 i 种带电粒子的反应 (生成或复合) 速率, 常用单位为 M/s ;
- $\varepsilon > 0$ 是介电常数, 常用单位为 $\text{C}^2/(\text{J} \cdot \text{m})$;
- $Q_0(\mathbf{x}, t)$ 是系统外部电荷密度, 常用单位为 C/m^3 ;
- $\beta = \frac{1}{k_B T_K}$, 其中 k_B 是 Boltzmann 常数, T_K 是绝对温度, β 的常用单位为 J^{-1} ;

上述 PNP 方程常用的初边值条件如下. 初值条件只需给定带电粒子浓度的初值, 即

$$c_i(\mathbf{x}, 0) = c_i^0(\mathbf{x}), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.2)$$

电势 Φ 通常给定的边界条件为 Dirichelet 边界条件和 Neumann 边界条件, 即

$$\begin{cases} \Phi = \Phi_D(\mathbf{x}, t), & \text{on } \Gamma_D \subset \partial\Omega, \\ \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}} = \sigma_s(\mathbf{x}, t), & \text{on } \Gamma_N \subset \partial\Omega. \end{cases} \quad (2.3)$$

其中, Φ_D 是给定的外加电压, $\mathbf{n}$ 是区域边界的单位外法向量, σ_s 是给定的表面电荷密度. 带电粒子浓度 c_i 的边界条件通常为 Dirichelet 边界条件或定流量边界条件, 即

$$\begin{cases} c_i = c_{i,D}(\mathbf{x}, t), & \text{on } \Gamma_{D,i} \subset \partial\Omega, \\ \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = g_i(\mathbf{x}, t), & \text{on } \Gamma_{N,i} \subset \partial\Omega. \end{cases} \quad (2.4)$$

其中, $c_{i,D}$ 是给定的第 i 种粒子的浓度, 表示系统在该边界和一个平衡态的大粒子源连通, 因此 $c_{i,D}$ 通常为一个固定常数 c_i^{bulk} , 即是外部粒子源第 i 种粒子的体浓度. 而 g_i 是第 i 种粒子在该边界的流通量, 特别的, 如果 $g_i \equiv 0$, 则表示该边界不允许第 i 种粒子流通, 称为阻塞边界. 在后续的分析中, 我们考虑的计算区域描述的是连接两个大带电粒子库的管道, 即粒子浓度 c_i 在管道的两端和管道壁的边界条件如下:

$$\begin{cases} c_i = c_i^{\text{bulk}}, & \text{on } \Gamma_{D,i} \subset \partial\Omega, \\ \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_{N,i} \subset \partial\Omega. \end{cases} \quad (2.5)$$

2.2. 方程的无量纲化

为了方便后续的计算, 我们需要对上述 PNP 方程 (2.1) 进行无量纲化. 通常我们选择大粒子库中的粒子浓度 c_i^{bulk} 作为浓度的基准, 将方程的主变量转化为 c_i 和 c_i^{bulk} 的比值 c_i^* , 再利用常参数 β 和 e_c 将电势 Φ 无量纲化, 即对于的变量变换为

$$\begin{aligned} c_i^* &= \frac{c_i}{c_i^{\text{bulk}}}, & \Phi^* &= e_c \beta \Phi, \\ \mathbf{J}_i^* &= \frac{\mathbf{J}_i}{c_i^{\text{bulk}}}, & z_i &= \frac{q_i}{e_c}, & \varepsilon_r &= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

将 (2.6) 代入方程 (2.1) 及其初边值条件 (2.2), (2.3), (2.5) 中, 可以得到无量纲化后的 PNP 系统, 即

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i^*}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i^* = R_i^*, & \text{in } \Omega, \\ \mathbf{J}_i^* = -D_i (\nabla c_i^* + z_i c_i^* \nabla \Phi^*), & i = 1, 2, \dots, N, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi^*) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^* + Q_0^*, & \text{in } \Omega, \\ c_i^*(\mathbf{x}, 0) = \frac{c_i^0(\mathbf{x})}{c_i^{\text{bulk}}}, & \text{in } \Omega, \\ c_i^* = 1, & \text{on } \Gamma_{D,i}, \\ \mathbf{J}_i^* \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_{N,i}, \\ \Phi^* = e_c \beta \Phi_D(\mathbf{x}, t), & \text{on } \Gamma_D, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi^*}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s(\mathbf{x}, t), & \text{on } \Gamma_N. \end{cases} \quad (2.7)$$

其中, $R_i^* = \frac{R_i}{c_i^{\text{bulk}}}$, $Q_0^* = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} Q_0$, ε_r 是介质的相对介电常数, ε_0 是真空介电常数, $\kappa = \frac{e_c^2 \beta}{\varepsilon_0}$. 为符号简洁, 在后续章节中, 我们省略 (2.7) 中无量纲变量的上标 $*$.

此外, 在数值实验中, 考虑到在国际单位制下的各种物理量具有非常大的量级差, 如表 1 所示, 我们需要进一步对 (2.7) 中的物理量进行单位变换, 将其统一到合适的单位下, 以避免数值计算中出现非常大和非常小的物理量给计算带来困难. 自然地, 我们通常选择单位长度 UL 为区域 Ω 的特征长度, 单位时间 UT 为扩散过程的时间尺度.

表 1 物理量基本信息

物理量	符号	常用国际单位制下的数值
单位电荷	e_c	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
扩散系数 (K^+)	D_{K^+}	$1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
扩散系数 (Cl^-)	D_{Cl^-}	$2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
水的相对介电常数 (25°C)	ε_r	80.1
真空介电常数	ε_0	$8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J} \cdot \text{m})$
玻尔兹曼常数	k_B	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
25°C 对应的绝对温度	T_K	298 K

3. 多尺度平均化理论

本节中, 我们具体考虑一个计算区域为 $\Omega = [0, L_c] \times [0, d_c]$ 的矩形管道, 如下图 1 所示, 其中 L_c 和 d_c 分别是管道的长度和宽度. 基于该计算区域 Ω , 外加振荡电场的 PNP 方程如下:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \{D_i [\nabla c_i + z_i c_i (\nabla \Phi - \mathbf{E}_{\text{ex}})]\}, & \text{in } \Omega, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i + Q_0, & \text{in } \Omega, \\ c_i(\mathbf{x}, 0) = \frac{c_i^0(\mathbf{x})}{c_i^{\text{bulk}}}, & \text{in } \Omega, \\ c_i = 1, & \text{on } \Gamma_D = \Gamma_{D_1} \cup \Gamma_{D_2}, \\ \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_N = \Gamma_{N_1} \cup \Gamma_{N_2}, \\ \Phi = 0, & \text{on } \Gamma_{D_1}, \\ \Phi = e_c \beta \Phi_D, & \text{on } \Gamma_{D_2}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s(\mathbf{x}), & \text{on } \Gamma_N = \Gamma_{N_1} \cup \Gamma_{N_2}. \end{array} \right. \quad (3.1)$$

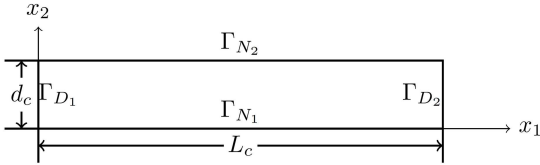


图 1 计算区域 Ω 和边界类型示意图

其中, 初值条件 $c_i^0(\mathbf{x})$ 是 $\mathbf{E}_{\text{ex}} = 0$ 情况下稳态 PNP 方程的解, 边界条件 Γ_{D_2} 和 Γ_{D_1} 分别表

示管道的出入口, 在这两个边界上 c_i, Φ 均设置为 Dirichlet 边界条件, 电势 Φ 在左端设置为 0, 在右端设置管道两段给定的常值偏压量 Φ_D . Γ_{N_1} 和 Γ_{N_2} 分别表示管道的上下边界, 关于 c_i 设置阻塞边界条件, 关于电势 Φ 设置 Neumann 边界条件, σ_s 表示管道壁所带的表面电荷密度. $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 是外加振荡电场. 下面, 我们将使用多尺度平均化理论对方程 (3.1) 进行渐进分析, 分别考虑了以下三种情形: (1) $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 仅包含沿管道方向的时间振荡电场; (2) $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 包含沿着管道方向的时间振荡电场和空间周期电场; (3) $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 包含沿管道方向的时间振荡电场且管道壁上的具有周期的表面电荷分布.

注 1. 外加周期性空间电场和周期性电荷的等价性: 假设 $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 仅包含 $\mathbf{e}_1$ 方向的外加周期电场, 即:

$$\mathbf{E}_{\text{ex}} = -g\left(\frac{x_1}{\delta}\right) \mathbf{e}_1, \quad (3.2)$$

需要注意到方程 (3.1) 中的电势 Φ 不是总电势, 而是在外加振荡电场 $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 作用前稳态情形下的电势. 如果我们将方程 (3.1) 中变量更换为总电势 $\Phi_{\text{tot}} = \Phi + \Phi_{\text{ex}}$, 其中 Φ_{ex} 是外加电场对应的电势, 满足 $-\nabla\Phi_{\text{ex}} = \mathbf{E}_{\text{ex}}$, $\Phi_{\text{ex}}|_{\Gamma_{D_1}} = 0$, 则不难导出和 (3.1) 等价的如下标准形式的 PNP 方程

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot [D_i (\nabla c_i + z_i c_i \nabla \Phi_{\text{tot}})], & \text{in } \Omega, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi_{\text{tot}}) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i + Q_0 + \tilde{g}\left(\frac{x_1}{\delta}\right), & \text{in } \Omega, \\ c_i(\mathbf{x}, 0) = \frac{c_i^0(\mathbf{x})}{c_i^{\text{bulk}}}, & \text{in } \Omega, \\ c_i = 1, & \text{on } \Gamma_D, \\ \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_N, \\ \Phi_{\text{tot}} = 0, & \text{on } \Gamma_{D_1}, \\ \Phi_{\text{tot}} = e_c \beta \Phi_D, & \text{on } \Gamma_{D_2}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s(\mathbf{x}), & \text{on } \Gamma_N. \end{array} \right. \quad (3.3)$$

其中 $\tilde{g}\left(\frac{x_1}{\delta}\right)$ 由 $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 中的 $g\left(\frac{x_1}{\delta}\right)$ 完全决定, 其物理意义是区域中在 $\mathbf{e}_1$ 方向上周期性分布的固定电荷密度. 因此, 我们可以认为外加周期性空间电场和周期性电荷的效果是等价的.

