

СОДЕРЖАНИЕ

Том 84, номер 2, 2022

| | |
|--|-----|
| О теоретических посылках к классификации режимов электродиспергирования жидкости <i>А. И. Григорьев, С. О. Ширяева</i> | 127 |
| Капиллярные волны и дипольное электромагнитное излучение, создаваемое нелинейными осцилляциями незаряженной капли во внешнем однородном электростатическом поле <i>А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева, С. О. Ширяева</i> | 141 |
| Агрегативная устойчивость наноэмульсий в еЛипосомах: анализ результатов математического моделирования <i>М. Ю. Королева, А. Плотнице</i> | 164 |
| Статистическое и молекулярно-динамическое моделирование электрически индуцированных изменений конформационной структуры полиамфолитов на поверхности сплюснутого металлического наносфероида <i>Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко</i> | 171 |
| Деформационное поведение капель при течении в канале с резким сужением <i>С. А. Патлажан, И. В. Кравченко, М. А. Полдушов, Ю. П. Мирошников, В. Г. Куличихин</i> | 186 |
| Исследование прочности адгезионного контакта льда на поверхностях с различным смачиванием <i>Е. В. Чулкова, К. А. Емельяненко, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович</i> | 192 |
| Адсорбционные характеристики азокрасителя амаранта на рисовой лузге, модифицированной бромидом цетилтриметиламмония, в водном растворе <i>S. Chowdhury, P. Ghosh, Md. T. R. Joy, S. Karmaker, T. K. Saha</i> | 200 |
| Вязкость и теплопроводность наножидкостей кобальта и диоксида кремния в оптимальной смеси глицерина и воды <i>T. R. Prasad, K. R. Krishna, K. V. Sharma, N. Mantravadi</i> | 213 |
| Аналитическое исследование модифицированного уравнения Пуассона–Больцмана и его применение для ионистора с цилиндрическими порами <i>S. Zhou, L.-T. Zhang</i> | 228 |

О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОСЫЛКАХ К КЛАССИФИКАЦИИ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЖИДКОСТИ

© 2022 г. А. И. Григорьев¹, *, С. О. Ширяева¹

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150000 Россия

*e-mail: grigorai@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 25.10.2021 г.

Принята к публикации 08.11.2021 г.

Предлагается чисто теоретический подход к построению классификации наблюдаемых режимов электродиспергирования с торца капилляра, по которому жидкость подается в разрядную систему, в отличие от феноменологических классификаций, предлагавшихся ранее. Классификацию предлагается провести путем разделения диспергируемых жидкостей по физико-химическим свойствам, а также по степени симметрии азимутальных волн на поверхности струи, выбрасываемой из мениска, и закономерностям отрыва капель непосредственно от мениска. Показано, что при диспергировании маловязкой весьма электропроводной жидкости мениском эмитируются сильно заряженные капли, неустойчивые по отношению к собственному заряду, распадающиеся на еще более мелкие. Жидкости с низкой электропроводностью эмитируют заряженные капли, но с незначительным зарядом, устойчивые по отношению к собственному заряду, либо заряженные струи жидкости, распадающиеся на устойчивые капли.

DOI: 10.31857/S0023291222020045

ВВЕДЕНИЕ

Исследование электрических разрядов с жидких менисков на торце капилляра, по которому жидкость подается в разрядную систему, приводящих к диспергированию жидкости, начавшееся в начале прошлого века, инициировало интенсивное развитие капиллярного электродиспергирования [1–6]. В настоящее время капиллярное электродиспергирование жидкости широко используется как в различных разделах академической науки, так и в технике и технологии. С ним приходится сталкиваться при распылении инсектицидов, горюче-смазочных материалов, лаков и красок [7, 8], в ионных коллоидных реактивных двигателях при тонкой регулировке орбит космических кораблей [9, 10]. Оно используется в капле струйной печати [11] и для создания потоков монодисперсных капель в термоядерном синтезе [12]. Его мы встречаем при создании ионно-кластерно-капельных пучков в жидкостной масс-спектрометрии и жидкометаллических источниках ионов [13, 14], а также в ускорителях макрочастиц [15, 16] и в жидкометаллической эпитаксии и литографии [17] и т.д. и т.п.

В связи с многообразием приложений в ходе проведения исследований были выделены около двух десятков различных режимов электродис-

пергирования в зависимости от: объемного расхода жидкости, прикладываемого к разрядному промежутку напряжения, геометрии установки, физико-химических свойств диспергируемых жидкостей. Диспергирование в разных режимах различалось размерами и зарядами образующихся при этом капель и скоростью их производства. Возникла потребность в их классификации, которая и была реализована в [18–22] на основе чистой феноменологии.

Кроме экспериментальных подходов к классификации режимов электродиспергирования жидких струй предпринимались и теоретические подходы. В [23] предложено проводить классификацию на основе сравнения характерных времен релаксации заряда, вязкости и выравнивания давления в объеме диспергируемых жидкостей. В [24] осуществлена подобная попытка с введением дополнительных технологических характерных времен, но предложенная классификация опиралась на экспериментальные данные [18–22]. В [25] изложена теоретическо-феноменологическая модификация классификации [24], углубленная в теорию дробления струй с различной азимутальной симметрией.

В настоящей работе предполагается провести чисто теоретическую классификацию возможных режимов электродиспергирования жидкости с

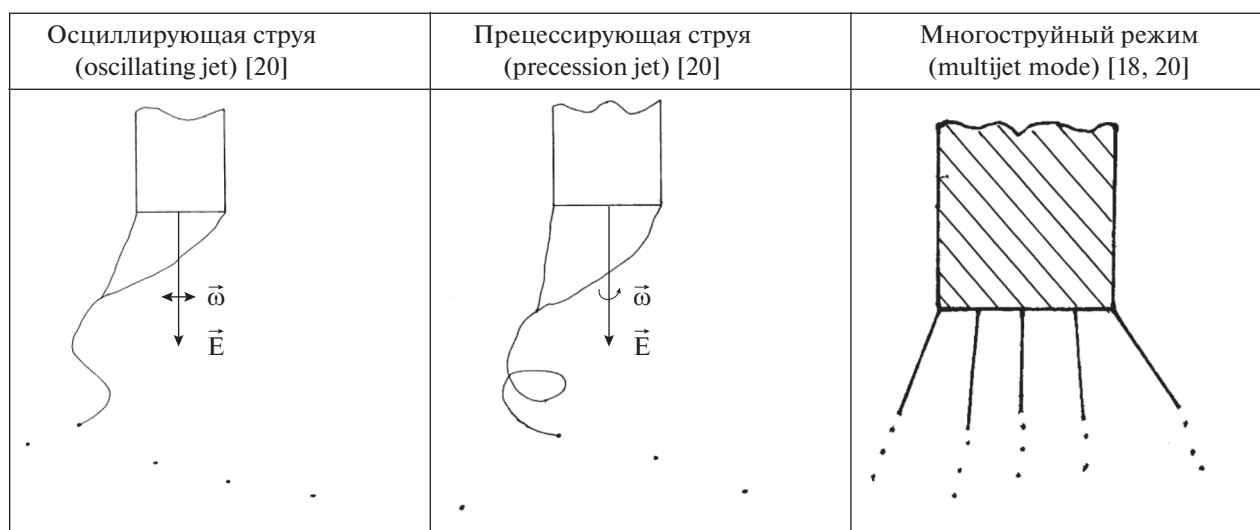


Рис. 1. Режимы, представляющиеся надуманными, обусловленными особенностями конкретной установки для электродиспергирования.

вершины мениска на торце капилляра, по которому жидкость подается в разрядную систему. Следует иметь в виду, что капли жидкости могут отрываться непосредственно с торца капилляра или с вершины мениска, а также могут образовываться при распаде струй, выбрасываемых мениском. В обоих случаях образующиеся капли могут быть как устойчивыми, так и неустойчивыми по отношению к суперпозиции собственного и индуцированного внешним электростатическим полем электрических зарядов.

Классификацию будем проводить, исходя из идеи, высказанной в [23]: сравнения характерных времен, оставив в неизменности характерные времена релаксации заряда, выравнивания давления в капле и заменив характерное время релаксации вязкости на характерное время развития неустойчивости в струе вязкой жидкости, т.к. оно более соответствует основной идее диспергирования – отрыву капли от струи. Технологические времена, зависящие от вида и строения используемых разрядных устройств, вносящих элемент неопределенности, предлагается убрать из рассмотрения.

Следует отметить, что различные установки для электродиспергирования, на которых обнаруживаются “новые” режимы, различаются между собой. В итоге, распределение электрического поля в пространстве между электродами в разрядном промежутке и азимутальная симметрия поля у них различные, вот и появляются “новые” режимы, связанные с вибрациями и колебаниями мениска жидкости на торце капилляра, и соответственно меняется феноменология. Например, в [20] вводятся “режим осциллирующей струи (oscillating jet)” и “режим прецессирующей струи

(precession jet)”, см. рис. 1. В этой связи предлагается ограничить классификацию режимами диспергирования, получаемыми на установках с идеализированным осесимметричным распределением электрического поля в пространстве, в противном случае систематизацию режимов нужно будет проводить для каждой установки в отдельности.

И еще одно нововведение. Режимы, получаемые изменением технологических параметров, например объемного расхода жидкости через капилляр или прикладываемой к разрядному промежутку разности потенциалов, предлагается не выделять в отдельные режимы. В частности, это касается мультиструйного (multijet) режима, описанного в [18–20], в который трансформируется конусно-короткоструйный (cone shot jet) режим при снижении объемного расхода жидкости или при увеличении подаваемой разности потенциалов. При этом отчетливо выраженный полусферический мениск жидкости на торце капилляра практически исчезает, а на срезе капилляра, на плоской поверхности жидкости под влиянием давления электрического поля реализуется неустойчивость цилиндрических волн, пропорциональных функциям Бесселя различных порядков. В итоге, по периметру капилляра образуется конечное количество (в зависимости от порядка функции Бесселя и номера ее корня [26]) мелких эмиссионных выступов, из которых вырываются тоненькие струйки (см. рис. 1).

Начать классификацию следует с режимов образования капель прямо на торце капилляра или вершине мениска, а потом перейти к режимам, связанным с дроблением струй, которые целесо-

образно разделить по степени азимутальной симметрии мод капиллярных волн, бегущих по струе.

Говоря об азимутальной симметрии, будем иметь в виду, что решения задачи об устойчивости струи, удовлетворяющие необходимым уравнениям и граничным условиям для электростатического $\Phi(\mathbf{r}, t)$ и гидродинамического $\psi(\mathbf{r}, t)$ потенциалов, а также для функции тока $f(\mathbf{r}, t)$, записываются в виде волн, бегущих вдоль оси симметрии невозмущенной струи:

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{r}, t) &\sim \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi) K_m(kr), \\ \psi(\mathbf{r}, t) &\sim \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi) I_m(kr), \\ f(\mathbf{r}, t) &\sim \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi) K_m(kr).\end{aligned}\quad (1)$$

В таком же виде выпишем выражение для возмущения поверхности струи $\xi(\varphi, z, t)$:

$$\xi(\varphi, z, t) \sim \exp(ist) \exp(ikz + im\varphi). \quad (1a)$$

В (1), (1a) i – мнимая единица, \mathbf{r} – радиус-вектор, t – время, r, z, φ – цилиндрические координаты, s – частота, в общем случае комплексная, k – волновое число, $I_m(x)$ и $K_m(x)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода порядка m ; m азимутальный параметр. Когда $m = 0$, волны являются осесимметричными, при $m = 1$ – изгибными, при $m \geq 2$ – изгибно-деформационными.

1. РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ ПО ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Очевидно, что на процесс диспергирования должны оказывать влияние радиус капилляра r , коэффициент поверхностного натяжения жидкости σ , ее кинематическая вязкость ν_c , массовая плотность жидкости ρ и удельная электропроводность χ . Если ввести безразмерные переменные, в которых $\sigma = \rho = r = 1$, остаются в явном виде только вязкость и электропроводность жидкости, а в неявном – их зависимости от r, σ, ρ .

Есть еще один параметр, не упомянутый выше: ускорение свободного падения \mathbf{g} . Это вектор, направленный вниз. Сила тяжести капли вместе с силой ее электростатического взаимодействия с внешним электрическим полем в разрядной системе отрывает каплю.

Определение характерных времен. Согласно сказанному выше, проблему классификации по физико-химическим свойствам диспергируемой жидкости в безразмерных переменных, в которых $\sigma = \rho = r = 1$, можно свести к изменению двух параметров: характерного безразмерного времени релаксации заряда и характерного безразмерного времени отрыва капли от струи (величины, об-

ратной безразмерному инкременту неустойчивости струи).

Характерное время электрической релаксации τ_χ [27, с. 27]:

$$\tau_\chi \equiv \frac{\varepsilon}{\chi}.$$

Чтобы получить это выражение в безразмерном виде в указанных выше безразмерных переменных, нужно разделить полученное выражение на характерный безразмерный масштаб времени $\sqrt{\frac{\sigma}{\rho r^3}}$, который легко выводится из соображений теории размерностей. Оставляя за безразмерными величинами прежние обозначения, получим:

$$\tau_\chi \equiv \frac{\varepsilon}{\chi} \sqrt{\frac{\rho r^3}{\sigma}}. \quad (2)$$

Для пресной воды, с которой проводилось большинство экспериментов, $\chi = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [27, с. 531]. Плотность ρ , диэлектрическую проницаемость ε коэффициент поверхностного натяжения σ для воды возьмем стандартными для нормальной температуры, в итоге по (2) получим:

$$\tau_\chi \equiv \frac{\varepsilon}{\chi} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho r^3}} \approx 3.6 \times 10^{-2}.$$

Характерное время отрыва капли от струи. Маловязкая жидкость. Будем исходить из задачи об устойчивости цилиндрической струи вязкой несжимаемой жидкости по отношению к осесимметричным капиллярным волнам, решение которой приведено в [28, с. 626]. Жидкость будем считать электропроводной, а струю заряженной, с зарядом μ на единице длины струи. Решая задачу введением гидродинамического потенциала и функции тока по аналогии с тем, как это делалось в [28], получим дисперсионное уравнение задачи. В указанных безразмерных переменных, в асимптотике длинных капиллярных волн, для случая маловязкой жидкости ($I^2 \equiv (s/\nu_c k^2) \gg 1$) это дисперсионное уравнение можно записать в виде

$$\begin{aligned}s^2 + 3\nu_c k^2 s - G(k)(1 - k^2 - w(1 - H(k))) &= 0, \\ G(k) \equiv k \frac{I_1(k)}{I_0(k)}, \quad H(k) \equiv k \frac{K_1(k)}{K_0(k)}, \quad w \equiv \frac{\mu^2}{\pi r \sigma}.\end{aligned}\quad (3)$$

Для цилиндрических функций Бесселя первого и второго рода были использованы асимптотические разложения при малых значениях аргумента [29], причем в разложении функций Бесселя второго рода сохранили два члена разложения, потому что в противном случае исчезает зависимость от параметра w . Решения алгебраического уравнения (3) могут быть записаны как

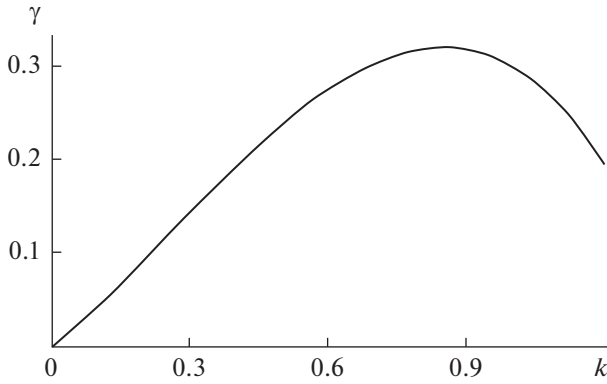


Рис. 2. Зависимость безразмерного инкремента неустойчивости осесимметричной капиллярной волны на струе от безразмерного волнового числа, рассчитанная для безразмерного коэффициента кинематической вязкости жидкости $\nu = 0.125$.

$$s_{1,2} = -\frac{3}{2}v_c k^2 \pm \sqrt{\frac{9}{4}v_c^2 k^4 + G(k)(1 - k^2 - w(1 - H(k)))}. \quad (4)$$

Вещественная часть частоты s определяет реальную частоту капиллярных волн ω , мнимая же часть s зависимости от значений физических величин, входящих в (4), определяет инкремент неустойчивости волн γ (если перед радикалом в (4) взять знак “плюс”) либо декремент их затухания η (при знаке минус перед радикалом в (4)).

На рис. 2 приведена качественная зависимость безразмерного инкремента неустойчивости капиллярных волн на струе от безразмерного волнового числа, рассчитанная по (4) для $w = 1$ и безразмерного коэффициента кинематической вязкости жидкости 0.125 (это значение соответствует воде). Положение максимума полученной зависимости находится в численных расчетах: величина безразмерного инкремента $\gamma_m \approx 0.31$ при $k_m \approx 0.84$. В итоге, характерное время отрыва капли маловязкой жидкости от струи равно

$$\tau_d = \frac{1}{\gamma_m} \approx 3.2.$$

Как показано в [30] величина безразмерной вязкости капли (струи) зависит от характерного линейного размера объекта, в нашем случае радиуса. Так, капля воды сантиметрового радиуса ведет себя как маловязкая, а микрометрового радиуса — уже как сильновязкая.

Сильновязкая жидкость. Значительная вязкость жидкости приводит к снижению частоты периодических движений жидкости и их инкрементов неустойчивости и к увеличению декрементов затухания. Когда струя вязкая и можно

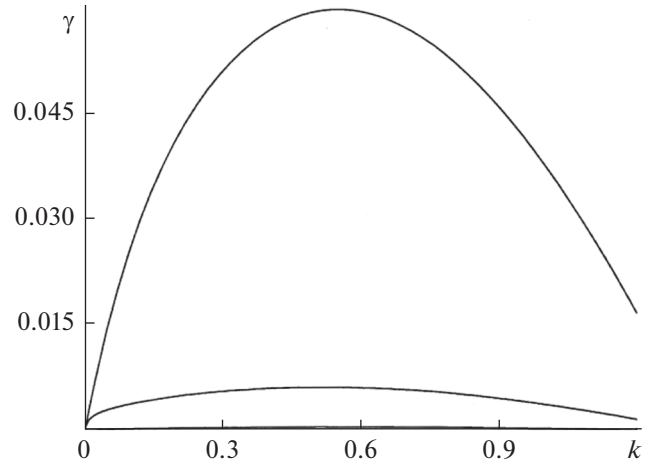


Рис. 3. Зависимости безразмерных инкрементов неустойчивости осесимметричных капиллярных волн на струе от безразмерного волнового числа, рассчитанные при безразмерных коэффициентах кинематической вязкости жидкости $\nu = 1.25; 12.5; 125$ (сверху вниз).

полагать $l^2 \approx k^2$ или, что то же самое, $k^2 \gg s/v_c$, асимптотическое выражение дисперсионного уравнения (3) имеет вид

$$s^2 + 4v_c k^2 s - G(k)(1 - k^2 - w(1 - H(k))) = 0, \quad (5)$$

с решениями

$$s_{1,2} = -2v_c k^2 \pm \sqrt{4v_c^2 k^4 + G(k)(1 - k^2 - w(1 - H(k)))}. \quad (6)$$

Из сравнения (3) и (5) видно, что в пределах малой и большой вязкости вид дисперсионного уравнения в качественном отношении не меняется, изменяются только коэффициенты. На рис. 3 приведены зависимости безразмерного инкремента неустойчивости капиллярных волн на струе от безразмерного волнового числа, рассчитанные по (6) для $w = 1$ и значений безразмерного коэффициента кинематической вязкости жидкости $\nu_c = 1.25, 12.5, 125$ (сверху вниз) при прочих равных условиях. Видно, что при увеличении безразмерного коэффициента кинематической вязкости жидкости в десять раз безразмерный инкремент неустойчивости также возрастает примерно в десять раз.

Положение максимума зависимости безразмерного инкремента от безразмерного волнового числа характеризуется значениями $\gamma_m \approx 0.06$ при $k_m \approx 0.55$, $\gamma_m \approx 0.0063$ при $k_m \approx 0.52$, $\gamma_m \approx 0.00062$ при $k_m \approx 0.5$, полученными при $w = 1$ и указанных значениях ν_c . Отметим, что величина $\nu_c = 100$ соответствует глицерину. Из (5) следует, что рост вязкости приводит к снижению инкремента не-

устойчивости и увеличению характерного времени отрыва капли от струи, которое при значениях $v_c = 1.25, 12.5, 125$ составит соответственно $\tau_d = 1/\gamma_m \approx 16.7, 164, 1613$.

В приведенном примере величина безразмерного коэффициента кинематической вязкости изменялась в диапазоне от 0.125 до 125, т.е. на четыре порядка. Этот пример может относиться как к струям разной толщины одной жидкости, так и к струям одинаковой толщины, но с различными значениями размерного коэффициента кинематической вязкости. Это обстоятельство необходимо принимать во внимание.

Сказанное выше касается чистых жидкостей, когда же речь идет об их смесях, часто используемых в электродиспергировании, чтобы добиться конкретных значений какого-либо физико-химического показателя [1–5, 8–11, 18–23], то диапазон возможного изменения безразмерной вязкости может быть еще шире. К сожалению, ситуация усугубляется еще и тем, экспериментаторы, как правило, не контролируют весь набор физико-химических свойств, важных для феномена электродиспергирования, а следят за изменением какого-либо одного свойства (например, вязкости или электропроводности) при изменении концентрации компонентов смеси, оставляя другие без внимания, хотя они также при этом изменяются.

Вернемся теперь к классификации режимов электродиспергирования, и на поле безразмерных параметров — характерного безразмерного времени релаксации заряда и характерного безразмерного времени отрыва капли от струи — определим место основных режимов электродиспергирования, ограничившись для начала осесимметричной ситуацией.

Капельные режимы. Капельные режимы: капельный (dripping mode), микрокапельный (microdripping mode), каплеструйный (dripping mode with emission of jet), капельный с длинной перетяжкой (dripping mode with long neck) и т.п., — появляются первыми по мере увеличения электрической силы, действующей на каплю, если к ориентированному вертикально капилляру кроме силы тяжести приложить еще электрическое поле. Капля будет отрываться от капилляра под действием двух однонаправленных сил: силы тяжести и электрической силы; примем для определенности, что капля заряжена положительно, см. рис. 4 (противоэлектрод считаем достаточно удаленным).

Следует отметить, что капельные режимы были обнаружены одними из первых, уже в работах Зелени, Инглиша, Дрозина [1–4], позднее эти режимы были детально исследованы [31, 32] и классифицированы [18–22, 25], а в [33] построена их исчерпывающая теория. На рис. 5 скопирован

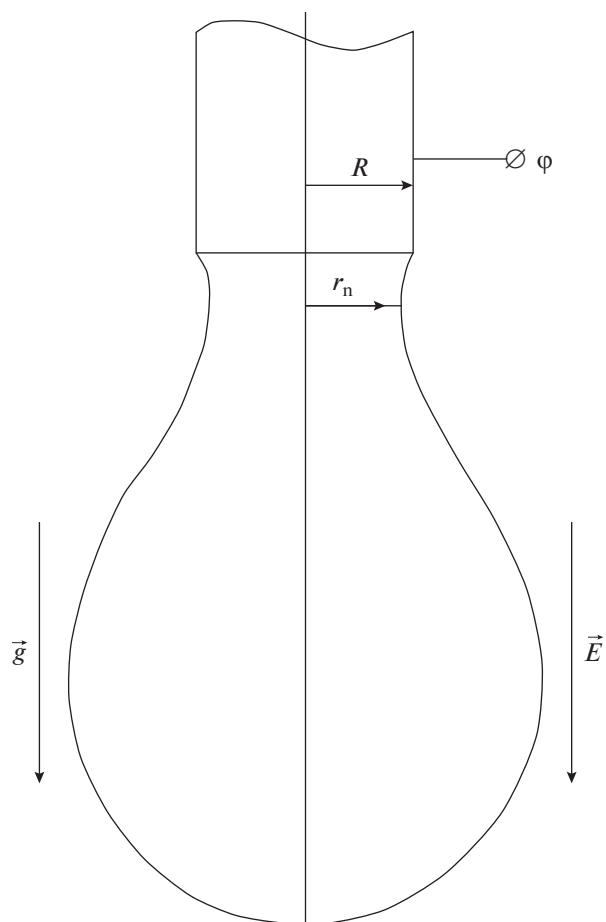


Рис. 4. Схема отрыва капли от толстого капилляра.

из [32] рисунок поэтапного отрыва капли от капилляра.

На рис. 6 приведены некоторые капельные режимы, выделяемые в [1, 2, 18–22].

Схематическое изображение “веерного” режима (fan mode) приведено на рис. 5. Он наблюдался в [1–5, 34, 35] (в [1–5] этот режим назывался “щеточным” (brush), и лишь в [34, 35] его поименовали “веерным”, что лучше соответствует феноменологии). В этом режиме мениск эмитирует изначально сильно заряженные капли, неустойчивые по отношению к собственному заряду и распадающиеся на более мелкие. Неустойчивая капля теряет при распаде согласно экспериментальным исследованиям [36] $23 \pm 5\%$ собственного заряда и $5 \pm 5\%$ массы (обращает на себя внимание тот факт, что обнаруженное в [36] изменение массы капли лежит в пределах точности измерений). Дочерние капельки также неустойчивы по отношению к собственному заряду и распадаются по тому же закону. В силу большого заряда на дочерних капельках у их поверхности загорается самоподдерживающийся за счет фотоионизации коронный разряд, а у вершины ме-

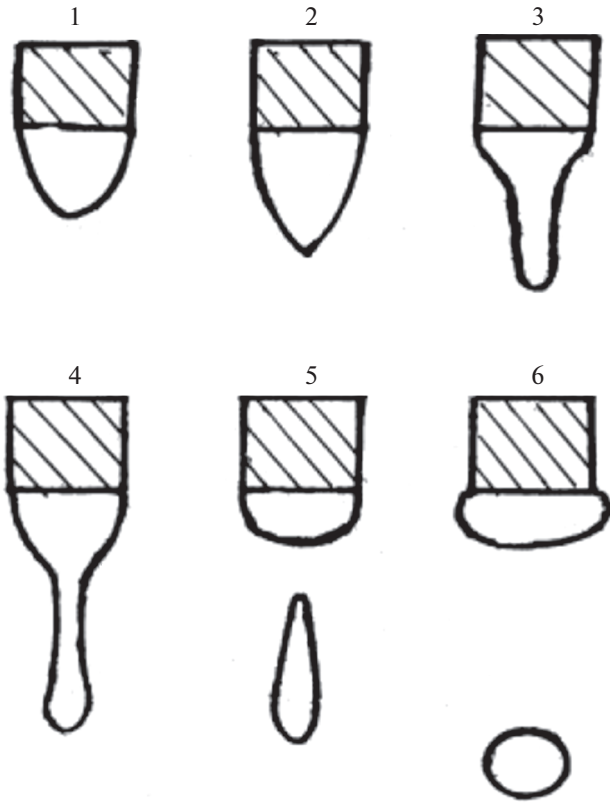


Рис. 5. Последовательные стадии отрыва капли от мениска по [32].