3.1. 情形一: $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 仅包含时间振荡电场

我们记方程 (3.1) 中仅包含沿管道方向的时间振荡电场 $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 为

$$\mathbf{E}_{\text{ex}}(t) = -f\left(\frac{t}{\delta}\right) \mathbf{e}_1, \quad (3.4)$$

其中, δ 是振荡周期, f 是关于 $\frac{t}{\delta}$ 的周期函数, $\mathbf{e}_1$ 是 x_1 轴正向的单位向量.

假设振荡周期 δ 足够小, 使得方程 (3.1) 的解 c_i, Φ 均可以关于 δ 做渐进展开, 即

$$\begin{aligned} c_i &= c_i^{[0]}(\mathbf{x}, t, \tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]}(\mathbf{x}, t, \tau), \quad i = 1, 2, \dots, N \\ \Phi &= \Phi^{[0]}(\mathbf{x}, t, \tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta^n \Phi^{[n]}(\mathbf{x}, t, \tau). \end{aligned} \quad (3.5)$$

其中, $\tau = \frac{t}{\delta}$ 为引入的新的时间参数. 由于 δ 是一个小量, 随着时间 t 的变化, τ 的变化相比于 t 而言非常快, 因此 τ 通常被称为时间快变量. 此外, 等式右端各项系数均为快变量 τ 的周期函数, 且周期为 1. 由链式法则, 等式右端各项系数对于时间 t 的导数可以表示为 $\frac{\partial}{\partial t} = D_t + \frac{1}{\delta} D_\tau$, 其中 D_t, D_τ 是对于第二个和第三个变量求导的算子.

将 (3.5) 代入 (3.1) 中, 由于初值条件和边界条件不涉及快变量 τ , 我们仅给出主方程项的渐进展开形式, 即

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(D_t + \frac{1}{\delta} D_\tau \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) = \nabla \cdot \left\{ D_i \left[\nabla \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) + z_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) \nabla \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \Phi^{[n]} \right) \right] \right. \\ \quad \left. - D_i z_i \mathbf{E}_{\text{ex}}(\tau) \cdot \nabla \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) \right\}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ - \nabla \cdot \left[\varepsilon_r \nabla \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \Phi^{[n]} \right) \right] = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) + Q_0, \end{array} \right. \quad (3.6)$$

首先, 考虑 (3.6) 中的首阶项系数, 即

$$D_\tau c_i^{[0]} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3.7)$$

该方程表明, $c_i^{[0]}$ 是一个与 τ 无关的函数, 即 $\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial t} = D_t c_i^{[0]}$. 进一步, 我们考虑下一阶展开, 即

$$\left\{ \begin{array}{l} D_t c_i^{[0]} + D_\tau c_i^{[1]} = \nabla \cdot \left(D_i \nabla c_i^{[0]} + D_i z_i c_i^{[0]} \nabla \Phi^{[0]} \right) - D_i z_i \mathbf{E}_{\text{ex}}(\tau) \cdot \nabla c_i^{[0]}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ - \nabla \cdot \left(\varepsilon_r \nabla \Phi^{[0]} \right) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{[0]} + Q_0. \end{array} \right. \quad (3.8)$$

由于 $c_i^{[0]}$ 是一个与 τ 无关的函数, 则由 (3.8) 中第二个式子可知 $\Phi^{[0]}$ 也与 τ 无关. 因此, 将 (3.8) 中第一个式子关于 τ 在长度为一个周期的区间上积分, 可得

$$\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_i \nabla c_i^{[0]} + D_i z_i c_i^{[0]} \nabla \Phi^{[0]} \right) + D_i z_i \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} \langle f(\tau) \rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.9)$$

其中, 我们利用了 $c_i^{[1]}$ 关于 τ 的周期性, $\langle f(\tau) \rangle = \int_0^1 f(\tau) d\tau$. 该方程表明带电粒子运输的性质只和振荡电场的平均值有关, 和给定的频率无关.

由上述分析可知, 如果外加振荡电场的频率比较高, 即 δ 很小, 对解的首阶项 $(c_i^{[0]}, \Phi^{[0]})$ 满足如下等效近似方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_i \left(\nabla c_i^{[0]} + z_i c_i^{[0]} \nabla \Phi^{[0]} \right) \right] + D_i z_i \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} \langle f(\tau) \rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ - \nabla \cdot \left(\varepsilon_r \nabla \Phi^{[0]} \right) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{[0]} + Q_0. \end{array} \right. \quad (3.10)$$

其中, 由于初边值条件和振荡周期 δ 无关, 所以 $c_i^{[0]}$ 和 $\Phi^{[0]}$ 满足的边界条件和初值条件和方程 (3.1) 中一致.

3.2. 情形二: E_{ex} 包含沿着管道方向的时间振荡电场和空间周期电场

我们记方程 (3.1) 中的外加电场 E_{ex} 包含沿着管道方向的时间振荡电场和空间周期电场, 即

$$E_{\text{ex}}(x_1, t) = - \left[f \left(\frac{t}{\delta} \right) + g \left(\frac{x_1}{\delta} \right) \right] e_1, \quad (3.11)$$

类似情形一中的分析, 假设 δ 足够小, PNP 方程 (3.1) 的解 (c_i, Φ) 可关于振荡周期 δ 做渐进展开, 即

$$\begin{aligned} c_i(\mathbf{x}, t; \delta) &= c_i^{[0]}(\mathbf{x}, t, X_1, \tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]}(\mathbf{x}, t, X_1, \tau), \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ \Phi(\mathbf{x}, t; \delta) &= \Phi^{[0]}(\mathbf{x}, t, X_1, \tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta^n \Phi^{[n]}(\mathbf{x}, t, X_1, \tau). \end{aligned} \quad (3.12)$$

其中, $\tau = \frac{t}{\delta}$, $X_1 = \frac{x_1}{\delta}$ 为快变量, 则上式等式右边的各项 $\left\{ c_i^{[n]}(\mathbf{x}, t, X_1, \tau), \Phi^{[n]}(\mathbf{x}, t, X_1, \tau) \right\}_{n=0}^{\infty}$ 均为关于 τ 和 X_1 的周期函数, 且周期为 1. 相应的我们可以得到时间空间微分算子的展开如下:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &= D_t + \frac{1}{\delta} D_\tau, \\ \nabla &= \nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} e_1 \frac{\partial}{\partial X_1}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

其中, $\nabla_{\mathbf{x}}, D_t, \frac{\partial}{\partial X_1}, D_\tau$ 分别是关于 $\mathbf{x}, t, X_1, \tau$ 的对每个变量位置的导数算子. 将 (3.12) 代入 (3.1) 中, 由于初值条件和边界条件不涉及快变量 X_1, δ , 我们再次省略, 仅给出主方程项如下

$$\left\{ \begin{aligned} &\left(D_t + \frac{1}{\delta} D_\tau \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) = \left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} e_1 \frac{\partial}{\partial X_1} \right) \cdot \left\{ D_i \left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} e_1 \frac{\partial}{\partial X_1} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) \right. \\ &\quad \left. + D_i z_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) \left[\left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} e_1 \frac{\partial}{\partial X_1} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \Phi^{[n]} \right) - E_{\text{ex}}(\tau, X_1) \right] \right\}, \\ &\quad i = 1, 2, \dots, N, \\ &-\left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} e_1 \frac{\partial}{\partial X_1} \right) \cdot \left[\varepsilon_r \left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} e_1 \frac{\partial}{\partial X_1} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \Phi^{[n]} \right) \right] \\ &= \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n c_i^{[n]} \right) + Q_0, \end{aligned} \right. \quad (3.14)$$

考虑首阶项

$$\left\{ \begin{aligned} &D_i \left(\frac{\partial^2 c_i^{[0]}}{\partial X_1^2} + z_i c_i^{[0]} \frac{\partial^2 \Phi^{[0]}}{\partial X_1^2} \right) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ &-\varepsilon_r \frac{\partial^2 \Phi^{[0]}}{\partial X_1^2} = 0. \end{aligned} \right. \quad (3.15)$$

由于 $\Phi^{[0]}$ 是关于 X_1 的周期函数, 满足周期性边界条件, 由 (3.15) 的第二式可以导出 $\Phi^{[0]}$ 不依赖于变量 X_1 . 即 (3.15) 的第一式可以 $\frac{\partial^2 c_i^{[0]}}{\partial X_1^2} = 0$. 又因为 $c_i^{[0]}$ 也是关于 X_1 的周期函数, 满足周期性边界条件, 所以该式可直接导出 $c_i^{[0]}$ 也不依赖于 X_1 .