ниска появляется “веерное” свечение [34, 35, 37]. В “веерном” режиме продуцируется большое количество весьма мелких полидисперсных заряженных капелек, поскольку исходно значительный заряд на дочерних капельках снимается коронным разрядом.

В терминах характерных времен на плоскости безразмерных параметров – характерного безразмерного времени релаксации заряда и характерного безразмерного времени отрыва капли от струи – режим “веерного” свечения займет левую верхнюю часть плоскости. Эту область можно выделить аналитически, будучи выписана в размерном виде, она ограничена неравенствами

$$\frac{\varepsilon}{\chi} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R^3}} \ll \left[-\frac{3}{2} v_c k^2 + \sqrt{\frac{9}{4} v_c^2 k^4 + G(k)(1 - k^2 - w(1 - H(k)))} \right]^{-1} \ll 1. \quad (7)$$

Кроме (7), необходимо также выполнение дополнительного требования: потенциал φ , прикладываемый к капилляру (струе), должен обеспечивать отрывающейся капле заряд, превышающий рэлеевский предел [38]:

$$\frac{\varphi^2 r}{16\pi\sigma} \geq 1 \Rightarrow \varphi \geq \sqrt{\frac{16\pi\sigma}{r}}. \quad (8)$$

Здесь r – радиус дочерней капельки.

Поскольку капля отрывается от мениска под действием двух сил, то первоначальное разделение режимов должно проходить по принципу: какая из сил преобладает, а затем по физико-химическим свойствам, т.к. в зависимости от них меняется и феноменологическая картина диспергирования.

В веерном режиме от мениска на торце капилляра отрывается сильно заряженная (выше рэлеевского предела) капля, когда выполняются условия (7), (8). Если же эти условия не выполняются, то отрывающаяся от мениска капля устойчива по отношению к собственному заряду, и реализуются режимы, следующие за веерным режимом на рис. 6. Хотя если отклонение критерия Рэлея для эмитированной капли невелико, то капля, двигаясь относительно газовой среды, будет испаряться и достигнет рэлеевского предела на некотором расстоянии от мениска. Такая капля распадется по указанному выше закону (см. [36]), как это показано в экспериментах [47], причем этот процесс может повторяться (см. фотографии в [47]).

В гравитационно-капельном режиме преобладает сила гравитации. Наличие электричества (капилляр поддерживается при некотором небольшом потенциале) обеспечивает появление на капле незначительного заряда. По мере увеличения потенциала на капилляре заряд на капле увеличивается, а размер отрывающихся капель уменьшается [32, 33].

Следует также отметить, что от диаметра капилляра, по которому подается жидкость, зависит и феноменология явления отрыва капель. Если капилляр тонкий, то отрыв капли радиуса r с массовой плотностью ρ под действием силы тяжести происходит непосредственно с торца капилляра радиусом r_0 , а лапласовская сила на кромке капилляра, удерживающая каплю, определяет максимальный вес капли:

$$2\pi r_0 \sigma = mg \Rightarrow 2\pi r_0 \sigma = \frac{4\pi r^3 \rho}{3} g.$$

Отсюда легко находится радиус отрывающейся капли

$$r = \sqrt[3]{\frac{3r_0 \sigma}{2\rho g}} \equiv \sqrt[3]{\frac{3r_0 \alpha^2}{4}}, \quad (9)$$

где $\alpha \equiv \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$ – капиллярная постоянная жидкости [39, с. 336] (для воды при нормальных условиях $\alpha \approx 0.39$ см). При выводе (9) предполагалось, что капля сферическая, т.е. сила тяжести не оказывает влияния на ее форму. По смыслу понятия ка-

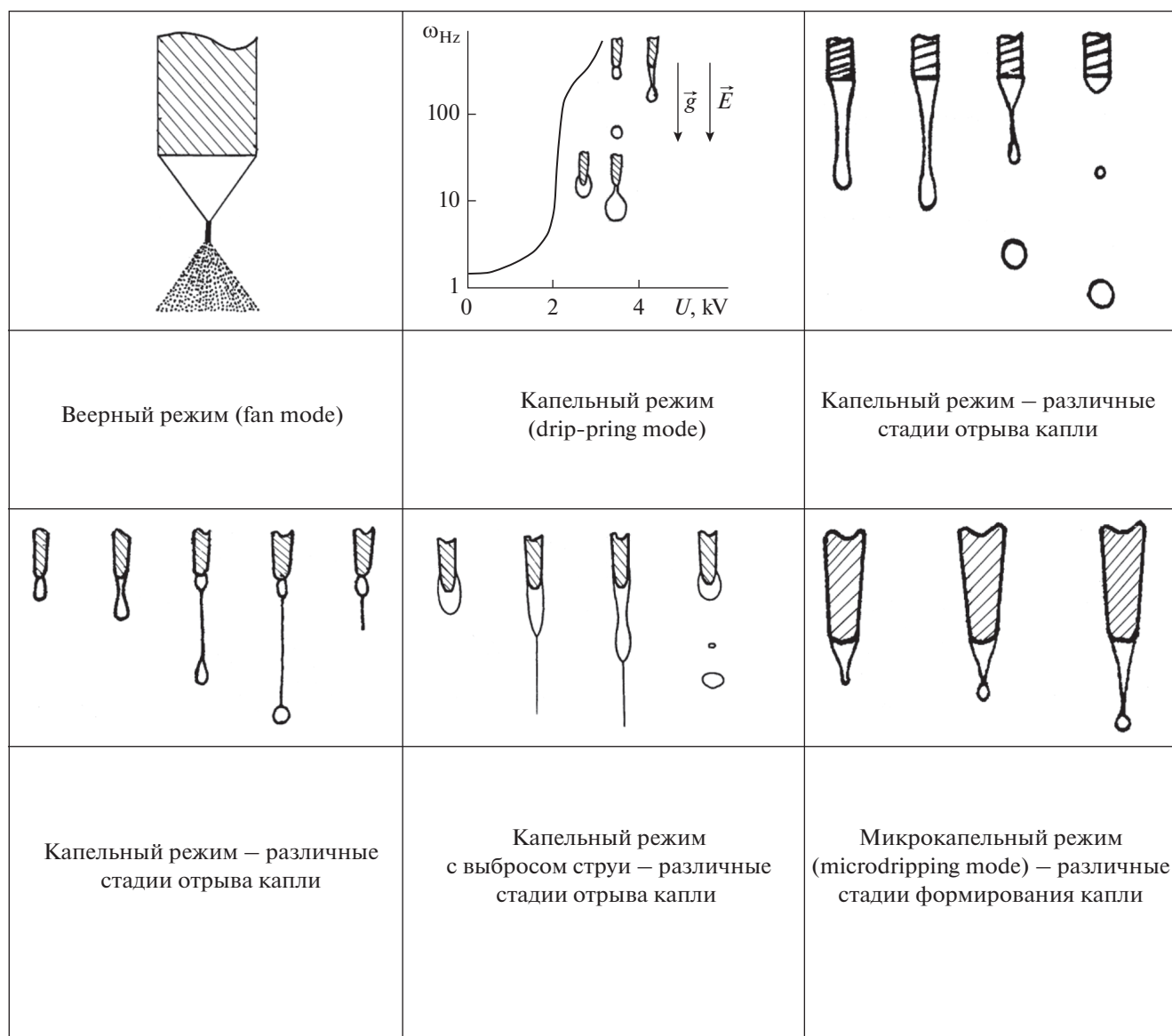


Рис. 6. Примеры капельных режимов.

пиллярной постоянной сказанное означает, что (9) справедливо при $r \ll \alpha$; подставив в это соотношение значение радиуса капли из (9), получим:

$$\sqrt[3]{\frac{3r_0}{4\alpha}} \ll 1 \Rightarrow r_0 \ll \alpha.$$

Иными словами, радиус капилляра должен быть много меньше капиллярной постоянной, которую можно считать характерным масштабом, разделяющим капилляры на толстые и тонкие.

Если к силе тяжести капли добавить электрическую силу, то радиус отрывающейся капли уменьшится по сравнению со значением, задаваемым (9).

Если капилляр толстый, то самое тонкое место (перетяжка) обычно располагается ниже среза капилляра, как это показано на рис. 4, и удерживающая сила $2\pi r_n \sigma$ определяется радиусом перетяжки r_n , который меньше радиуса капилляра. В [1, 2, 32], приведены рисунки поэтапного отрыва капли от толстого капилляра, позволяющие в деталях рассмотреть, как осуществляется отрыв капли (см. рис. 5 и 6).

При электродиспергировании в микрокапельном режиме, когда вклад силы тяжести в баланс сил в перетяжке незначителен (пренебрежимо мал), на торце капилляра формируется мениск жидкости размерами порядка толщины капилляра, и отрыв капель идет за счет электрической си-

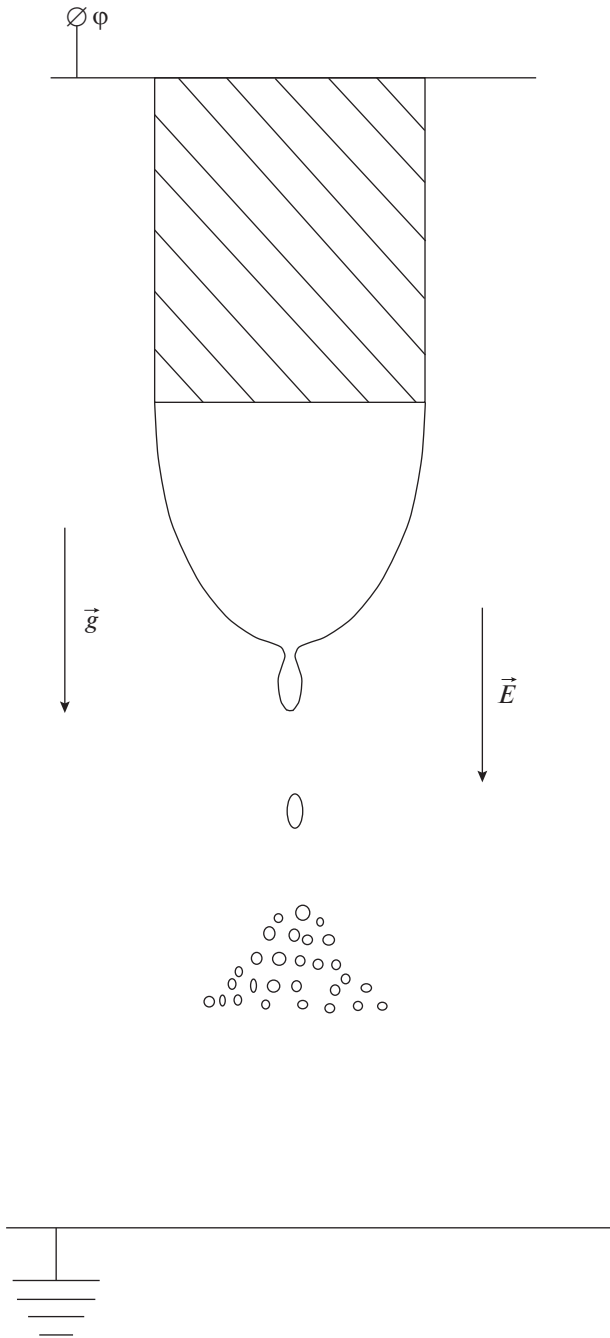


Рис. 7. Схема отрыва капли от мениска.

лы, отрывающей заряженную вершину мениска (см. рис. 6 и 7).

Теоретический расчет размеров и зарядов эмитируемых капель. Теоретический расчет основывается на принципе Онзагера наименьшей скорости рассеяния энергии в неравновесном процессе [40, 41]. Процедура аналогична использованной ранее [34, 42–44].

Будем рассчитывать радиусы r и заряды q капль, эмитированных жидким мениском на торце

капилляра, принимая, что на капилляр подан потенциал ϕ . Будем также полагать, что характерное время релаксации электрического заряда τ_χ много меньше характерного времени отрыва капли от мениска τ_d . Противоеlectрод будем считать достаточно удаленным от мениска так, чтобы электрическое поле в окрестности отрывающейся капельки определялось потенциалом ϕ . Для последующего качественного анализа поле в окрестности отрывающейся капли примем совпадающим с полем у поверхности сильно вытянутого сфероида

с эксцентриситетом $e = \sqrt{1 - \left[\frac{r_0}{(0.5L + r_0)} \right]^2}$, где L – длина капилляра с мениском жидкости на его вершине.

Заряд Q на модельном сфероиде (на капилляре с жидким мениском) определится потенциалом ϕ и электроемкостью сфероида. Тогда электрический потенциал в месте отрыва капли от мениска $f(v)$ будет иметь вид [45, с. 41]

$$f(v) = \frac{Q}{R_*} \frac{(1 - e^2)^{\frac{1}{3}}}{e} \operatorname{arth} \left(\frac{e}{v} \right) \equiv \frac{Q}{R_*} H(v),$$

где R_* – радиус сферы, равновеликой по объему капилляру, $a \equiv 0.5L$ – большая полуось модельного сфероида, $v \equiv \left(1 + \frac{\xi^2}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}}$ – безразмерное

на a расстояние от центра эмитируемой капли до центра модельного сфероида, ξ – эллипсоидальная координата центра капли в момент ее отрыва от мениска.

Из рис. 4 и общефизических соображений следует, что большая часть заряда сосредоточена на той части отрывающейся капли, которая имеет положительную среднюю кривизну. После разрыва перетяжки, связывающей отрывающуюся каплю с мениском на торце капилляра, за время порядка времени гидродинамической релаксации $\tau_c = \frac{r}{c}$, где c – скорость звука в жидкости, оторвавшаяся капля примет в электрическом поле разрядной системы форму, близкую к вытянутому по полю сфероиду с эксцентриситетом e_0 [48].

Для качественного анализа примем, что форма вершины отрывающейся капли в момент разрыва перетяжки – полусфера с радиусом $r_p = r(1 - e_0^2)^{\frac{2}{3}}$, равным среднему радиусу кривизны сфероида с эксцентриситетом e_0 . Тогда электроемкость отрывающейся капли (в предположении, что заряд накапливается только на полусферической вер-

шине) будет равна $\frac{r_p}{2}$. В итоге для емкости отрывающейся капли C_k получим:

$$\frac{C_k}{2} = \frac{r(1 - e_0^2)^{\frac{2}{3}}}{2} \equiv \frac{r}{B_0}(e_0).$$

Выпишем выражение для изменения свободной энергии описанной выше системы при эмиссии одной капли:

$$\begin{aligned} \Delta F \equiv & 4\pi r^2 \sigma A(e_0) + \frac{q^2}{2r} B_0(e_0) - \\ & - q[\varphi(v) - \varphi] + \frac{2\pi r^3 \rho U^2}{3}, \quad (10) \\ A(e_0) = & \frac{1}{2} \left((1 - e_0^2)^{1/2} + \frac{\arcsin e_0}{e_0} \right) \frac{1}{(1 - e_0^2)^{1/6}}, \end{aligned}$$

ρ – плотность диспергируемой жидкости. В (10) учтено, что жидкость в капилляр подается под неким давлением, а эмитируемая капля в момент отрыва от капилляра имеет начальную скорость U , а также что отрывающийся в виде капли объем жидкости изначально имел потенциал φ , а в момент отрыва приобрел потенциал $\varphi(v)$.

Первое слагаемое в (10) описывает изменение свободной поверхностной энергии при эмиссии одной капли; второе слагаемое определяет собственную электростатическую энергию появившейся заряженной капли, третье слагаемое – изменение энергии электростатического взаимодействия эмитированной капельки с мениском, а последнее слагаемое – кинетическую энергию эмитированной капли.

Примем, что отрыв капли от вершины мениска происходит с вершины выступа, вырастающего на мениске при развитии в нем неустойчивости капиллярных волн. При этом под действием кулоновского взаимодействия заряда вершины выступа и заряда мениска вершина выступа вместе с находящимся на ней зарядом отрывается, как только кулоновская сила отталкивания между зарядами превысит силу поверхностного натяжения $2\pi r_n \sigma$, удерживающую вершину выступа.

Примем для качественного анализа, что форма вершины выступа – сфероид с меньшей полусью b_0 , и учтем, что величина напряженности поля E , создаваемого зарядом модельного сфероиды в месте отрыва маленькой капельки, равна [45, с. 40]

$$E(v) \equiv \frac{Q(1 - e_0^2)^{2/3}}{R_*^2(v^2 - e_0^2)}. \quad (11)$$

Следует отметить, что форма перетяжки, связывающей родительскую и дочернюю капли,

должна быть близка к катеноиду (чтобы обеспечить минимум энергии поверхностного натяжения) [39, с. 338]. При фиксированных линейных размерах родительской и дочерней капель должен существовать минимальный радиус перетяжки r_p , при котором будет иметь место равенство между лапласовской силой в перетяжке $2\pi r_p \sigma$, удерживающей капли вместе, и разрывающей контакт суммой кулоновской силы Eq и силы гидродинамического давления, равной приращению импульса капли за характерное время отрыва от мениска, действующих на отрывающуюся каплю:

$$\begin{aligned} & 2\pi\alpha\sigma r(1 - e_0^2)^{1/6} = \\ & = \left(\frac{Q^2(1 - e_0^2)^{7/6}}{r_0^3(v^2 - e^2)} \frac{(B(e) - H(e))}{B_0(e_0)} + \frac{4}{3} U \sqrt{2\sigma\rho r^3} \right), \quad (12) \\ B(e) = & \left(\frac{1}{e}(1 - e^2)^{1/3} \arcsin e \right), \quad \alpha \equiv \frac{r_n}{r(1 - e_0^2)^{1/6}}, \end{aligned}$$

здесь E – напряженность электрического поля суперпозиции собственного заряда мениска и индуцированного в нем внешним однородным электростатическим полем заряда в месте нахождения маленькой капельки (ее можно найти, взяв с обратным знаком производную по ξ от электростатического потенциала); b_0 играет роль характерного линейного поперечного размера отрывающейся капельки.

Выражение (12) представляет собой уравнение для определения параметра v , характеризующего расстояние между центрами капель в момент разрыва перетяжки.

В безразмерном виде, когда вводятся безразмерный радиус капли $X \equiv \frac{r}{R}$, безразмерный заряд

$Y \equiv \frac{q}{Q}$ и безразмерное изменение энергии

$\Delta\Phi \equiv \frac{\Delta F}{4\pi\sigma r_0^2}$, (10) и (12) принимают следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & A(e_0) X^2 + 2W^2 Y^2 X^{-1} B_0(e_0) - \\ & - 4P(e) W^2 Y + \frac{1}{6} \delta^2 X^3 = 0, \\ \alpha = & N(e_0) W^2 + G(e_0) X^{\frac{1}{2}} \delta, \\ P(e) \equiv & [B(e) - H(e)](1 - e^2)^{1/6}, \quad (10a) \\ K \equiv & \left(\frac{U_0}{U} \right)^2, \quad \delta^2 \equiv \frac{\rho U^2 r_0}{\sigma}, \\ N(e, v) \equiv & 8 \frac{P(e)(1 - e^2)}{B(e_0)(v^2 - e^2)(1 - e_0^2)^{\frac{1}{6}}}, \end{aligned}$$

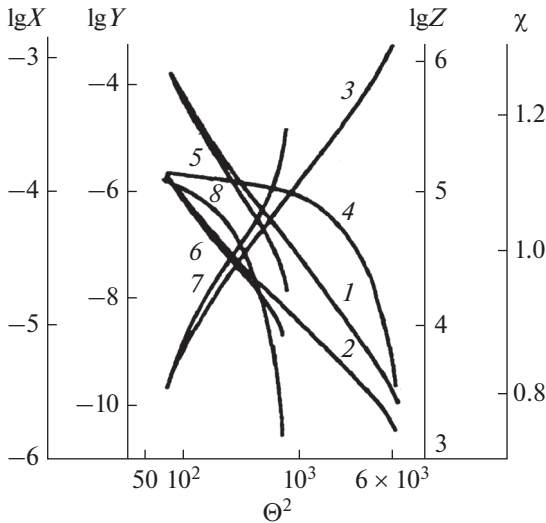


Рис. 8. Пример расчета по (12а), (13а) и (13б) безразмерных размеров X (кривые 1, 5), зарядов Y (2, 6), удельных зарядов Z (3, 7) и параметра электростатической устойчивости эмиттированной капли Ξ (4, 8). Расчеты проведены для двух значений параметра δ^2 : $\delta^2 = 10^{-5}$ (кривые 1–4) и $\delta^2 = 10^{-4}$ (кривые 5–8).

$$G(e_0) \equiv \frac{4(1 - e_0^2)^{-1}}{3\pi\sqrt{2}}, \quad \Theta^2 \equiv \frac{Q^2}{16\pi\sigma R_*^3}, \quad (12a)$$

Θ^2 – безразмерный параметр, характеризующий прикладываемую на разрядный промежуток разность потенциалов.

Потребуем, чтобы в силу принципа наименьшего рассеяния энергии в неравновесных процессах Онзагера [41] изменение энергии при эмиссии капли было экстремальным и выполнялись условия

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial(\Delta F)}{\partial q} = 0. \quad (13)$$

Условия экстремальности (13) в безразмерном виде запишутся как

$$XA(e_0) - Y^2 X^{-2} B_0(e_0) \Theta^2 + 0.25\delta^2 X^2 = 0, \quad (13a)$$

$$Y = XB_0^{-1}P(e). \quad (13б)$$

Уравнения (12а), (13а) и (13б) представляют собой систему алгебраических уравнений для нахождения v , X и Y , которую можно разрешить при фиксированных e^2 и δ^2 в виде зависимостей $X = X(\Theta)$, $Y = Y(\Theta)$, $Z = Z(\Theta)$, где $Z(\Theta) \equiv \frac{Y(\Theta)}{X^3}(\Theta)$ – удельный заряд. Кроме того, рассчитана зависимость критерия устойчивости

заряженной капли во внешнем электростатическом поле Ξ для эмиттированных капель от напряженности безразмерного электростатического поля Θ . Указанные зависимости приведены на рис. 8 для $\delta^2 = 10^{-5}$ (кривые 1–4) и для $\delta^2 = 10^{-4}$ (кривые 5–8).

Упомянутый критерий имеет вид [48]

$$\begin{aligned} \Xi \equiv & (1 + 2.07e^2)W + 4.64(1 + 6.6e^2)w_d + \\ & + 3\sqrt{Ww_d}(1 + 0.476e^2) \geq 1, \quad (14) \\ e^2 = & \frac{9w_d}{(1 - W)}, \quad W \equiv \frac{q^2}{16\pi\sigma r^3}, \quad w_d \equiv \frac{E_0^2 r}{16\pi\sigma}. \end{aligned}$$

При $\Xi < 1$ капли устойчивы по отношению к комбинации собственного и индуцированного внешним полем зарядов, а при $\Xi \geq 1$ они неустойчивы и распадаются на несколько сотен более мелких.

В (14) E_0 – квазиоднородная напряженность внешнего электростатического поля в месте нахождения капли (в пределах объема, занимаемого каплей, внешнее электростатическое поле можно приближенно для качественных расчетов считать однородным).

На рис. 8 видно, что с увеличением Θ^2 безразмерные размер и заряд капли быстро уменьшаются, а удельный заряд увеличивается; при малых значениях Θ^2 параметр Ξ для эмиттированных капель оказывается больше единицы, и, следовательно, эмиттированные капли неустойчивы по отношению к суперпозиции собственного и индуцированного зарядов. Сам собой напрашивается вопрос: почему только при малых значениях Θ ? Это происходит потому, что при малых значениях Θ^2 основной вклад в параметр устойчивости Ξ вносит собственный заряд капли, когда все дочерние капельки неустойчивы [49]. Вклад индуцированного заряда при этом, по-видимому, играет пассивирующую роль и незначителен.

Обратим внимание на тот факт, что диапазон изменения параметра Θ^2 на рис. 8 весьма широк. Это сделано для того, чтобы охватить весь диапазон электростатических напряжений электродиспергирования жидкости, использованных в разнообразных приложениях феномена [11, 13, 14, 50, 51].

Общий вывод из приведенных рассуждений и расчетов заключается в том, что в зависимости от величины внешнего поля эмиттируемые капли могут быть как неустойчивыми по отношению к заряду, так и устойчивыми. В области неустойчивости мы получаем верное свечение, а в области устойчивости выброшенных капель вариации физико-химических свойств рабочей жидкости объясняют все разнообразие капельных режимов (см. рис. 6).

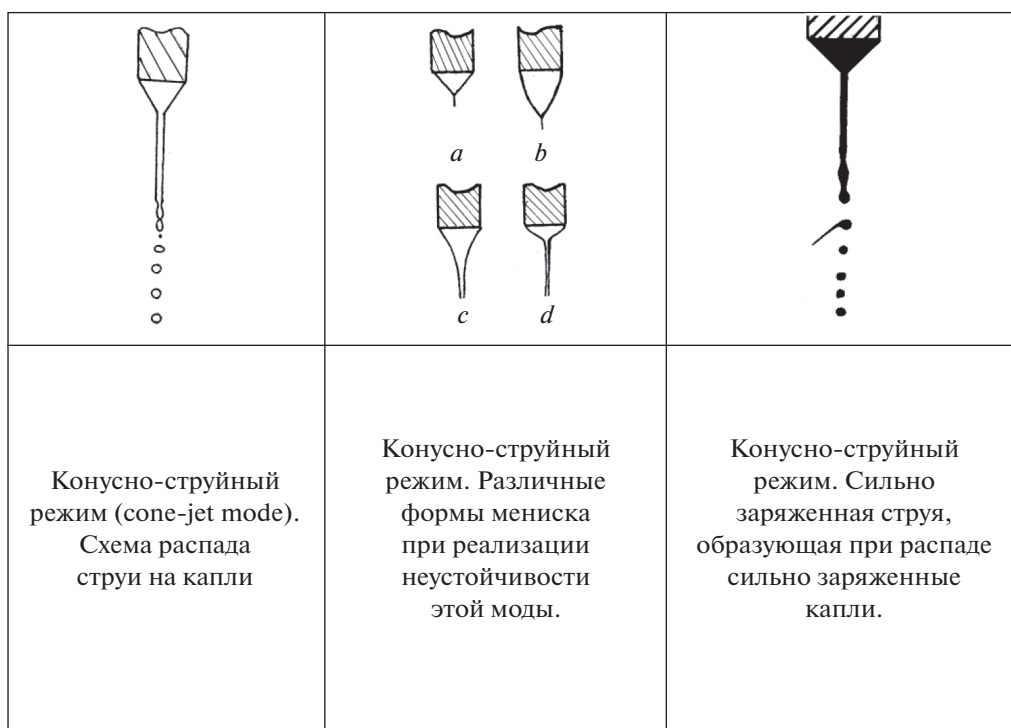


Рис. 9. Примеры струйных режимов с $m = 0$.

Сначала истолкуем появление струй в “капельном” режиме (см. режимы со струйками на рис. 6). Струйки выбрасываются в “капельном” режиме (см., например, в [18] “каплетруйный” режим или *dripping-jet mode*), когда электрическое давление на вершину мениска превышает лапласовскую силу, ее удерживающую, но безразмерная вязкость жидкости в образовавшейся струе тормозит разрыв струи на капельки (см. рис. 3 и комментарий к нему). Струя будет удлиняться до тех пор, пока медленно развивающаяся “перетяжная” неустойчивость в ней не завершится разрывом струйки.