进一步, 我们考虑下一阶项的系数, 即

$$\left\{ \begin{aligned} D_\tau c_i^{[0]} &= D_i \left[2 \frac{\partial^2 c_i^{[0]}}{\partial X_1 \partial x_1} + \frac{\partial^2 c_i^{[1]}}{\partial X_1^2} + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial X_1} + \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial X_1} \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial x_1} + 2c_i^{[0]} \frac{\partial^2 \Phi^{[0]}}{\partial x_1 \partial X_1} \right) \right. \\ &\quad + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial X_1} \frac{\partial \Phi^{[1]}}{\partial X_1} + c_i^{[0]} \frac{\partial^2 \Phi^{[1]}}{\partial X_1^2} + \frac{\partial c_i^{[1]}}{\partial X_1} \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial X_1} + c_i^{[1]} \frac{\partial^2 \Phi^{[0]}}{\partial X_1^2} \right) \\ &\quad \left. + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial X_1} (f(\tau) + g(X_1)) + c_i^{[0]} g'(X_1) \right) \right], \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ -\varepsilon_r \left(\frac{\partial^2 \Phi^{[0]}}{\partial x_1 \partial X_1} + \frac{\partial^2 \Phi^{[1]}}{\partial X_1^2} \right) &= 0. \end{aligned} \right. \quad (3.16)$$

将 $\Phi^{[0]}, c_i^{[0]}$ 与 X_1 无关的结论代入 (3.16) 中, 我们可以将其化简为

$$\left\{ \begin{aligned} D_\tau c_i^{[0]} &= D_i \left(\frac{\partial^2 c_i^{[1]}}{\partial X_1^2} + z_i c_i^{[0]} \frac{\partial^2 \Phi^{[1]}}{\partial X_1^2} + z_i c_i^{[0]} g'(X_1) \right), \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ -\varepsilon_r \frac{\partial^2 \Phi^{[1]}}{\partial X_1^2} &= 0. \end{aligned} \right. \quad (3.17)$$

类似于上述讨论, 我们可以从 (3.17) 的第二式导出 $\Phi^{[1]}$ 也不依赖于 X_1 . 进一步, (3.17) 的第一个式子可进一步简化为

$$D_\tau c_i^{[0]} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i^{[1]}}{\partial X_1^2} + z_i c_i^{[0]} g'(X_1) \right), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3.18)$$

将 (3.18) 关于 X_1 在一个周期上积分, 利用 $c_i^{[1]}$ 和 $g(X_1)$ 关于 X_1 的周期性可得

$$D_\tau c_i^{[0]} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (3.19)$$

该方程表明, $c_i^{[0]}$ 是一个与 τ 无关的函数. 然后, 我们再考虑下一阶展开, 即

$$\left\{ \begin{aligned} D_t c_i^{[0]} + D_\tau c_i^{[1]} &= D_i \left\{ \left(\Delta_{\mathbf{x}} c_i^{[0]} + 2 \frac{\partial^2 c_i^{[1]}}{\partial x_1 \partial X_1} + \frac{\partial^2 c_i^{[2]}}{\partial X_1^2} \right) + z_i \left[\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \left(c_i^{[0]} \nabla_{\mathbf{x}} \Phi^{[0]} \right) \right] \right. \\ &\quad + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} \frac{\partial \Phi^{[1]}}{\partial X_1} + \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial X_1} \frac{\partial \Phi^{[1]}}{\partial x_1} + 2c_i^{[0]} \frac{\partial^2 \Phi^{[1]}}{\partial x_1 \partial X_1} \right) \\ &\quad + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial X_1} \frac{\partial \Phi^{[2]}}{\partial X_1} + c_i^{[0]} \frac{\partial^2 \Phi^{[2]}}{\partial X_1^2} + \frac{\partial c_i^{[2]}}{\partial X_1} \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial X_1} + c_i^{[2]} \frac{\partial^2 \Phi^{[0]}}{\partial X_1^2} \right) \\ &\quad + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[1]}}{\partial x_1} \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial X_1} + \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} \frac{\partial \Phi^{[1]}}{\partial X_1} + 2c_i^{[1]} \frac{\partial^2 \Phi^{[0]}}{\partial x_1 \partial X_1} \right) \\ &\quad + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[1]}}{\partial X_1} \frac{\partial \Phi^{[1]}}{\partial X_1} + c_i^{[1]} \frac{\partial^2 \Phi^{[1]}}{\partial X_1^2} \right) \\ &\quad \left. + z_i \left[\left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} + \frac{\partial c_i^{[1]}}{\partial X_1} \right) (f(\tau) + g(X_1)) + c_i^{[1]} g'(X_1) \right] \right\}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ -\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \left(\varepsilon_r \nabla_{\mathbf{x}} \Phi^{[0]} \right) - \varepsilon_r \left(2 \frac{\partial^2 \Phi^{[1]}}{\partial x_1 \partial X_1} + \frac{\partial^2 \Phi^{[2]}}{\partial X_1^2} \right) &= \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{[0]} + Q_0. \end{aligned} \right. \quad (3.20)$$

由于 $c_i^{[0]}, \Phi^{[0]}, \Phi^{[1]}$ 与 X_1 无关, 我们可将上述方程 (3.20) 简化为

$$\left\{ \begin{array}{l} D_t c_i^{[0]} + D_\tau c_i^{[1]} = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \left[D_i \left(\nabla_{\mathbf{x}} c_i^{[0]} + z_i c_i^{[0]} \nabla_{\mathbf{x}} \Phi^{[0]} \right) \right] \\ \quad + D_i \left[2 \frac{\partial^2 c_i^{[1]}}{\partial x_1 \partial X_1} + \frac{\partial^2 c_i^{[2]}}{\partial X_1^2} + z_i \left(c_i^{[0]} \frac{\partial^2 \Phi^{[2]}}{\partial X_1^2} + \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} \frac{\partial \Phi^{[1]}}{\partial X_1} \right) \right. \\ \quad \left. + z_i \left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} + \frac{\partial c_i^{[1]}}{\partial X_1} \right) (f(\tau) + g(X_1)) + z_i c_i^{[1]} g'(X_1) \right], \\ \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ - \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\varepsilon_r \nabla_{\mathbf{x}} \Phi^{[0]}) - \varepsilon_r \frac{\partial^2 \Phi^{[2]}}{\partial X_1^2} = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{[0]} + Q_0. \end{array} \right. \quad (3.21)$$

将上述方程 (3.21) 关于 τ, X_1 分别在长度为 1 的区间上积分. 利用 $c_i^{[n]}, \Phi^{[n]}$ 关于 τ, X_1 的周期性, 我们可以得到

$$\left\{ \begin{array}{l} D_t c_i^{[0]} = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \left[D_i \left(\nabla_{\mathbf{x}} c_i^{[0]} + z_i c_i^{[0]} \nabla_{\mathbf{x}} \Phi^{[0]} \right) \right] \\ \quad + D_i z_i \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} [\langle f(\tau) \rangle + \langle g(X_1) \rangle], \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ - \nabla_{\mathbf{x}} \cdot (\varepsilon_r \nabla_{\mathbf{x}} \Phi^{[0]}) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{[0]} + Q_0. \end{array} \right. \quad (3.22)$$

其中, $\langle f(\tau) \rangle = \int_0^1 f(\tau) d\tau$, $\langle g(X_1) \rangle = \int_0^1 g(X_1) dX_1$.

由此可见, 当外加电场 $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 同时包含时间和空间两方面的周期性时, 就首阶逼近而言, 经典 PNP 系统中带电粒子的运输性质只依赖于 $\mathbf{E}_{\text{ex}}$ 在时间空间上的平均值, 而与其频率无关.

由上述分析可知, 如果外加振荡电场的频率比较高, 即 δ 很小, 对解的首阶项 $(c_i^{[0]}, \Phi^{[0]})$ 满足如下等效近似方程

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_i \left(\nabla c_i^{[0]} + D_i z_i c_i^{[0]} \nabla \Phi^{[0]} \right) \right] \\ \quad + D_i z_i \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} [\langle f(\tau) \rangle + \langle g(X_1) \rangle], \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ - \nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi^{[0]}) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{[0]} + Q_0. \end{array} \right. \quad (3.23)$$

其中, 由于初边值条件和振荡周期 δ 无关, 所以 $c_i^{[0]}$ 和 $\Phi^{[0]}$ 满足的边界条件和初值条件和方程 (3.1) 中一致.

3.3. 情形三: E_{ex} 包含沿管道方向的时间振荡电场且管道壁上的具有周期的表面电荷分布

前面两种情形, 我们分析了外电场对于带电粒子运输的影响, 在实际问题中, 管道壁的表面电势对于带电粒子的运输也有重要影响^[19]. 在本小节中, 我们考虑管道壁的表面电势密度满足周期分布的情况, 模型如下

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ D_i \left[\nabla c_i + z_i c_i \left(\nabla \Phi + f \left(\frac{t}{\delta} \right) e_1 \right) \right] \right\}, & \text{in } \Omega, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i + Q_0, & \text{in } \Omega, \\ -D_i (\nabla c_i + z_i c_i \nabla \Phi) \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_N, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s \left(\frac{x_1}{\delta} \right), & \text{on } \Gamma_N. \end{array} \right. \quad (3.24)$$

其中, 为简化下述表达, 我们忽略给定的常值边界条件项.

类似前两种情况的分析, 我们对于该问题进行多尺度展开. 由于管道壁附近的电场可能具有边界层, 我们需要将方程分别在内部和边界附近分别进行渐进展开. 在远离边界的区域内部, 分析过程和情形一完全相同, 我们可以得到相同的结论, 即解的首阶项 $c_i^{[0]}, \Phi^{[0]}$ 满足方程 (3.23). 而在管道壁的边界附近, 我们需要对边界层做渐进展开.

下面我们以管道的下边界 Γ_{N_1} 附近的边界层为例, 给出详细的渐进分析过程, 管道上边界 Γ_{N_2} 情况类型类似. 在边界 Γ_{N_1} 附近, 除了 X_1 和 τ 之外, 我们需要引入新的快变量 $X_2 = \frac{x_2}{\delta}$, 即可以记 $\mathbf{X} = [X_1, X_2]^T$. 为区别于内部的渐进展开, 我们引入新的记号, 用 $(\tilde{c}_i, \tilde{\Phi})$ 表示边界附近方程的解, 即对应的渐进展开如下

$$\begin{aligned} \tilde{c}_i &= \tilde{c}_i^{[0]}(\mathbf{x}, t, \mathbf{X}, \tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta^n \tilde{c}_i^{[n]}(\mathbf{x}, t, \mathbf{X}, \tau), \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ \tilde{\Phi} &= \tilde{\Phi}^{[0]}(\mathbf{x}, t, \mathbf{X}, \tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \delta^n \tilde{\Phi}^{[n]}(\mathbf{x}, t, \mathbf{X}, \tau). \end{aligned} \quad (3.25)$$

其中, 等式右端各项 $\left\{ \tilde{c}_i^{[n]}(\mathbf{x}, t, \mathbf{X}, \tau), \tilde{\Phi}^{[n]}(\mathbf{x}, t, \mathbf{X}, \tau) \right\}_{n=0}^{\infty}$ 均为关于 X_1, τ 的周期函数, 且周期为 1. 对应的, 我们可以将各种微分算子做如下展开

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &= D_t + \frac{1}{\delta} D_\tau, \\ \nabla &= \nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} \nabla_{\mathbf{X}}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

其中, $\nabla_{\mathbf{x}}, D_t, \nabla_{\mathbf{X}}, D_\tau$ 分别是关于 $\mathbf{x}, t, \mathbf{X}, \tau$ 的对每个变量位置的导数算子. 将 (3.25) (3.26) 代入 (3.24) 中, 我们可以得到方程的如下展开形式

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(D_t + \frac{1}{\delta} D_\tau \right) \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{c}_i^{[n]} = \left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} \nabla_{\mathbf{X}} \right) \cdot \left\{ D_i \left[\left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} \nabla_{\mathbf{X}} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{c}_i^{[n]} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + z_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{c}_i^{[n]} \right) \left(\left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} \nabla_{\mathbf{X}} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{\Phi}^{[n]} \right) + f(\tau) \mathbf{e}_1 \right) \right] \right\}, \\ & \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ & - \left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} \nabla_{\mathbf{X}} \right) \cdot \left[\varepsilon_r \left(\nabla_{\mathbf{x}} + \frac{1}{\delta} \nabla_{\mathbf{X}} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{\Phi}^{[n]} \right] = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{c}_i^{[n]} \right) + Q_0, \\ & D_i \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial X_2} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{c}_i^{[n]} \right) + z_i \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{c}_i^{[n]} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial X_2} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{\Phi}^{[n]} \right) \right] = 0, \\ & \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}, \\ & - \varepsilon_r \left(\frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{1}{\delta} \frac{\partial}{\partial X_2} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \delta^n \tilde{\Phi}^{[n]} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s(X_1), \quad \text{on } \Gamma_{N_1}. \end{aligned} \right. \quad (3.27)$$

为了推导内部问题的边界条件, 我们下面只考虑 $x_2 = 0$ 的情形. 首先, 我们考虑首阶项, 即

$$\left\{ \begin{aligned} & D_i \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{c}_i^{[0]} + D_i z_i \nabla_{\mathbf{X}} \cdot \left(\tilde{c}_i^{[0]} \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[0]} \right) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ & - \varepsilon_r \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[0]} = 0, \\ & D_i \left(\frac{\partial \tilde{c}_i^{[0]}}{\partial X_2} + z_i \tilde{c}_i^{[0]} \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial X_2} \right) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}, \\ & - \varepsilon_r \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial X_2} = 0, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}. \end{aligned} \right. \quad (3.28)$$

同时需要满足跟内部的匹配条件, 即

$$\begin{aligned} \lim_{X_2 \rightarrow \infty} \tilde{c}_i^{[0]}(x_1, 0, t, \mathbf{X}) &= \lim_{X_2 \rightarrow \infty} c_i^{[0]}, \\ \lim_{X_2 \rightarrow \infty} \tilde{\Phi}^{[0]}(x_1, 0, t, \mathbf{X}) &= \lim_{x_2 \rightarrow 0} \Phi^{[0]}, \\ \lim_{X_2 \rightarrow \infty} \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial X_2}(x_1, 0, t, \mathbf{X}) &= 0, \\ \lim_{X_2 \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[1]}}{\partial X_2} \right)(x_1, 0, t, \mathbf{X}) &= \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

由于 $c_i^{[0]}, \Phi^{[0]}$ 均不依赖于 X_1, X_2 , 由上述方程和边界条件, 我们可以得到 $\tilde{c}_i^{[0]}, \tilde{\Phi}^{[0]}$ 也不依赖于 X_1, X_2 .

下面我们考虑进一步的展开, 即

$$\left\{ \begin{array}{l} D_\tau \tilde{c}_i^{[0]} = D_i \left[\left(2\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{c}_i^{[0]} + \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{c}_i^{[1]} \right) \right. \\ \quad + z_i \left(\nabla_{\mathbf{x}} \tilde{c}_i^{[0]} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[0]} + \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{c}_i^{[0]} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \tilde{\Phi}^{[0]} + 2\tilde{c}_i^{[0]} \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[0]} \right) \\ \quad \left. + z_i \left(\nabla_{\mathbf{X}} \tilde{c}_i^{[1]} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[0]} + \tilde{c}_i^{[1]} \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[0]} + \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{c}_i^{[0]} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[1]} + \tilde{c}_i^{[0]} \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[1]} \right) \right], \\ \quad \quad \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ -\varepsilon_r \left(2\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \nabla_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[0]} + \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[1]} \right) = 0, \\ D_i \left[\frac{\partial \tilde{c}_i^{[0]}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tilde{c}_i^{[1]}}{\partial X_2} + z_i \left(\tilde{c}_i^{[0]} \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial x_2} + \tilde{c}_i^{[0]} \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[1]}}{\partial X_2} + \tilde{c}_i^{[1]} \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial X_2} \right) \right] = 0, \\ \quad \quad \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}, \\ -\varepsilon_r \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[1]}}{\partial X_2} \right) = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s(X_1), \quad \text{on } \Gamma_{N_1}. \end{array} \right. \quad (3.30)$$

由 $\tilde{c}_i^{[0]}, \tilde{\Phi}^{[0]}$ 不依赖于 X_1, X_2 , 我们可以将上式进一步化简

$$\left\{ \begin{array}{l} D_\tau \tilde{c}_i^{[0]} = D_i \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{c}_i^{[1]}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ \Delta_{\mathbf{X}} \tilde{\Phi}^{[1]} = 0, \\ D_i \left(\frac{\partial \tilde{c}_i^{[0]}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tilde{c}_i^{[1]}}{\partial X_2} - z_i \tilde{c}_i^{[0]} \frac{e_c \beta}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sigma_s(X_1) \right) = 0, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}, \\ -\varepsilon_r \left(\frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial x_2} + \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[1]}}{\partial X_2} \right) = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s(X_1), \quad \text{on } \Gamma_{N_1}. \end{array} \right. \quad (3.31)$$

考虑 (3.31) 中的第二和第四式, 注意到 $\lim_{X_2 \rightarrow \infty} \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[1]}}{\partial X_2} = 0$, 因此将 (3.31) 中第二个方程在区域 $\{0 < X_1 < 1, 0 < X_2 < \infty\}$ 上积分, 我们可以推导出 $\int_0^1 \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[1]}}{\partial X_2} |_{X_2=0} dX_1 = 0$. 对于 (3.31) 中的第四个方程在 X_1 的一个周期内积分, 并该积分结果可得

$$-\varepsilon_r \frac{\partial \tilde{\Phi}^{[0]}}{\partial x_2} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \langle \sigma_s(X_1) \rangle, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}. \quad (3.32)$$

利用 $\tilde{\Phi}^{[0]}$ 和 $\Phi^{[0]}$ 的匹配条件 (3.29), 我们可以得到:

$$\varepsilon_r \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \langle \sigma_s(X_1) \rangle, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}. \quad (3.33)$$

再由 (3.29) 中关于 $\tilde{c}_i^{[0]}$ 的匹配条件可知 $\tilde{c}_i^{[0]}$ 与 τ 无关, 因此 (3.31) 中的一个方程可以简化为

一个 Laplace 方程. 然后类似的推导方式, 我们可以导出:

$$D_i \left(\frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_2} + z_i c_i^{[0]} \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial x_2} \right) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad \text{on } \Gamma_{N_1}. \quad (3.34)$$

上边界 Γ_{N_2} 的情况类似, 综上所述, 我们可以得到就首阶项逼近而言, 当 δ 足够小的时候, 平均化后的等效方程如下

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i^{[0]} + D_i z_i \frac{\partial c_i^{[0]}}{\partial x_1} \langle f(\tau) \rangle, & i = 1, 2, \dots, N, \quad \text{in } \Omega, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi^{[0]}) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{[0]} + Q_0, & \text{in } \Omega, \\ \mathbf{J}_i^{[0]} \cdot \mathbf{n} = 0, & i = 1, 2, \dots, N, \quad \text{on } \Gamma_N, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi^{[0]}}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \langle \sigma_s(X_1) \rangle, & \text{on } \Gamma_N. \end{cases} \quad (3.35)$$

其中, $\mathbf{J}_i^{[0]} = -D_i \left(\nabla c_i^{[0]} + z_i c_i^{[0]} \nabla \Phi^{[0]} \right) \langle f(\tau) \rangle$ 表示对 τ 的平均, $\langle \sigma_s(X_1) \rangle$ 表示对 X_1 的平均. 由于初值条件和 Γ_D 的边界条件和振荡周期 δ 无关, 所以 $c_i^{[0]}$ 和 $\Phi^{[0]}$ 初值条件和在 Γ_D 满足的边界条件和方程 (3.1) 中一致.

4. 数值方法

在具体描述数值方法之前, 我们先给出一些记号的准确含义. 我们采用 Sobolev 空间 $W^{s,p}(\Omega)$ 的标准符号, 包括其相关的范数 $\|\cdot\|_{s,p,\Omega}$ 和半范数 $|\cdot|_{s,p,\Omega}$ [20]. 具体而言, 当 $p = 2$ 时, 我们使用 $H^s(\Omega) = W^{s,2}(\Omega)$, 并记 $H_0^1(\Omega) = \{v \in H^1(\Omega) : v|_{\partial\Omega} = 0\}$, 其中 $v|_{\partial\Omega} = 0$ 是在迹的意义下. 范数 $\|\cdot\|_{s,2,\Omega}$ 用 $\|\cdot\|_{s,\Omega}$ 表示.