Струйные режимы. Струи образуются, когда гравитационные и электрические силы, действующие на вершину мениска, и гидродинамическое давление в капилляре превысят лапласовскую силу, удерживающую вершину мениска, но характерное время разрыва перетяжки, связывающей вершину мениска с его основанием, весьма велико из-за вязкости жидкости. Иначе говоря, когда произведение скорости элемента жидкости в мениске U_0 на характерное время разрыва перетяжки τ_d много больше единицы: $\tau_d U_0 \gg 1$.

Цилиндрическая струя неустойчива уже в капиллярном смысле: ее свободная поверхностная энергия больше, чем свободная энергия совокупности капель, на которые струя может распадаться [28]. Наличие внешнего электрического поля усложняет ситуацию: кроме разрыва струи на

капли при $m = 0$ появляется еще возможность закручивания струи при $m = 1$ и выбрасывания дочерних струек при $m \geq 2$, что соответствует неустойчивости ее первых трех азимутальных мод.

На рис. 9 приведены примеры осесимметричных струйных режимов с $m = 0$. Эти режимы более-менее изучены экспериментально, а их теория проста [33]: основой образования капель в таких режимах является осесимметричная “перетяжная” неустойчивость. В этих режимах выделяются “капельный” и “микрокапельный” режимы, реализующиеся при преобладающем влиянии гравитационной (капельный режим) или электростатической (микрокапельный режим) силы, отрывающей каплю [32, 33]. Остальные выделяемые экспериментаторами капельные режимы являются феноменологическими вариациями упомянутых двух режимов, имеющими место при различных геометриях установки для электродиспергирования и разных физико-химических свойствах диспергируемых жидкостей. В рамках развития неустойчивости азимутальной моды с $m = 0$ можно истолковать режимы: “прерывистый конусно-струйный” (*intermittent cone-jet mode*) [18] и “конусно-короткоструйный” (*cone-short jet mode*) [18].

На рис. 10 приведены примеры неосесимметричных струйных режимов с $m = 1$. Главным в этих режимах является изгиб струи, а будет ли при этом струя распадаться на капли или нет, зависит

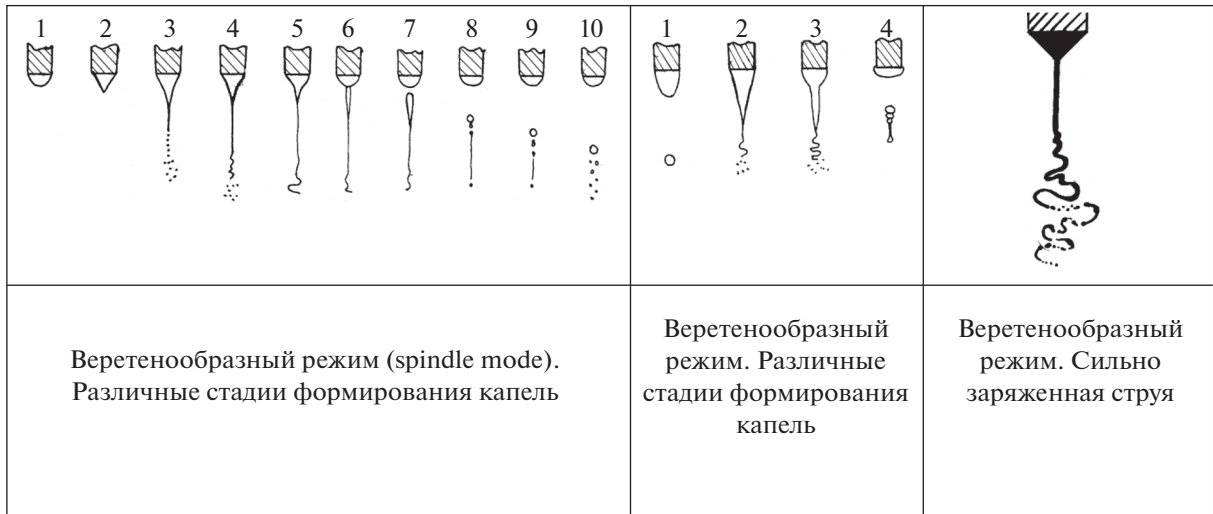


Рис. 10. Примеры оснесимметричных струйных режимов с $m = 1$.

от величины заряда, приходящегося на единицу длины струи, и физико-химических свойств жидкости. Дело в том, что изгибная азимутальная мода ($m = 1$) теряет устойчивость при сколь угодно малом заряде на струе, а осесимметричная мода с $m = 0$, — начиная с некоего порогового значения заряда, величина которого зависит от скорости движения струи относительно среды и волнового числа (см., например, рис. 11). На этом рисунке изображен график зависимости критического зарядового параметра w_{cr} от безразмерного волнового числа k для первых трех азимутальных мод заряженной струи, движущейся относительно газобразной среды, при фиксированном значении параметра Вебера $We = \frac{\rho_{ex} U^2 r_0}{\sigma}$, равном 0.5. Видно, что, например, при $k = 0.5$ с увеличением за-

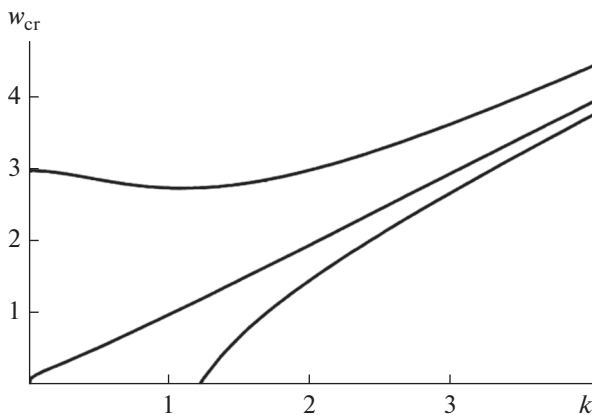


Рис. 11. Критические кривые потери устойчивости первых трех азимутальных мод при $We = 0.5$ [52]. Снизу вверх: $m = 0, 1, 2$.

ряда, приходящегося на единицу длины струи, первой становится неустойчивой азимутальная мода с $m = 1$, а осесимметричная мода с $m = 0$ для той же длины волны будет устойчива. Зрительно это будет выглядеть как изгибающаяся струя. С увеличением волнового числа, например, при $k = 2$ и $We = 0.5$, первой теряет устойчивость осесимметричная мода с $m = 0$ и только затем становится неустойчивой изгибная мода с $m = 1$. Визуально это будет восприниматься как изгибающаяся струя, с торца которой отрываются капли. Следует также отметить, что распаду струи при $m = 1$ будет способствовать и центробежная сила, действующая на свободный конец струи. В рамках развития изгибной неустойчивости могут быть описаны режимы: “веретенообразный” (*spindle mode*) [18], “многоверетенный” (*multispindle*) [20], режим с “нерегулярно ветвящимся мениском” (*ramified meniscus*) [20].

На рис. 12 приведены примеры нескольких неосесимметричных струйных режимов с $m \geq 2$. Они называются режимами “ветвящихся струй”, или в оригинале [18, 19] — “fan configuration” или “ramified jet”. Про эти режимы можно сказать, что экспериментально они плохо изучены, поскольку реализуются при очень высоких значениях заряда, приходящегося на единицу длины струи. Значения напряженности электростатического поля у поверхности струи оказываются близкими к пробойному в смысле зажигания коронного разряда, который при возникновении искажает всю феноменологию явления электродиспергирования. Экспериментальных данных не хватает даже для того, чтобы определить, относятся ли схемы на рис. 12 к одному режиму или к разным. Во всяком случае, в [53] приведена фотография струи, которая в сильном поле претерпе-

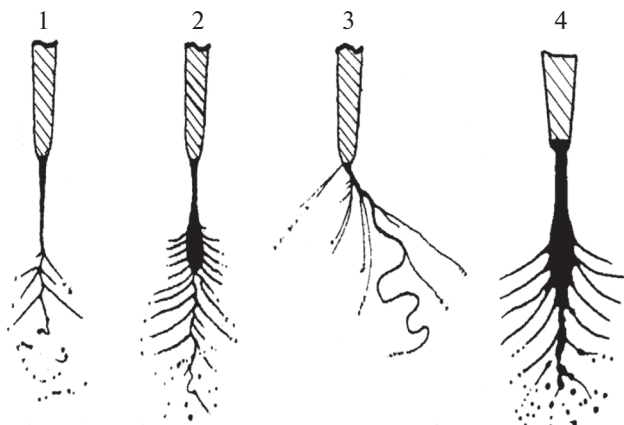


Рис. 12. Визуальные примеры режимов “ветвящихся струй” (ramified jet) – осесимметричных струйных режимов с высокими значениями азимутальных чисел: $m \geq 2$, как они наблюдались в [18, 19]. Внутреннего разделения между режимами, приведенными на рисунке, пока не проведено ввиду слабой их изученности. Можно предположить, что изображения, отмеченные цифрами 1 и 3, и изображения, помеченные цифрами 2 и 4, относятся к различным значениям m .

вает электростатическую неустойчивость и выбрасывает струйку, которая в свою очередь распадается на капельки. Однако визуальная картина распада отличается от всех приведенных на рис. 12, а схемы 1 и 3 на приведенном выше рисунке визуально отличаются от второй и четвертой (считая слева). Видно, что объемный расход жидкости при диспергировании в режимах 2 и 4 меньше скорости ее поступления в мениск, и в итоге жидкость накапливается на конце струи, образуя утолщение. Размер капелек, образующихся на конечной стадии, в любом случае весьма мал. Теоретический подход к изучению режимов “ветвящихся струй” приведен в [54].

Следует отметить, что имеют место и переходы между режимами. Их можно назвать непредсказуемыми, неожиданными, и происходят они с нарушением симметрии. Так, в работе [18, Fig. 16] показано что переход от микрокапельного режима к конусно-струйному (cone-jet mode) происходит при повышении прикладываемого напряжения, как и переход от капельного режима к веретенообразному [18, Fig. 17]. Впрочем, такие переходы укладываются в теорию дробления струй.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагается чисто теоретический подход к классификации режимов электродиспергирования жидкости. Электродиспергирование может идти с отрывом капелек непосредственно с мениска на торце капилляра, по которому жидкость подается в разрядную систему, или через промежу-

точную стадию выброса мениском струи жидкости, распадающейся на отдельные капли. На поверхности выброшенных струй может реализоваться неустойчивость трех различных азимутальных мод. При учете физико-химических свойств жидкостей все сказанное выше обеспечивает многообразие феноменологически наблюдаемых режимов электродиспергирования жидкости.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zeleny J.* // Proc. Cambridge Philos. Soc. 1914. V. 18. Pt. 1. P. 71.
2. *Zeleny J.* // Phys. Rev. 1917. V. 10. P. 1.
3. *English W.H.* // Phys. Rev. 1948. V. 74. P. 179.
4. *Drozin V.G.* // J. Colloid Sci. 1955. P. 158.
5. *Бураев Т.К., Пашин М.М.* // Электричество. 1971. № 5. С. 70.
6. *Macky W.A.* // Proc. Roy. Soc. London. 1931. V. A133. P. 565.
7. *Jones A.R., Thong K.C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1971. V. 4. P. 1159.
8. *Schultze V.K.* // Z. Angew. Physik. 1961. V. 13. № 1. P. 11.
9. *Perel J., Yahiku A.Y., Mahoney J.F. et al.* // J. Spacecraft. 1973. V. 8. P. 702.
10. *Bartoli C., von Rohden M., Thompson S.P. et al.* // Vacuum. 1984. V. 34. P. 43.
11. *Bailey A.G.* // Phys. Bull. 1984. V. 35. 146.
12. *Woosley J.P., Turnbull R.J., Kim K.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 4278.
13. *Fenn J.B., Mann M., Meng C.K. et al.* // Science. 1989. V. 246. P. 64.
14. *Габович М.Д.* // УФН. 1983. Т. 140. С. 137.
15. *Kim Y.E., Rabinowitz M., Chulck G.S., Rice R.A.* // Modern Phys. Lett. B. 1991. V. 5. P. 427.
16. *Манзон Б.М.* // УФН. 1981. Т. 134. С. 611.
17. *Jeynes C.* // Vacuum. 1989. V. 39. P. 1047.
18. *Cloupeau M., Prunet-Foch B.* // J. Electrostatics. 1990. V. 25. P. 165.
19. *Cloupeau M., Prunet-Foch B.* // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. P. 1021.
20. *Jaworek A., Krupa A.* // J. Aerosol Sci. 1999. V. 30. P. 873.
21. *Verdoold S., Agostinho L.L.F., Yurteri C.U., Marijenissen J.S.W.* // J. Aerosol Sci. 2014. V. 67. P. 87.
22. *Park I., Kim S.B., Hong W.S., Kim S.S.* // J. Aerosol Sci. 2015. V. 89. P. 26.
23. *Pfeifer R.J.* // Phys. Fluids. 1973. V. 16. P. 454.
24. *Shiryayeva S.O., Grigor'ev A.I.* // J. Electrostatics. 1995. V. 34. P. 51.
25. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // Электронная обработка материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 23.
26. *Григорьев А.И.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 2. С. 31.