4.1. 时空离散

由于 Nernst-Planck 方程是时间发展方程, 我们需要对 PNP 方程同时进行时间和空间的离散化. 对于第 i 种带电粒子令 c_i 测试空间为 $H_{D,i}^1(\Omega) = \{v \in H^1(\Omega) : v = 0, \text{ on } \Gamma_{D,i}\}$, 其中 $\Gamma_{D,i} \subset \partial\Omega$ 表示 c_i 取 Dirichlet 边界条件的边界. 对于电势, 令 Φ 的测试空间为 $H_D^1(\Omega) = \{v \in H^1(\Omega) : v = 0, \text{ on } \Gamma_D\}$, 其中 $\Gamma_D \subset \partial\Omega$ 表示 Φ 取 Dirichlet 边界条件的边界, 则我们可以得到 PNP 方程的弱形式

$$\begin{cases} \text{求 } c_i \in L^2(0, T; H^1(\Omega)), \Phi \in L^2(0, T; H^1(\Omega)) \text{ 使得 } c_i|_{\Gamma_{D,i}} = 1, \Phi|_{\Gamma_D} = e_c \beta \Phi_D, \text{ 且} \\ \int_{\Omega} \frac{\partial c_i}{\partial t} v_i \, dx = - \int_{\Omega} D_i (\nabla c_i + z_i c_i \nabla \Phi) \cdot \nabla v_i \, dx + \int_{\Omega} R_i v_i \, dx, \quad \forall v_i \in H_{D,i}^1(\Omega), \\ \int_{\Omega} \varepsilon_r \nabla \Phi \cdot \nabla \psi \, dx = \int_{\Omega} \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i \psi \, dx + \int_{\Omega} Q_0 \psi \, dx + \int_{\Gamma_N} \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s \psi \, dS, \quad \forall \psi \in H_D^1(\Omega). \end{cases} \quad (4.1)$$

我们采用隐式 Euler 方法对 PNP 方程进行时间离散. 将给定时间区间 $[0, T]$ 进行等剖分即 $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_M = T$, 并令 $\delta t = t_{m+1} - t_m$, 则为方便起见, 我们记任意函数 $f(\mathbf{x}, t)$

在时刻 t_m 的值为 f^m . 则 PNP 方程更新第 $m+1$ 个时间步的时间半离散形式为

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{求 } c_i^{m+1} \in H^1(\Omega), \Phi^{m+1} \in H^1(\Omega) \text{ 使得 } c_i^{m+1}|_{\Gamma_{D,i}} = 1, \Phi^{m+1}|_{\Gamma_D} = e_c \beta \Phi_D^{m+1}, \text{ 且} \\ \int_{\Omega} \frac{c_i^{m+1} - c_i^m}{\delta t} v \, dx = - \int_{\Omega} D_i (\nabla c_i^{m+1} + z_i c_i^{m+1} \nabla \Phi^{m+1}) \cdot \nabla v \, dx \\ \quad + \int_{\Omega} R_m^{m+1} v \, dx, \quad \forall v \in H_{D,i}^1(\Omega), \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ \int_{\Omega} \varepsilon_r \nabla \Phi^{m+1} \cdot \nabla \psi \, dx = \int_{\Omega} \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i^{m+1} \psi \, dx + \int_{\Omega} Q_0^{m+1} \psi \, dx \\ \quad + \int_{\Gamma_N} \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s^{m+1} \psi \, dS, \quad \forall \psi \in H_D^1(\Omega). \end{array} \right. \quad (4.2)$$

进一步, 我们考虑对上述半离散系统进行空间离散. 我们引入有限元空间 $V_h, U_h \subset H^1(\Omega)$, 并令 $V_{h,D,i} = V_h \cap H_{D,i}^1(\Omega), U_{h,D} = U_h \cap H_D^1(\Omega)$. 我们将 c_i^{m+1} 和 Φ^{m+1} 在空间 V_h, U_h 上的近似解分别记为 $c_{i,h}^{m+1}$ 和 Φ_h^{m+1} , 则我们可以得到 PNP 方程的全离散形式

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{求 } c_{i,h}^{m+1}, \Phi_h^{m+1} \text{ 使得 } c_{i,h}^{m+1}|_{\Gamma_{D,i}} = 1, \Phi_h^{m+1}|_{\Gamma_D} = e_c \beta \Phi_D^{m+1}, \text{ 且} \\ \int_{\Omega} \frac{c_{i,h}^{m+1} - c_{i,h}^m}{\delta t} \phi_l \, dx = - \int_{\Omega} D_i (\nabla c_{i,h}^{m+1} + z_i c_{i,h}^{m+1} \nabla \Phi_h^{m+1}) \cdot \nabla \phi_l \, dx \\ \quad + \int_{\Omega} R_i^{m+1} \phi_l \, dx, \quad \forall l, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ \int_{\Omega} \varepsilon_r \nabla \Phi_h^{m+1} \cdot \nabla \psi_l \, dx = \int_{\Omega} \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_{i,h}^{m+1} \psi_l \, dx + \int_{\Omega} Q_0^{m+1} \psi_l \, dx \\ \quad + \int_{\Gamma_N} \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s^{m+1} \psi_l \, dS, \quad \forall l. \end{array} \right. \quad (4.3)$$

在第五节的数值实验中, 我们均采用分片线性 Lagrange 有限元空间进行空间离散.

4.1.1. 线性化方法

由于 PNP 方程 (4.3) 是强耦合的非线性方程组, 在求解该系统需要采用线性化方法, 我们采用 Newton 迭代法进行求解. 具体地, 假设我们已知上一个时间步的解 $(c_{i,h}^m, \Phi_h^m)$, 该非线性系统可以简单地表示为

$$\left\{ \begin{array}{l} F_i(c_{i,h}^{m+1}, \Phi_h^{m+1}; c_{i,h}^m) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ F_0(c_{1,h}^{m+1}, c_{2,h}^{m+1}, \dots, c_{N,h}^{m+1}, \Phi_h^{m+1}) = 0. \end{array} \right. \quad (4.4)$$

其中, F_i 是第 i 种带电粒子的 Nernst-Planck 方程, F_0 是 Poisson 方程. Newton 迭代法具体步骤如下:

算法 1. 求解方程组 (4.4) 的 Newton 迭代法**Require:** 上一个时间步的解 $\Phi_h^m, c_{i,h}^m, i = 1, 2, \dots, N$, 收敛标准 tol, 松弛因子 η ;**Ensure:** 下一个时间步的解 $\Phi_h^{m+1}, c_{i,h}^{m+1}, i = 1, 2, \dots, N$;1: 记 $\Phi_h^{(0)} = \Phi_h^m, c_{i,h}^{(0)} = c_{i,h}^m, i = 1, 2, \dots, N$;2: **while** $k = 1, 2, \dots$ **do**

3: 求解 Jacobian 代数系统:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial c_1}|_{k-1} & \dots & 0 & \left| \frac{\partial F_1}{\partial \Phi}|_{k-1} \right. \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial c_N}|_{k-1} & \left| \frac{\partial F_N}{\partial \Phi}|_{k-1} \right. \\ \hline \frac{\partial F_0}{\partial c_1}|_{k-1} & \dots & \frac{\partial F_0}{\partial c_N}|_{k-1} & \left| \frac{\partial F_0}{\partial \Phi}|_{k-1} \right. \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta c_1 \\ \vdots \\ \delta c_N \\ \delta \Phi \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F_1|_{k-1} \\ \vdots \\ F_N|_{k-1} \\ F_0|_{k-1} \end{bmatrix}$$

其中, $|_{k-1}$ 表示在第 $k-1$ 次迭代解 $\Phi_h^{(k-1)}, c_{i,h}^{(k-1)}, i = 1, 2, \dots, N$ 处取值;

4: 更新变量:

$$c_{i,h}^{(k)} = c_{i,h}^{(k-1)} + \eta \delta c_{i,h}, \quad \Phi_h^{(k)} = \Phi_h^{(k-1)} + \eta \delta \Phi_h$$

其中, η 是松弛参数;5: 计算相对残差 $r = \max_{i=1,2,\dots,N} \frac{\|F_i(c_{i,h}^{(k)}, \Phi_h^{(k)}; c_{i,h}^m)\|}{\|F_i(c_{i,h}^{(k-1)}, \Phi_h^{(k-1)}; c_{i,h}^m)\|}$. 如果 $r < \text{tol}$, 则停止迭代, 并返回解:

$$c_{i,h}^{m+1} = c_{i,h}^{(k)}, \quad \Phi_h^{m+1} = \Phi_h^{(k)}$$

6: 增加迭代次数 $k = k + 1$ 7: **end while****5. 数值算例**

在本节中, 我们给定振荡电场 E_{ex} 的具体形式, 并用数值方法分别求解方程 (3.1) 和多尺度平均化后的等效方程, 对比当振荡周期 δ 趋于零时两者解的差异. 由此验证第三节的等价模型的有效性.

5.1. 计算模型和基础参数设置

首先, 我们令方程 (3.1) 中的振荡电场 E_{ex} 满足如下形式

$$\mathbf{E}_{\text{ex}} = - \left[B + A_t \sin \left(\frac{2\pi}{\delta} t \right) + A_x \cos \left(\frac{2\pi}{\delta} x_1 \right), 0 \right]^T, \quad (5.1)$$

其中, B, A_t, A_x, δ 分别是表示振荡电场的平均电场、时间振幅、空间振幅和周期的常数. 并要求管道长度 L_c 是 δ 的倍数.