27. *Стреттон Дж.А.* Теория электромагнетизма. М.: ОГИЗ Гостехиздат, 1948.
28. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
29. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
30. *Григорьев А.И.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 10. С. 1.
31. *Raghupathy B., Sample S.B.* // Rev. Sci. Instrum. 1970. V. 71. P. 645.
32. *Sample S.B., Raghupathy B.* // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 41. P. 185.
33. *Zemskov A.A., Shiryayeva S.O., Grigor'ev A.I.* // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 158. P. 54.
34. *Войцеховский Б.В., Войцеховский Б.Б.* // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 23. С. 37.
35. *Войцеховский Б.Б.* // ДАН СССР. 1982. Т. 262. С. 84.
36. *Schweizer J.W., Hanson D.N.* // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 35. P. 417.
37. *Григорьев А.И., Синкевич О.А.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. С. 1276.
38. *Rayleigh (Strutt J.W.)* // Phil. Mag. 1882. V. 14. P. 184.
39. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
40. *Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд. МГУ, 1989.
41. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
42. *Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O.* // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 1361.
43. *Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O., Verbitskii S.S.* // J. Colloid Interface Sci. 1991. V. 146. P. 137.
44. *Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O.* // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. P. 1079.
45. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
46. *O'Konski C.J., Thacher H.C.* // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 955.
47. *Vonnegut B., Newbauer R.L.* // J. Colloid Sci. 1952. V. 7. P. 616.
48. *Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белавина Е.И.* // ЖТФ. 1989 Т. 59. № 6. С. 27.
49. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. № 3. С. 19.
50. *Фукс Н.А.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 2274.
51. *Bailey A.G.* // Atomization and Spray Technology. 1986. V. 2. P. 95.
52. *Shiryayeva S.O., Grigor'ev A.I., Brusnitsina A.O.* // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021. V. 57. P. 190.
53. *Kim O.V., Dunn P.F.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 15807.
54. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* // Изв. РАН. МЖГ. 2021. № 3. С. 48.

КАПИЛЛЯРНЫЕ ВОЛНЫ И ДИПОЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, СОЗДАВАЕМОЕ НЕЛИНЕЙНЫМИ ОСЦИЛЛЯЦИЯМИ НЕЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ ВО ВНЕШНЕМ ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2022 г. А. И. Григорьев¹, *, Н. Ю. Колбнева², С. О. Ширяева²

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского,
пр-кт Вернадского, д. 101, к. 1, Москва, 119526 Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская дом 14, Ярославль, 150000 Россия

*e-mail: grigorai@mail.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 06.03.2022 г.

В аналитических расчетах второго порядка малости по безразмерной амплитуде ϵ осцилляций незаряженной электропроводной капли во внешнем электростатическом поле найдено аналитическое выражение для интенсивности ее дипольного электромагнитного излучения, связанного с осцилляциями, позволяющее исследовать зависимость интенсивности излучения от физических параметров задачи. Такая задача представляет интерес в связи с проблемой радиолокационного зондирования таких метеорологических объектов как облака, туманы и смерчи. Исследована временная эволюция интенсивности электромагнитного излучения и ее компонент: величины индуцированного заряда и дипольного момента, капли. Во втором порядке малости по квадрату отношения характерного линейного размера капли к длине излучаемой волны оценена интенсивность дипольного излучения. Она оказалась на величину $\sim \epsilon$ больше интенсивности, получаемой в линейных по ϵ расчетах. Однако, квадратичная по ϵ поправка к интенсивности излучения от капли реализуется в другом интервале частот, что влияет на спектр электромагнитного излучения.

Ключевые слова: капля, электростатическое поле, капиллярные осцилляции, электромагнитное излучение.

DOI: 10.31857/S0023291222020057

ВВЕДЕНИЕ

В нижеследующем рассмотрении в аналитических асимптотических расчетах второго порядка малости по безразмерной амплитуде осцилляций рассчитывается интенсивность дипольного электромагнитного излучения незаряженной электропроводной капли, совершающей нелинейные осцилляции конечной амплитуды во внешнем электростатическом поле.

Хорошо известно, что на поверхности незаряженной электропроводной капли, помещенной во внешнее электростатическое поле, появляются индуцированные полем заряды противоположных знаков: отрицательные на стороне капли, обращенной к полю, и положительные на противоположной [1]. В капле жидкости всегда существуют капиллярные волны, связанные с тепловым движением молекул [2], приводящие к искажению равновесной в электростатическом поле формы капли, которая будет примерно сфероидальной [3, 4]. Капиллярные волны, отличаются от обычных гравитационных только тем, что имеют существенно меньшие длины и реализуются не под действием силы тяжести, а под влиянием сил поверхностного натяжения (капиллярных сил). Амплитуда тепловых капиллярных волн (реализующихся в капле) весьма мала: $\sim \sqrt{kT/\sigma}$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, σ – коэффициент поверхностного натяжения [2]. Для всех жидкостей, включая жидкие металлы, их амплитуда не превышает 0.1 нм. Но для нижеследующего рассмотрения важно, что индуцированные в капле внешним электростатическим полем заряды, двигаясь ускоренно вместе с поверхностью осциллирующей капли, будут излучать электромагнитные волны [1, 5–7].

Теория излучения электромагнитных волн при ускоренном движении электрических зарядов хорошо развита [8, 9]. Полное электромагнитное

излучение системы ускоренно движущихся зарядов наибольших расстояниях от излучающей системы согласно мультипольным представлениям [8, 9] можно представить в виде суммы дипольной, квадрупольной и магнитно-дипольной компонент. Эти компоненты значительно различаются по интенсивности. Так, для капли воды, осциллирующей во внешнем однородном электростатическом поле, интенсивность дипольного излучения от капли примерно в 10^{14} раз превышает интенсивность квадрупольного излучения, а также магнитно-дипольного [10].

В теории электромагнитного излучения вводится малый параметр δ – квадрат отношения характерного линейного размера системы к длине излучаемой волны [8, 9]. Именно по нему и ведется разделение всего излучения на мультипольные компоненты.

Для осциллирующей капли проводящей жидкости, имеющей индуцированные заряды, следует использовать еще один малый параметр: ϵ – отношение амплитуды осцилляций к радиусу капли.

Проблема существования самого факта наличия электромагнитного излучения от осциллирующей капли в грозовом облаке была впервые поставлена в [5] в связи с изучением электромагнитных помех от конвективных облаков и их дистанционного электромагнитного зондирования [11–13]. В [5] же был предложен способ оценивания его интенсивности на модели осциллирующей и излучающей заряженной капли идеальной жидкости, исходя из решения электрогидродинамической задачи об осцилляциях заряженной капли и закона сохранения энергии.

В [14] была рассмотрена задача о расчете интенсивности дипольной компоненты полного излучения от осциллирующей заряженной капли в электростатическом поле, а в [15] решена задача о расчете интенсивности квадрупольной компоненты полного излучения. В настоящей работе, в рамках асимптотического аналитического подхода, на модели капли идеальной несжимаемой электропроводной жидкости во втором порядке малости будет проведена качественная оценка интенсивности дипольной компоненты полного излучения от незаряженной капли, осциллирующей в электростатическом поле грозового облака.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Постановка задачи. Пусть дана незаряженная осциллирующая капля идеальной, несжимаемой, идеально проводящей жидкости с плотностью ρ , в однородном электростатическом поле напряженностью \vec{E}_0 . Предположим, что окружающая для капли среда может моделироваться вакуумом, а ее объем равновелик объему сферы ра-

диуса R . Равновесная форма капли в электростатическом поле в линейном приближении по амплитуде стационарной деформации может считаться сфероидальной [16]. Такой сфероидальной каплей будем моделировать каплю в грозовом облаке.

Численные величины размеров капель и напряженностей внутриоблачных электрических полей, необходимых для проведения качественных оценок, будем брать согласно [17, 18].

Все расчеты задачи будем проводить в сферической системе координат (r, θ, φ) с началом в центре масс капли в безразмерных переменных, в которых $R = \rho = \sigma = [4\pi\epsilon_0]^{-1} = 1$ (ϵ_0 – электрическая постоянная). Остальные величины задачи будут выражены в долях своих характерных значений: $[E_0] = [4\pi\epsilon_0]^{-\frac{1}{2}} R^{-1/2} \sigma^{1/2}$, $[t] = R^{3/2} \rho^{1/2} \sigma^{-1/2}$, $[V] = R^{-1/2} \rho^{-1/2} \sigma^{1/2}$, $[r] = R$, $[P] = R^{-1} \sigma$.

Равновесный эксцентриситет капли (отношение межфокусного расстояния сфероидальной капли к длине ее большей оси) в указанных безразмерных переменных определится выражением $e^2 \approx \frac{9E_0^2}{16\pi}$, т.е. $e^2 \sim E_0^2$ [16]. Уравнение образующей равновесной сфероидальной поверхности капли запишется в виде:

$$r(\theta) \approx 1 + \frac{1}{3} e^2 P_2(\mu) + O(e^4), \quad \mu \equiv \cos \theta, \quad (1)$$

O – символ порядка [19]; $P_2(\cos \theta) \equiv \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$ – второй полином Лежандра [8, 16]. Сфероидальную равновесную форму капли и будем использовать в дальнейших качественных расчетах.

Строго говоря, в квадратичном приближении по ϵ имеет место отклонение равновесной формы от сфероидальности, пропорциональное третьему полиному Лежандра $P_3(\cos \theta) \equiv \frac{1}{2}(5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$ [16]. Но, во-первых, амплитуда такого отклонения весьма мала (меньше на порядок по сравнению с поправкой, пропорциональной второму полиному Лежандра), а, во-вторых, выгода использования сфероидальной формы в аналитических расчетах очевидна: для такой формы имеются готовые аналитические решения для распределения электрического потенциала в окрестности капли в разных ситуациях [20–22].

Следует отметить, что квадратичная по ϵ поправка к асимптотически точному решению первого порядка по ϵ имеет место в другом интервале частот, по сравнению с решением первого порядка. Хотя такая поправка будет не совсем корректна (в соответствии со сказанным в предыдущем абзаце), ее следует учесть уже хотя бы потому, что

в общей интенсивности излучения она будет в 10^{13} раз превышать интенсивность квадрупольного и магнитно-дипольного излучений [10].

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ равновесная сфероидальная форма капли с эксцентриситетом e претерпевает виртуальное осесимметричное возмущение $\xi(\theta)$ фиксированной амплитуды. Отношение $\max|\xi(\theta)|$ к радиусу R (в размерном виде) будем использовать в качестве малого параметра: $\varepsilon \equiv \left(\frac{\max|\xi(\theta)|}{R}\right)$.

Т.к. начальное возмущение равновесной поверхности капли осесимметрично очевидно, что такая симметрия сохранится и при $t > 0$, а уравнение ее образующей в сферической системе координат с началом в центре масс капли в безразмерных переменных будет иметь вид:

$$r(\theta, t) = r(\theta) + \xi(\theta, t) = 1 + e^2 h(\theta) + \xi(\theta, t), \quad (2)$$

$$h(\theta) \equiv \frac{1}{3} P_2(\mu), \quad |\xi| \ll 1.$$

Движение жидкости в капле будем полагать потенциальным и примем, что поле скоростей движения жидкости в капле $\vec{V}(\vec{r}, t) = \nabla\psi(\vec{r}, t)$ полностью определяется функцией потенциала скорости $\psi(\vec{r}, t)$ [23]. Поскольку течение жидкости в капле генерируется возмущением поверхности, то величина поля скоростей течения жидкости имеет тот же порядок малости, что и амплитуда капиллярных волн в капле. Иначе говоря, все три указанные величины имеют один и тот же порядок малости: $|\vec{V}(\vec{r}, t)| \sim \psi(\vec{r}, t) \sim \varepsilon$.

Математическая формулировка задачи об электромагнитном излучении незаряженной капли во внешнем электростатическом поле имеет вид:

$$\Delta\psi(\vec{r}, t) = 0, \quad \Delta\Phi(\vec{r}, t) = 0, \quad (3)$$

$$r \rightarrow 0: \quad \psi(\vec{r}, t) \rightarrow 0, \quad (4)$$

$$r \rightarrow \infty: \quad \vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{E}_0 \equiv E_0 \vec{e}_z, \quad \vec{E} = -\nabla\Phi, \quad (5)$$

$$r = r(\theta) + \xi(\theta, t): \quad \frac{\partial\xi(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial\theta} \left(\frac{\partial r(\theta)}{\partial\theta} + \frac{\partial\xi(\theta, t)}{\partial\theta} \right), \quad (6)$$

$$\Delta P - \frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{1}{2}(\nabla\psi)^2 + P_E = P_\sigma, \quad (7)$$

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_s(t), \quad (8)$$

где $\Phi(\vec{r}, t)$ – электрический потенциал [9]; $\Phi_s(t)$ – постоянный вдоль поверхности капли электрический потенциал; \vec{e}_z – единичный орт координаты z .

Для замыкания выписанной системы введем интегральные условия: неизменности полного

объема (следствие несжимаемости жидкости), неподвижности центра масс, а также условие незаряженности капли.

$$\int_V r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3}\pi, \quad \int_V \vec{r} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 0, \quad (9)$$

$$V = [0 \leq r \leq r(\theta) + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi],$$

$$\frac{1}{4\pi} \oint_S (\vec{n}, \vec{E}) dS = 0, \quad (10)$$

$$S = [r = r(\theta) + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi],$$

\vec{n} – единичный вектор внешней нормали к поверхности капли; V и S – объем и площадь поверхности капли, получающиеся вращением вокруг ее оси симметрии образующей, определенной соотношением (2); закономерности изменения углов θ и φ определены (9) и (10).

Начальные условия в общем случае задаются в виде начальной деформации равновесной сфероидальной формы капли и равенства нулю начальной скорости движения поверхности

$$t = 0: \quad \xi(\theta) = \xi_0 P_0(\mu) + \xi_1 P_1(\mu) + \varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j P_j(\mu), \quad \sum_{j \in \Xi} h_j = 1, \quad \frac{\partial\xi(\theta)}{\partial t} = 0, \quad (11)$$

где Ξ – множество значений номеров изначально возбужденных мод осцилляций; $P_j(\mu)$ – полином Лежандра j -ого порядка, j – целое число, $\mu \equiv \cos\theta$.