注意到, 对于形如 (5.1) 的振荡电场 $\mathbf{E}_{\text{ex}}$, 我们可以容易地找到一个电势 Φ_{ex} 使得 $\mathbf{E}_{\text{ex}} = -\nabla \Phi_{\text{ex}}$, 即

$$\Phi_{\text{ex}} = \left[B + A_t \sin \left(\frac{2\pi}{\delta} t \right) \right] x_1 + A_x \frac{\delta}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi}{\delta} x_1 \right) \quad (5.2)$$

显然, 该电势 Φ_{ex} 满足如下方程

$$\begin{cases} -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi_{\text{ex}}) = A_x \varepsilon_r \frac{2\pi}{\delta} \sin\left(\frac{2\pi}{\delta} x_1\right), & \text{in } \Omega, \\ \Phi_{\text{ex}} = 0, & \text{on } \Gamma_{D_1}, \\ \Phi_{\text{ex}} = BL_c + A_t L_c \sin\left(\frac{2\pi}{\delta} t\right), & \text{on } \Gamma_{D_2}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi_{\text{ex}}}{\partial \mathbf{n}} = 0, & \text{on } \Gamma_N. \end{cases} \quad (5.3)$$

因此, 我们可以取空间中新的总电势作为新变量 $\Phi_{\text{tot}} = \Phi_{\text{ex}} + \Phi$, 则可得到新的 PNP 方程如下

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot [D_i (\nabla c_i + z_i c_i \nabla \Phi_{\text{tot}})], & \text{in } \Omega, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi_{\text{tot}}) = \kappa \sum_{i=1}^N c_i^{\text{bulk}} z_i c_i + G\left(\frac{x_1}{\delta}\right), & \text{in } \Omega, \\ c_i(\mathbf{x}, 0) = \frac{c_i^0(\mathbf{x})}{c_i^{\text{bulk}}}, & \text{in } \Omega, \\ c_i = 1, & \text{on } \Gamma_D = \Gamma_{D_1} \cup \Gamma_{D_2}, \\ \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_N, \\ \Phi_{\text{tot}} = 0, & \text{on } \Gamma_{D_1}, \\ \Phi_{\text{tot}} = e_c \beta \Phi_D F\left(\frac{t}{\delta}\right), & \text{on } \Gamma_{D_2}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s \left(\frac{x_1}{\delta}\right), & \text{on } \Gamma_N. \end{cases} \quad (5.4)$$

其中, $F\left(\frac{t}{\delta}\right) = 1 + \frac{BL_c}{e_c \beta \Phi_D} + \frac{A_t L_c}{e_c \beta \Phi_D} \sin\left(\frac{2\pi}{\delta} t\right)$, $G\left(\frac{x_1}{\delta}\right) = Q_0 + A_x \varepsilon_r \frac{2\pi}{\delta} \sin\left(\frac{2\pi}{\delta} x_1\right)$. 此外, 由于我们还探究了管道壁的表面电荷密度也呈周期分布的情况, (5.4) 中记 $\sigma_s = \sigma_s\left(\frac{x_1}{\delta}\right)$.

为了保证数值实验是对真实场景尺度的模拟, 下述算例给定的特征长度为 $UL = 10 \text{ nm}$, 特征时间为 $UT = 10 \text{ ns}$. 实际模拟的系统为包含 K^+ , Cl^- 两种离子的系统. 其他参数设置按照物理实验中常用参数设置, 如表 1 所示. 为保证溶液电中性, 我们设置两种离子的体浓度相等, 即 $c_{K^+}^{\text{bulk}} = c_{Cl^-}^{\text{bulk}} = c^{\text{bulk}}$.

由于下述数值实验均为时间发展方程, 除了每一个时间步我们可以用 $L^2(\Omega)$ 和 $H^1(\Omega)$ 范数度量, 我们还将用 $l^2([t_1, t_M], H^1(\Omega))$ 和 $l^\infty([t_1, t_M]; L^2(\Omega))$ 这两种范数度量所有时间步的总误差. 其中 $l^2([t_1, t_M], H^1(\Omega))$ 和 $l^\infty([t_1, t_M]; L^2(\Omega))$ 范数定义为

$$\begin{aligned} \|u\|_{l^2([t_1, t_M], H^1(\Omega))} &= \left(\delta t \sum_{m=1}^M \|u^m\|_{H^1(\Omega)}^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \|u\|_{l^\infty([t_1, t_M]; L^2(\Omega))} &= \max_{m=1, 2, \dots, M} \|u^m\|_{L^2(\Omega)}, \end{aligned} \quad (5.5)$$

此外, 为简洁起见, 下述算例中将不详述单位的处理没有给出具体单位的变量均为无量纲或者统一到特征单位 UL, UT 下的变量.

5.2. 算例一：解析解测试

首先, 我们用解析解检验数值方法的正确性. 考虑一个二维正方形区域 $\Omega = [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}] \times [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$, 并假设该区域内的电势 Φ 和离子浓度 c_{K+} , c_{Cl-} 满足如下方程

$$\begin{cases} \frac{\partial c_{K+}}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{K+} (\nabla c_{K+} + z_{K+} c_{K+} \nabla \Phi)] + R_{K+}, & \text{in } \Omega, \\ \frac{\partial c_{Cl-}}{\partial t} = \nabla \cdot [D_{Cl-} (\nabla c_{Cl-} + z_{Cl-} c_{Cl-} \nabla \Phi)] + R_{Cl-}, & \text{in } \Omega, \\ -\nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi) = \kappa c^{\text{bulk}} (z_{K+} c_{K+} + z_{Cl-} c_{Cl-}) + Q_0, & \text{in } \Omega. \end{cases} \quad (5.6)$$

其中, 取系统外部固定电荷密度 $Q_0 = 0$, $z_{K+} = 1$, $z_{Cl-} = -1$, 并给定适当的反应函数 R_{K+} , R_{Cl-} 和初边值条件, 使得系统具有如下解析解

$$\begin{cases} c_{K+} = 1 + \frac{1}{2} \cos\left(2\pi \frac{t}{T_p}\right) \cos\left(\pi \frac{x_1}{L}\right) \cos\left(\pi \frac{x_2}{L}\right), \\ c_{Cl-} = 1 + \frac{1}{2} \cos\left(2\pi \frac{t}{T_p}\right) \cos\left(\pi \frac{x_1}{L}\right) \cos\left(\pi \frac{x_2}{L}\right), \\ \Phi = \frac{L^2}{2\pi^2} \frac{\kappa c^{\text{bulk}}}{\varepsilon_r} \cos\left(2\pi \frac{t}{T_p}\right) \cos\left(\pi \frac{x_1}{L}\right) \cos\left(\pi \frac{x_2}{L}\right) \\ \quad + e_c \beta \Phi_D \left[1 + \frac{1}{2} \sin\left(2\pi \frac{t}{T_p}\right)\right] \left(\frac{x_2}{L} + \frac{1}{2}\right). \end{cases} \quad (5.7)$$

在实验中, 我们取 $L = 1$, $T_p = 2$, $T = 0.5$, $\Phi_D = 0.01$ V, $c^{\text{bulk}} = 0.1$ mM. 本算例分别在五个均匀网格上进行计算网格单元的尺寸分别为 0.08, 0.04, 0.02, 0.01, 0.005. 数值实验结果如表 2 和图 2 所示, 数值解和解析解在 $l^2([t_1, t_M], H^1(\Omega))$ 范数意义下的相对误差达到最优收敛阶 $O(\text{DOF}^{\frac{1}{2}})$, 该结果说明了数值方法的正确性.

表 2 数值解和解析解的相对误差及其平均收敛阶 (算例一)

自由度个数	$l^2([t_1, t_N], H^1(\Omega))$ 范数下的相对误差			平均收敛阶
	c_{K+}	c_{Cl-}	Φ	
788	3.0009E-02	3.4839E-02	1.7599E-03	-
3014	1.4964E-02	1.7528E-02	8.8525E-04	0.4977
11827	7.4632E-03	8.7828E-03	4.4349E-04	0.4996
46679	3.7275E-03	4.3985E-03	2.2208E-04	0.4995
185703	1.8620E-03	2.2001E-03	1.1107E-04	0.5001

5.3. 算例二：时间振荡电场

在本算例中, 我们考虑一个二维长方形管道, 计算区域和边界类型如图 1 所示, 其中 $L_c = 5$, $d_c = 1$, 并假设该区域内的电势 Φ 和离子浓度 c_{K+} , c_{Cl-} 及其边界条件满足方程 (5.4) 其中 R_{K+} , R_{Cl-} , Q_0 均为 0. 给定参数 $T = 0.8$, $c^{\text{bulk}} = 1$ mM, $\Phi_D = 0.1$ V, $\sigma_s = 0$ C/m², $F(\frac{t}{\delta}) = \gamma_1 + \gamma_2 \sin(\frac{2\pi}{\delta} t)$. 给定初始条件为 $t = 0$ 时刻的离子的稳态分布, 即 $c_{K+} = c_{Cl-} = 1$. 实验结果表明, 不管是否施加时间振荡电场, 振荡电场周期 δ 是否取不同值, 振荡幅度 γ_2 取多少, 两

种离子浓度在区域 Ω 中均为常数 1. 当固定振荡周期 $\delta = 0.1$, 振幅 γ_2 取不同值时, 瞬时电流随时间的变化的情况如图 3 所示. 可以看出, 虽然瞬时电流的变化幅度不同, 但在整个时间区间 $[0, T]$ 上流过该管道的总电荷量仅与施加的振荡电场的时间平均有关, 和振荡幅度和频率无关. 显然实验结果和多尺度平均理论分析情形一中结论一致.

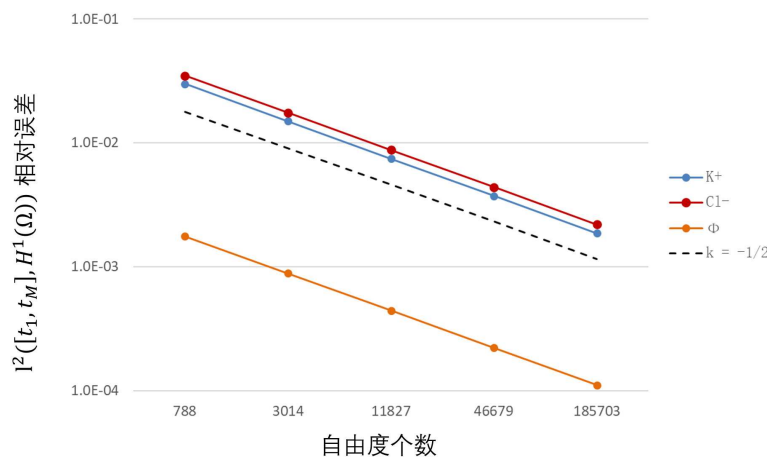


图 2 数值解和解析解的相对误差收敛曲线 (算例一)

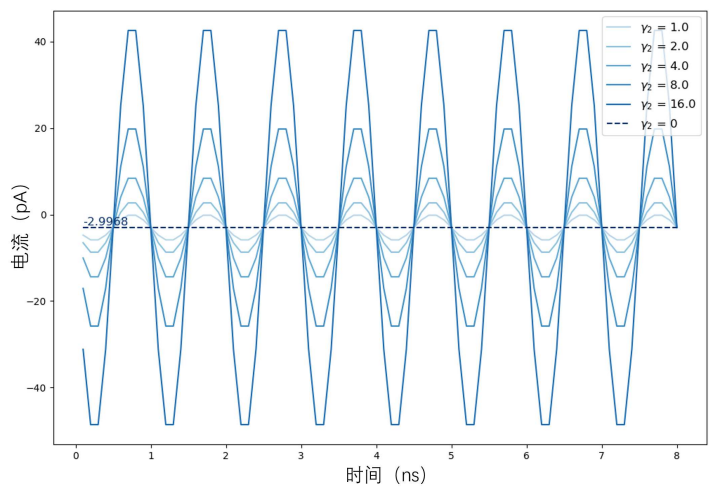


图 3 不同振幅的时间振荡电场下的瞬时电流随时间的变化情况 (算例二)

5.4. 算例三: 时空振荡电场

在本算例中, 我们考虑更实际的包含部分带电粒子池的单通道区域的数值模拟, 区域 Ω 和边界类型如图 4 所示, Γ_{N_r} 包括除区域左右两端和管道上下边界的其他边界. 管道的长度

为 $L_c = 10$, 宽度为 $d_c = 1$, 带电粒子池的长宽 $L_r = H_r = 5$. 由于管道壁的表面电荷 σ_s 对离子运输的行为具有很大的影响, 且在实际生物通道的管壁普遍存在, 在该算例中, 我们考虑通道管壁 Γ_{N_c} 存在非零表面电荷的情况. 假设该 Ω 内的电势 Φ 和离子浓度 c_{K^+} , c_{Cl^-} 及其边界条件满足方程 (5.6), 其中, R_{K^+}, R_{Cl^-} 均为 0, $G(\frac{x}{\delta}) = \gamma_3 + \gamma_4 \kappa c^{\text{bulk}} \sin(\frac{2\pi}{\delta} x)$, 其系数中包含 κc^{bulk} 是为了保证外部周期电场和离子自建电场在数量级上相近. 给定边界条件如下

$$\begin{cases} c_{K^+} = c_{Cl^-} = 1, & \text{on } \Gamma_D = \Gamma_{D_1} \cup \Gamma_{D_2}, \\ \mathbf{J}_{K^+} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{J}_{Cl^-} \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_N = \Gamma_{N_c} \cup \Gamma_{N_r}, \\ \Phi = 0, & \text{on } \Gamma_{D_1}, \\ \Phi = e_c \beta \Phi_D F\left(\frac{t}{\delta}\right), & \text{on } \Gamma_{D_2}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s, & \text{on } \Gamma_{N_c}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}} = 0, & \text{on } \Gamma_{N_r}. \end{cases} \quad (5.8)$$

其中, $c^{\text{bulk}} = 1 \text{ mM}$, $\Phi_D = 0.1 \text{ V}$, $\sigma_s = -1 \text{ E-3 C/m}^2$, $F(\frac{t}{\delta}) = \gamma_1 + \gamma_2 \sin(\frac{2\pi}{\delta} t)$. 为确保计算的时间区间内包含整数个振荡周期且网格和时间步长足够小, 使得每个振荡周期内的信息可以被有效捕捉, 我们取 $T = 0.8$, 时间步长 $\delta t = 0.005$, 网格尺寸为 0.005. 给定的初值是 $t = 0$ 的边界条件下, 系统的稳态解, 当 $\delta = 0.4$ 时, 初值如图 5 所示.

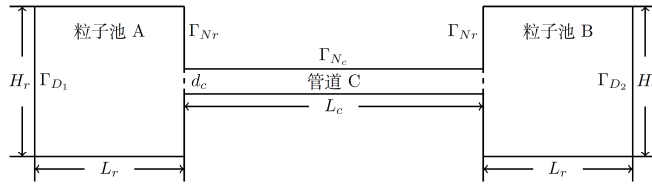


图 4 包含离子池的单通道区域和边界类型示意图

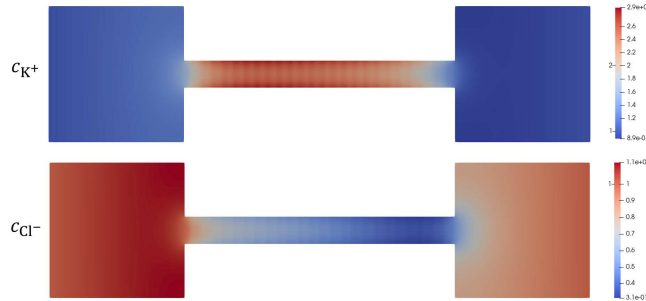


图 5 离子分布的稳态初值示意图 (算例三)

在该实验中, 我们固定 $\gamma_1 = 1, \gamma_2 = 1, \gamma_3 = 0, \gamma_4 = 5$, 并分别取 $\delta = 0.4, 0.2, 0.1, 0.05$, 探

究当管道空间中存在和振荡电场相同周期分布固定电荷时, 随着周期 δ 的减小, 离子浓度分布和管道横截面流通过的总电荷量的渐进趋势. 我们设置该振荡电场对应多尺度平均化后的首阶逼近方程作为参照, 即参数取为 $\gamma_1 = 1, \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 = 0$, 查看不同 δ 下的离子浓度分布和管道横截面流通过的总电荷量和该参照情况的相对误差. 实验结果如图 6 和图 7 所示. 由图 6 可以看出, 管道中的离子浓度分布情况会随着 δ 的减小而趋向于参照情况. 图 7 中的虚线表示参照情况下的管道横截面在计算时间区间内流过的总电荷量, 可以看出, 管道横截面流过的总电荷量随着 δ 的减小而趋向于参照情况. 两者均验证了多尺度平均理论分析情形二中, 时间振荡电场和空间周期分布电场影响下, 解的首阶逼近仅与振荡电场的平均有关的结论.

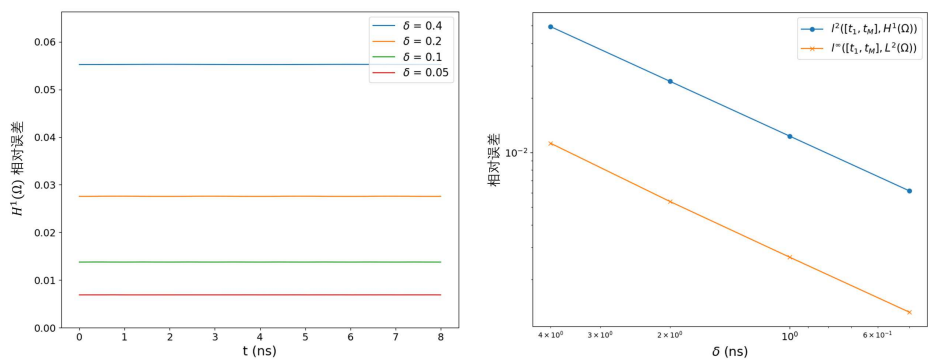


图 6 两种离子浓度分布和参照情况的平均相对误差随 δ 的变化情况 (算例三)

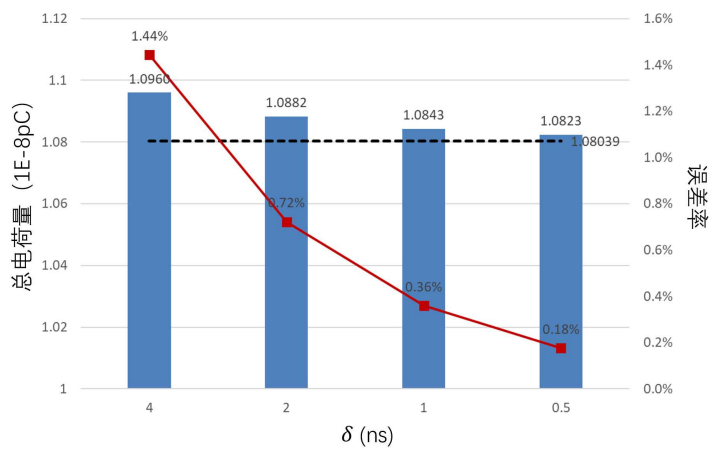


图 7 不同 δ 下, 管道横截面在计算时间区间内流过的总电荷量及其与参照情况对比的相对误差率 (算例三)

5.5. 算例四: 时间振荡电场和边界周期分布表面电荷

在本算例中, 我们将验证时间振荡电场和边界周期分布的表面电荷对于离子运输的影响. 我们的计算区域和边界类型依然与算例三中相同, 如图 4 所示. 我们依然求解方程 (5.6), 其

中 R_{K+}, R_{Cl-}, Q_0 均为 0. 给定的边界条件如下

$$\left\{ \begin{array}{ll} c_{K+} = c_{Cl-} = 1, & \text{on } \Gamma_D = \Gamma_{D_1} \cup \Gamma_{D_2}, \\ \mathbf{J}_{K+} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{J}_{Cl-} \cdot \mathbf{n} = 0, & \text{on } \Gamma_N = \Gamma_{N_c} \cup \Gamma_{N_r}, \\ \Phi = 0, & \text{on } \Gamma_{D_1}, \\ \Phi = e_c \beta \Phi_D F\left(\frac{t}{\delta}\right), & \text{on } \Gamma_{D_2}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}} = \frac{e_c \beta}{\varepsilon_0} \sigma_s H\left(\frac{x}{\delta}\right), & \text{on } \Gamma_{N_c}, \\ \varepsilon_r \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{n}} = 0, & \text{on } \Gamma_{N_r}. \end{array} \right. \quad (5.9)$$

其中, $c^{\text{bulk}} = 1 \text{ mM}$, $\Phi_D = 0.1 \text{ V}$, $\sigma_s = -1 \text{ E-3 C/m}^2$, $F\left(\frac{t}{\delta}\right) = \gamma_1 + \gamma_2 \sin\left(\frac{2\pi}{\delta}t\right)$, $H\left(\frac{x}{\delta}\right) = \gamma_5 + \gamma_6 \sin\left(\frac{2\pi}{\delta}x\right)$. 与算例三相同, 我们取 $T = 0.8$, 时间步长 $\delta t = 0.005$, 网格尺寸为 0.005. 给定的初值是 $t = 0$ 的边界条件下系统的稳态解, 当 $\delta = 0.4$ 时, 初值如图 8 所示.