В выражениях (6)–(11) введены обозначения: ΔP – перепад постоянных давлений внутри капли и вне капли в состоянии равновесия, \vec{E} – вектор напряженности электрического поля, $P_E = \frac{\vec{E}^2}{8\pi}$ –

давление электрического поля, $P_\sigma = \text{div}\vec{n}$ – капиллярное давление (можно отметить, что P_σ , согласно [23], стр. 334 – лапласовское давление, определяемое как произведение коэффициента поверхностного натяжения на удвоенную среднюю кривизну поверхности жидкости в данной точке, которая определяется как дивергенция \vec{n} [24, стр. 179]), \vec{n} – единичный вектор внешней нормали к поверхности жидкости, описываемой выражением (2), h_j – коэффициенты, определяющие парциальный вклад j -ой колебательной моды в суммарное начальное возмущение, ξ_0 и ξ_1 – константы (амплитуды нулевой и первой мод осцилляций), равные нулю в расчетах первого порядка, и определяемые в расчетах второго порядка малости по ε из условий постоянства объема и неподвижности центра масс в начальный момент времени и с точностью до слагаемых $\sim\varepsilon^2$ и $\sim\varepsilon^2$, равные:

$$\begin{aligned}\xi_0 &\approx -\sum_{j \in \Xi} \left[\varepsilon^2 \frac{h_j^2}{(2j+1)} + \varepsilon e^2 \frac{2}{15} h_j \delta_{j,2} \right] + O(\varepsilon^3), \\ \xi_1 &\approx -\sum_{j \in \Xi} \left[\varepsilon^2 \frac{9jh_{j-1}h_j}{(2j-1)(2j+1)} + \varepsilon e^2 \frac{9}{35} h_j \delta_{j,3} \right] + O(\varepsilon^3),\end{aligned}\quad (12)$$

где $\delta_{j,n}$ – символ Кронекера.

Отметим, что в сформулированной задаче имеются два малых параметра: квадрат эксцентриситета капли e^2 и безразмерная амплитуда $\varepsilon \equiv \left(\frac{\max_{\theta} |\xi(\theta)|}{R} \right)$. Согласно [25, 26] свободно падающие осциллирующие капли дождя совершают сфероидальные осцилляции с амплитудой до шестидесяти процентов величины от радиуса. Иными словами, целесообразно рассмотреть ситуацию, когда малые параметры e^2 и ε имеют один порядок величины $e^2 \sim \varepsilon$. Это несколько упрощает громоздкие вычисления, но сузит область применимости полученных результатов, что для проводимой качественной оценки представляется несущественным. Ограничивая рассмотрение поставленной задачи квадратичным приближением, ниже следующие расчеты проведем с сохранением слагаемых $\sim \varepsilon^2$ и $\sim e^2 \varepsilon$. Для определенности положим $e^2 \sim \varepsilon$, сводя в таком случае задачу к одному малому параметру ε .

Основанием для принятия предположения, сделанного в предыдущем абзаце, является то, что напряженность внутриоблачного электростатического поля, как правило, мала [18], стр. 440, табл. 1. Но напряженность электростатического поля определяет величину эксцентриситета капель, которые малы в свою очередь. Таким образом, квадрат эксцентриситета e^2 может быть сравним по величине с безразмерной амплитудой мод осцилляций облачной капли ε , обдуваемой восходящим потоком воздуха.

Учитывая, что отклонение равновесной сфероидальной формы капли от сферической связано с наличием электрического поля, примем $E_0 \sim e$. Таким образом, в дальнейших расчетах электрического потенциала в окрестности возмущенного заряженного сфероида во внешнем поле и величины индуцированного заряда на возмущенной поверхности капли потребуем учесть слагаемые порядка $\sim \varepsilon^{5/2}$. Эти слагаемые связаны с нелинейным взаимодействием возбужденных колебательных мод, как со стационарной деформацией капли $\sim E_0 e^2 \varepsilon \sim e^{3/2} \varepsilon \sim \varepsilon^{5/2}$, так и между собой, а также со стационарной деформацией капли $\sim E_0 \varepsilon^2 \sim e^{1/2} \varepsilon^2 \sim \varepsilon^{5/2}$.

Введем формальные параметры β_E и β_e в соответствии со следующими выражениями: $E_0 \equiv \beta_E \varepsilon^{1/2}$, $e^2 \equiv \beta_e \varepsilon$, чтобы иметь возможность в конечных выражениях разделить вклады от E_0 и e^2 . В окончательном результате, чтобы избавиться от формальных обозначений, положим $\beta_E = \beta_e = 1$.

2. Асимптотические разложения искомых величин. Будем решать задачу с точностью до ε^2 методом многих временных масштабов [19]. Искомые функции $\xi(\theta, t)$, $\psi(\vec{r}, t)$, $\Phi(\vec{r}, t)$ представим в виде рядов по степеням ε и будем считать зависящими не просто от времени t , а от разных его масштабов, определенных как $T_m \equiv \varepsilon^m t$, где m целое число: $m = 0; 1; 2$:

$$\begin{aligned}\xi(\theta, t) &= \sum_{m=1}^{\infty} \varepsilon^m \xi^{(m)}(\theta, T_0, T_1), \\ \psi(\vec{r}, t) &= \sum_{m=1}^{\infty} \varepsilon^m \psi^{(m)}(r, \theta, T_0, T_1), \\ \Phi(\vec{r}, t) &= \Phi^{(eq)}(r, \theta) + \varepsilon^{3/2} \Phi^{(3/2)}(r, \theta, T_0) + \\ &+ \varepsilon^{5/2} \Phi^{(5/2)}(r, \theta, T_0) + O(\varepsilon^{7/2}).\end{aligned}\quad (13)$$

Здесь разложение для потенциала электрического поля ведется по полуцелым степеням параметра ε , поскольку $E_0 \sim \varepsilon^{1/2}$. В итоге разложение для электрического потенциала $\Phi^{(eq)}(r, \theta)$ в окрестности равновесного незаряженного сфероида во внешнем поле также ведется по полуцелым степеням параметра ε и записывается в виде

$$\begin{aligned}\Phi^{(eq)}(r, \theta) &= \varepsilon^{1/2} \beta_E r \left[\frac{1}{r^3} - 1 \right] P_1(\mu) + \\ &+ \varepsilon^{3/2} \beta_E \beta_e \frac{2}{5} \frac{1}{r^2} \left[P_1(\mu) + \frac{3}{2} \frac{1}{r^2} P_3(\mu) \right].\end{aligned}\quad (14)$$

Производные по времени будем вычислять, имея в виду полный набор различных его масштабов, по правилу [19]:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \varepsilon^0 \frac{\partial}{\partial T_0} + \varepsilon^1 \frac{\partial}{\partial T_1} + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial T_2} + O(\varepsilon^3).$$

Подставляя разложения (13) в (3)–(10) и приравнявая в каждом из уравнений слагаемые одного порядка малости, выделим задачи для последовательного определения неизвестных функций $\xi^{(m)}(\theta, t)$, $\psi^{(m)}(\vec{r}, t)$, $\Phi^{(k)}(\vec{r}, t)$. В этих выражениях верхние индексы m и k , стоящие в скобках, указывают на порядок малости разложений; индекс m является целым числом, а индекс k – полуцелым.

Решения уравнений Лапласа (3) для поправок к гидродинамическому $\psi^{(m)}(\vec{r}, t)$ и электрическо-

му $\Phi^{(k)}(\vec{r}, t)$ потенциалам, удовлетворяющие граничным условиям (4), (5), а также поправки к равновесной форме поверхности капли $\xi^{(m)}(\theta, t)$ запишем в виде рядов по полиномам Лежандра:

$$\Psi^{(m)}(r, \theta, T_0, T_1) = \sum_{n=0}^{\infty} D_n^{(m)}(r, \theta, T_0, T_1) r^n P_n(\mu), \quad (15)$$

$$(m = 1; 2),$$

$$\Phi^{(k)}(r, \theta, T_0) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n^{(k)}(r, \theta, T_0) r^{-(n+1)} P_n(\mu), \quad (16)$$

$$(k = 3/2; 5/2),$$

$$\xi^{(m)}(\theta, T_0, T_1) = \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(m)}(\theta, T_0, T_1) P_n(\mu), \quad (17)$$

$$(m = 1; 2).$$

3. Задача первого порядка малости по ϵ . В первом порядке малости по ϵ для определения амплитудных коэффициентов $D_n^{(m)}, M_n^{(m)}$ в решениях (15), (17) (при $m = 1$) из уравнений (6), (7), (9) получается система:

$$M_n^{(1)}(T_0, T_1) =$$

$$= A_n^{(1)}(T_1) \exp(i\omega_{n,s} T_0) + \text{к.с.}, \quad (n \geq 2), \quad (21)$$

$$A_n^{(1)}(T_1) \equiv a_n^{(1)}(T_1) \exp[ib_n^{(1)}(T_1)].$$

Аббревиатура “к.с.” означает слагаемые, комплексно сопряженные к выписанным. Зависимость $a_n^{(1)}$ и $b_n^{(1)}$ от параметра T_1 определяется в следующих порядках малости.

$$r = 1: \quad \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial T_0} = \frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial r},$$

$$\frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial T_0} = (2 + \hat{L}_\theta) \xi^{(1)}, \quad \hat{L}_\theta \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \quad (18)$$

$$\int_0^\pi \xi^{(1)} \sin \theta d\theta = 0, \quad \int_0^\pi \xi^{(1)} \cos \theta \sin \theta d\theta = 0.$$

Выражения для поправок первого порядка к коэффициентам разложений (15), (17) несложно найти из системы (18) в виде

$$M_0^{(1)}(T_0, T_1) = 0, \quad M_1^{(1)}(T_0, T_1) = 0, \quad D_0^{(1)}(T_0, T_1) = 0,$$

$$D_n^{(1)}(T_0, T_1) = \frac{1}{n} \frac{\partial M_n^{(1)}(T_0, T_1)}{\partial T_0}, \quad (n \geq 1). \quad (19)$$

Для нахождения коэффициентов $M_n^{(1)}(T_0, T_1)$ при $n \geq 2$ необходимо решить однородное дифференциальное уравнение второго порядка:

$$\frac{\partial^2}{\partial T_0^2} M_n^{(1)}(T_0, T_1) + \omega_{n,s}^2 M_n^{(1)}(T_0, T_1) = 0, \quad (20)$$

$$\omega_{n,s}^2 = n(n-1)(n+2),$$

где $\omega_{n,s}$ – частота собственных осцилляций поверхности незаряженной сферы.

Решением уравнения (20) являются гармонические функции по времени T_0 с коэффициентами, зависящими от времени T_1 :

4. Задача порядка 3/2 по ϵ . Система уравнений для определения коэффициентов $F_n^{(3/2)}$ в решении (16) получается из условий (8), (10) путем группировки слагаемых $\sim \epsilon^{3/2}$:

$$r = 1: \quad \Phi^{(3/2)} - 3\beta_E \xi^{(1)} P_1(\mu) = \Phi_s^{(3/2)},$$

$$\int_0^\pi \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial r} \sin \theta d\theta = 0. \quad (22)$$

Здесь $\Phi_s^{(3/2)}$ – поправка порядка 3/2 к величине потенциала капли.

Подставляя разложение (16) при $k = 3/2$ и решение первого порядка (17) в систему уравнений (22), определим коэффициенты $F_n^{(5/2)}(T_0)$ в виде:

$$\begin{aligned}
 F_0^{(3/2)}(T_0) &= 0, \quad \Phi_s^{(3/2)} = 0, \\
 F_n^{(3/2)}(T_0) &= 3\beta_E \times \\
 &\times (\mu_{n-1}^+ M_{n-1}^{(1)}(T_0, T_1) + \mu_{n+1}^- M_{n+1}^{(1)}(T_0, T_1)), \quad (n \geq 1), \\
 \mu_n^+ &= \frac{n+1}{2n+1}, \quad \mu_n^- = \frac{n}{2n+1}.
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

По полученным выражениям для искомым величин $\xi(\theta, t)$, $\psi(\vec{r}, t)$, $\Phi(\vec{r}, t)$ можно найти аналитическое выражение для интенсивности дипольного излучения незаряженной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле, в первом порядке малости, как это было проделано, например, в [10]. Но поскольку цель работы в определении нелинейной поправки, обнаруживаемой в квадратичном приближении по малому параметру, то далее будем решать электрогидродинамическую задачу второго порядка малости по ε .