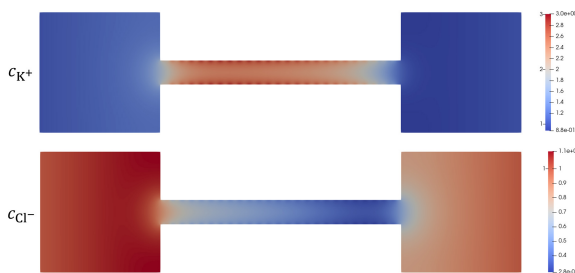


图 8 离子分布的稳态初值示意图 (算例四)

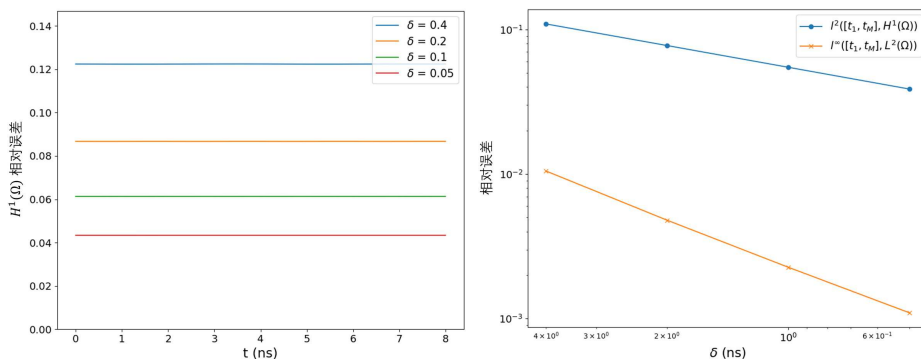


图 9 两种离子浓度分布和参照情况的平均相对误差随 δ 的变化情况 (算例四)

在该实验中, 我们给定 $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_5 = 1, \gamma_6 = 2$, 并分别取 $\delta = 0.4, 0.2, 0.1, 0.05$, 探究当边界存在和振荡电场相同周期的周期分布表面电荷时, 随着周期 δ 的减小, 离子浓度分布和管道横截面流通过的总电荷量的渐进趋势. 我们设置该振荡电场和周期表面电荷密度对应多

尺度平均化后的首阶逼近方程作为参照, 即 $\gamma_2 = \gamma_6 = 0, \gamma_1 = \gamma_5 = 1$, 查看不同 δ 下的离子浓度分布和管道横截面流通过的总电荷量和该参照情况的相对误差. 实验结果如图 9 和图 10 所示. 由图 9 可以看出, 管道中的离子浓度分布情况会随着 δ 的减小而趋向于参照情况. 图 10 中的虚线表示参照情况下的管道横截面在计算时间区间内流过的总电荷量, 可以看出, 管道壁周期分布的表面电荷叠加时间振荡电场的影响, 在振荡周期趋向于 0 的渐进意义下, 依然趋向于参照情况. 两者均验证了多尺度平均理论分析情形三中, 对于时间振荡电场和周期分布表面电荷影响下, 解的首阶逼近仅与时间空间的平均有关的结论.

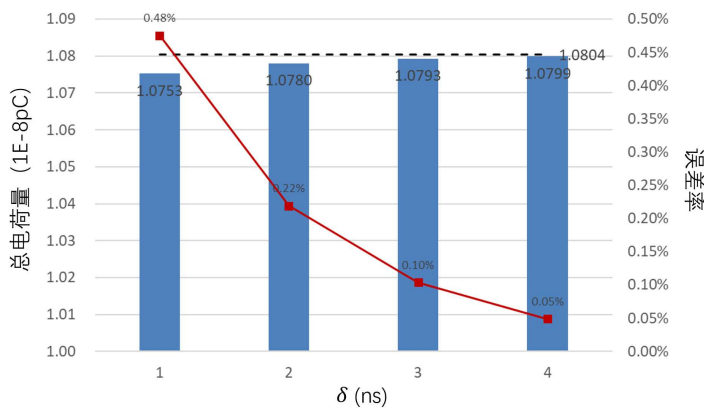


图 10 不同 δ 下, 管道横截面在计算时间区间内流过的总电荷量及其与参照情况对比的相对误差率 (算例四)

6. 总 结

本文在经典 Poisson-Nernst-Planck (PNP) 模型框架下, 系统研究了外加振荡电场对纳米尺度管道内离子输运性质的影响. 针对振荡电场频率极高的情况, 基于多尺度平均化方法中的渐近分析, 分别构建并推导了三种典型条件下的首阶近似等效模型:(1) 沿管道方向施加时间振荡电场;(2) 沿管道方向施加时间振荡电场, 并结合空间周期性分布的电场;(3) 管道壁存在周期性表面电荷分布的情况下, 施加沿管道方向的时间振荡电场.

理论分析结果表明, 在以上三种情形下, 外加超高频振荡电场对管道内离子分布和平均输运性质的影响仅取决于电场的时间平均值, 而与振荡频率无关. 为验证该等效模型的正确性, 本文构建了二维纳米尺度单管道的实际模型, 采用有限元方法进行空间离散, 向后 Euler 法对时间进行离散, 并通过 Newton 迭代进行线性化求解, 完成了数值模拟. 结果显示, 数值模拟与理论分析高度一致, 进一步验证了等效模型的准确性.

本研究通过理论分析与数值模拟相结合, 揭示了外加超高频振荡电场下离子输运行为的规律, 提出了一种简化的等效模型, 为基于 PNP 模型的离子输运研究提供了理论支撑与参考.

参 考 文 献

[1] Hille B. Ionic channels in excitable membranes. Current problems and biophysical approaches [J]. Biophysical journal, 1978, 22(2): 283–294.

- [2] Herzig S, Neumann J. Effects of serine/threonine protein phosphatases on ion channels in excitable membranes [J]. *Physiological reviews*, 2000, 80(1): 173–210.
- [3] Unwin N. The structure of ion channels in membranes of excitable cells [J]. *Neuron*, 1989, 3(6): 665–676.
- [4] Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K, Walter P. Ion channels and the electrical properties of membranes [G]. In *Molecular Biology of the Cell*. 4th edition. Garland Science, 2002.
- [5] Catterall W A. Structure and function of voltage-gated ion channels [J]. *Annual review of biochemistry*, 1995, 64(1): 493–531.
- [6] Daiguji H. Ion transport in nanofluidic channels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 901–911.
- [7] Sparreboom W, van den Berg A, Eijkel J C. Transport in nanofluidic systems: a review of theory and applications [J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(1): 015004.
- [8] Shin D W, Guiver M D, Lee Y M. Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: importance of morphology on ion transport and membrane stability [J]. *Chemical reviews*, 2017, 117(6): 4759–4805.
- [9] Nikonenko V, Zabolotsky V, Larchet C, Auclair B, Pourcelly G. Mathematical description of ion transport in membrane systems [J]. *Desalination*, 2002, 147(1-3): 369–374.
- [10] Bo W, Guo L, Yang Y, Ma J, Wang K, Tang J, Wu Z, Zeng B, Gong Y. Numerical study of voltage-gated Ca^{2+} transport irradiated by terahertz electromagnetic wave [J]. *IEEE Access*, 2020, 8: 10305–10315.
- [11] Li Y, Chang C, Zhu Z, Sun L, Fan C. Terahertz wave enhances permeability of the voltage-gated calcium channel [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(11): 4311–4318.
- [12] Hu Z H, Lv W P, Hui D X, Wang X J, Wang Y N. Permeability enhancement of the KcsA channel under radiation of a terahertz wave [J]. *Physical Review E*, 2022, 105(2): 024104.
- [13] 薄文斐, 车嵘, 孔磊, 张明洁, 张晓波. 红外及太赫兹辐照下细胞膜生物效应的研究进展 [J]. *物理学报*, 2021, 70(24): 248707.
- [14] Hollerbach U, Chen D P, Eisenberg R S. Two-and three-dimensional Poisson–Nernst–Planck simulations of current flow through gramicidin A [J]. *Journal of Scientific Computing*, 2001, 16: 373–409.
- [15] Lu B, Holst M J, McCammon J A, Zhou Y. Poisson–Nernst–Planck equations for simulating biomolecular diffusion–reaction processes I: Finite element solutions [J]. *Journal of computational physics*, 2010, 229(19): 6979–6994.
- [16] Ciucci F, Lai W. Derivation of micro/macro lithium battery models from homogenization [J]. *Transport in porous media*, 2011, 88: 249–270.
- [17] Richardson G, King J. Time-dependent modelling and asymptotic analysis of electrochemical cells [J]. *Journal of Engineering Mathematics*, 2007, 59: 239–275.
- [18] Holmes M H. Introduction to perturbation methods[M], volume 20. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] Daiguji H. Ion transport in nanofluidic channels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(3): 901–911.
- [20] Ciarlet P G. The finite element method for elliptic problems[M]. SIAM, 2002.