5. Задача второго порядка малости по ε . Для определения поправок второго порядка малости к найденному решению (т.е. для отыскания функций $\xi^{(2)}(\theta, t)$, $\psi^{(2)}(\vec{r}, t)$) приведем систему уравнений, получающуюся из (6)–(10) приравнинанием слагаемых при ε^2 :

$r = 1$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \xi^{(2)}}{\partial T_0} + \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial T_1} &= \frac{\partial \Psi^{(2)}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Psi^{(1)}}{\partial r^2} \times \\
 &\times [\xi^{(1)} + \beta_e h(\theta)] - \left[\frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \theta} + \beta_e \frac{\partial h(\theta)}{\partial \theta} \right] \frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial \theta}, \\
 -\frac{\partial \Psi^{(2)}}{\partial T_0} - \frac{\partial \Psi^{(1)}}{\partial T_1} - \frac{\partial^2 \Psi^{(1)}}{\partial r \partial T_0} &[\xi^{(1)} + \beta_e h(\theta)] + P_E^{(2)} = \\
 &= -(2 + \hat{L}_0) \xi^{(2)} + 2\xi^{(1)}(1 + \hat{L}_0) \xi^{(1)} + \\
 &+ 2\beta_e h(\theta)(\hat{L}_0 - 4) \xi^{(1)},
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

$$\int_0^\pi [3\xi^{(2)} + 3(\xi^{(1)})^2 + 2\beta_e \xi^{(1)} P_2(\mu)] \sin \theta d\theta = 0,$$

$$\int_0^\pi [2\xi^{(2)} + 3(\xi^{(1)})^2 + 2\beta_e \xi^{(1)} P_2(\mu)] \cos \theta \sin \theta d\theta = 0,$$

$$P_E^{(2)} = -\frac{3}{4\pi} \left[\beta_E P_1(\mu) \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial r} + 6\beta_E^2 (P_1(\mu))^2 \xi^{(1)} \right].$$

Подставляя в систему уравнений (24) разложения (15) при $m = 1$; 2 и решение порядка 3/2 из (23), получим выражения для коэффициентов $M_n^{(2)}(T_0)$, $D_n^{(2)}(T_0)$ в виде:

$$\begin{aligned}
 M_0^{(2)}(T_0) &= -\sum_{k=0}^\infty \frac{1}{(2k+1)} (M_k^{(1)}(T_0, T_1))^2 - \\
 &- \frac{2}{15} \beta_e M_2^{(1)}(T_0, T_1), \\
 M_1^{(2)}(T_0) &= -\sum_{k=0}^\infty \frac{9k}{(2k+1)(2k-1)} \times \\
 &\times M_{k-1}^{(1)}(T_0, T_1) M_k^{(1)}(T_0, T_1) - \frac{9}{35} \beta_e M_3^{(1)}(T_0, T_1), \\
 D_0^{(2)}(T_0) &= 0, \quad D_n^{(2)}(T_0) = \\
 &= \frac{1}{n} \left\{ \frac{\partial M_n^{(2)}(T_0)}{\partial T_0} + \frac{\partial M_n^{(1)}(T_0, T_1)}{\partial T_1} + \frac{1}{3} \beta_e N_0 - \right. \\
 &- \sum_{m=0}^\infty \sum_{k=0}^\infty [m(m-1) K_{m,k,n} - \alpha_{m,k,n}] \times \\
 &\times \left. \frac{1}{m} \frac{\partial M_m^{(1)}(T_0, T_1)}{\partial T_0} M_k^{(1)}(T_0, T_1) \right\}, \quad (n \geq 1), \\
 N_0 &= \frac{\partial M_{n+2}^{(1)}(T_0, T_1)}{\partial T_0} \left[\frac{\alpha_{2,n+2,n}}{(n+2)} - K_{2,n+2,n}(n+1) \right] + \\
 &+ \frac{\partial M_n^{(1)}(T_0, T_1)}{\partial T_0} \left[\frac{\alpha_{2,n,n}}{n} - K_{2,n,n}(n-1) \right] + \\
 &+ \frac{\partial M_{n-2}^{(1)}(T_0, T_1)}{\partial T_0} \left[\frac{\alpha_{2,n-2,n}}{(n-2)} - K_{2,n-2,n}(n-3) \right], \\
 K_{m,k,n} &= [C_{k0,m0}^{n0}]^2, \\
 \alpha_{m,k,n} &= -\sqrt{m(m+1)k(k+1)} C_{m0,k0}^{n0} C_{m-1,k1}^{n0},
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

где $C_{mk,lp}^{nq}$ – коэффициенты Клебша–Гордана [27], отличные от нуля, только когда индексы удовлетворяют соотношениям $|m-l| \leq n \leq m+l$, $m+l+n$ – четное и $k+p=q$.

Используя решение первого порядка (21), запишем неоднородное дифференциальное уравнение для определения амплитудных коэффициентов $M_n^{(2)}(T_0)$ при $n \geq 2$ в виде:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2}{\partial T_0^2} M_n^{(2)}(T_0) + \omega_n^2 M_n^{(2)}(T_0) = \\ & = G_n \exp(i\omega_n T_0) + L_{n,1} A_{n-2}^{(1)}(T_1) \exp(i\omega_{n-2} T_0) + \\ & \quad + L_{n,2} A_{n+2}^{(1)}(T_1) \exp(i\omega_{n+2} T_0) + \quad (26) \\ & + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \lambda_{m,k,n}^{(+)} A_m^{(1)}(T_1) A_k^{(1)}(T_1) \exp[i(\omega_m + \omega_k) T_0] + \right. \\ & \left. + \lambda_{m,k,n}^{(-)} A_m^{(1)}(T_1) \bar{A}_k^{(1)}(T_1) \exp[i(\omega_m - \omega_k) T_0] \right\} + \text{к.с.} \end{aligned}$$

$$G_n \equiv -2i\omega_n \frac{\partial A_n^{(1)}(T_1)}{\partial T_1} + L_{n,0} A_n^{(1)}(T_1),$$

$$\begin{aligned} L_{n,0} &= \frac{9}{4\pi} \beta_E^2 n \left[(n-2) \mu_n^- \mu_{n-1}^+ + n \mu_{n+1}^- \mu_n^+ \right] + \\ & + \beta_e \left[\omega_n^2 \frac{(n+1)}{(n-1)(2n+3)} + n^3 K_{2,n,n} \right], \end{aligned}$$

$$L_{n,1} \equiv \frac{9}{4\pi} \beta_E^2 n (n-2) \mu_{n-1}^+ \mu_{n-2}^+ +$$

$$\begin{aligned} & + \frac{1}{3} \beta_e n \left[9\omega_{n-2}^2 \frac{(n-1)}{(n-3)(n-2)(2n-3)(2n-1)} + \right. \\ & \left. + K_{2,n-2,n} (3n^2 - 11n + 12) \right], \end{aligned}$$

$$L_{n,2} \equiv \frac{9}{4\pi} \beta_E^2 n^2 \mu_{n+1}^- \mu_{n+2}^- +$$

$$\begin{aligned} & + \frac{1}{3} \beta_e \left[6\omega_{n+2}^2 \frac{(3n+1)}{(2n+3)(2n+5)} + \right. \\ & \left. + K_{2,n+2,n} n (3n^2 + 7n - 8) \right], \end{aligned}$$

$$\lambda_{m,k,n}^{(\pm)} \equiv \frac{1}{2} [(\gamma_{m,k,n} + \gamma_{k,m,n}) \pm \omega_m \omega_k (\eta_{m,k,n} + \eta_{k,m,n})],$$

$$\gamma_{m,k,n} \equiv K_{m,k,n} \times$$

$$\times \left[\omega_m^2 (n-m+1) + 2n(m(m+1)-1) \right] + \frac{\alpha_{m,k,n}}{m} \omega_m^2,$$

$$\eta_{m,k,n} \equiv K_{m,k,n} \left(\frac{n-m+1}{2} \right) + \alpha_{m,k,n} \frac{1}{m} \left(1 + \frac{n}{2k} \right).$$

Горизонтальная черта сверху над A_n в (26) обозначает комплексное сопряжение.

Требование исключения из решений уравнения (25) секулярных членов показывает, что $a_n^{(1)}$ не зависит от времени T_1 и $b_n^{(1)}$ линейно зависит от T_1 :

$$b_n^{(1)}(T_1) = -\frac{L_{n,0}}{2\omega_n} T_1 + b_n^{(0)}, \text{ где } b_n^{(0)} \text{ — константа, определяемая из начальных условий.}$$

Следовательно, общее решение уравнения (26) при $n \geq 2$ будет представлено в виде:

$$\begin{aligned} M_n^{(2)}(T_0) &= A_n^{(2)} \exp(i\omega_n T_0) + \\ & + N_n^{(-)} A_{n-2}^{(1)}(T_1) \exp(i\omega_{n-2} T_0) + \\ & + N_n^{(+)} A_{n+2}^{(1)}(T_1) \exp(i\omega_{n+2} T_0) + \\ & + \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ N_{m,k,n}^{(+)} A_m^{(1)}(T_1) A_k^{(1)}(T_1) \times \right. \\ & \quad \times \exp[i(\omega_m + \omega_k) T_0] + \\ & \left. + N_{m,k,n}^{(-)} A_m^{(1)}(T_1) \bar{A}_k^{(1)}(T_1) \exp[i(\omega_m - \omega_k) T_0] \right\} + \text{к.с.}, \quad (27) \end{aligned}$$

$$N_n^{(-)} \equiv \frac{L_{n,1}}{\omega_n^2 - \omega_{n-2}^2}, \quad N_n^{(+)} \equiv \frac{L_{n,2}}{\omega_n^2 - \omega_{n+2}^2},$$

$$N_{m,k,n}^{(\pm)} \equiv \frac{\lambda_{m,k,n}^{(\pm)}}{\omega_n^2 - (\omega_m \pm \omega_k)^2}.$$

Начальные условия (11) после подстановки в них разложений (13) превратятся в систему уравнений для функций первого и второго порядков малости:

$$t = 0: \quad \xi^{(1)}(\theta, t) = \sum_{j \in \Xi} h_j P_j(\mu), \quad \frac{\partial \xi^{(1)}(\theta, t)}{\partial T_0} = 0,$$

$$\xi^{(2)}(\theta, t) = \xi_0 P_0(\mu) + \xi_1 P_1(\mu),$$

$$\frac{\partial \xi^{(2)}(\theta, t)}{\partial T_0} = -\frac{\partial \xi^{(1)}(\theta, t)}{\partial T_1},$$

позволяющую определить действительные константы $a_n^{(1)}$, $b_n^{(1)}$, $a_n^{(2)}$, $b_n^{(2)}$ в решениях (21), (27).

Удовлетворяя начальным условиям в первом приближении по ε , получим:

$$a_n^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{j \in \Xi} h_j \delta_{n,j}, \quad b_n^{(1)} = 0, \quad (j \in \Xi, n = 0, 1, 2, \dots), \quad (28)$$

во втором по ε приближении находим:

$$\begin{aligned} a_n^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sum_{j \in \Xi} h_j \left(N_n^{(-)} \delta_{n-2,j} + N_n^{(+)} \delta_{n+2,j} \right) - \\ & - \sum_{j \in \Xi} \sum_{q \in \Xi} \frac{h_j h_q}{4} \left(N_{j,q,n}^{(+)} + N_{j,q,n}^{(-)} \right), \quad b_n^{(2)} = 0. \quad (29) \end{aligned}$$

В итоге, используя выражения (28), (29), запишем амплитуды первого и второго порядков малости в решении (17) для формы возмущенной поверхности капли:

$$\begin{aligned}
 M_0^{(1)}(t) &= M_1^{(1)}(t) = 0, \\
 M_j^{(1)}(t) &= \sum_{j \in \Xi} h_j \cos(\omega_j^+ t), \\
 \omega_j^+ &= \omega_j - \varepsilon \frac{L_{j,0}}{2\omega_j}, \\
 M_0^{(2)}(t) &= -\sum_{j \in \Xi} \left[\frac{h_j^2}{(2j+1)} (\cos(\omega_j t))^2 + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2}{15} \beta_e h_j \delta_{j,2} \cos(\omega_j t) \right], \\
 M_1^{(2)}(t) &= -\sum_{j \in \Xi} \left[\frac{9jh_{j-1}h_j}{(2j-1)(2j+1)} \times \right. \\
 &\quad \left. \times \cos(\omega_{j-1}t) \cos(\omega_j t) + \frac{9}{35} \beta_e h_j \delta_{j,3} \cos(\omega_j t) \right], \\
 M_n^{(2)}(t) &= \sum_{j \in \Xi} h_j \left[N_n^{(-)} \delta_{n-2,j} \cos(\omega_{n-2}t) + \right. \\
 &\quad \left. + N_n^{(+)} \delta_{n+2,j} \cos(\omega_{n+2}t) - \right. \\
 &\quad \left. - (N_n^{(-)} \delta_{n-2,j} + N_n^{(+)} \delta_{n+2,j}) \cos(\omega_n t) \right] + \sum_{j \in \Xi} \sum_{q \in \Xi} \frac{h_j h_q}{2} \times \\
 &\quad \times \left[N_{j,q,n}^{(+)} (\cos((\omega_j + \omega_q)t) - \cos(\omega_n t)) + \right. \\
 &\quad \left. + N_{j,q,n}^{(-)} (\cos((\omega_j - \omega_q)t) - \cos(\omega_n t)) \right], \quad (n \geq 2).
 \end{aligned} \tag{30}$$

Таким образом, используя (2), (13), (17), получим аналитическое выражение, описывающее форму возмущенной поверхности незаряженной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле, с точностью до слагаемых второго порядка малости в виде:

$$\begin{aligned}
 r(\theta, t) &= 1 + \frac{1}{3} e^2 P_2(\mu) + \\
 &+ \varepsilon \sum_{j \in \Xi} M_j^{(1)}(t) P_j(\mu) + \varepsilon^2 \sum_{n=0}^{\infty} M_n^{(2)}(t) P_n(\mu),
 \end{aligned} \tag{31}$$

где амплитудные коэффициенты $M_n^{(m)}(t)$ определяются по (30).

6. Задача порядка 5/2 по ε . Для нахождения коэффициентов $F_n^{(5/2)}$ в решении (16) приведем систему уравнений, получающуюся из условий (8), (10) путем группировки слагаемых $\sim \varepsilon^{5/2}$:

$r = 1$:

$$\begin{aligned}
 &\Phi^{(5/2)} + \left[\xi^{(1)} + \frac{1}{3} \beta_e P_2(\mu) \right] \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial r} + \\
 &+ 3\beta_E \left\{ \left[(\xi^{(1)})^2 - \xi^{(2)} \right] + \beta_e \left[\frac{3}{5} - (P_1(\mu))^2 \right] \xi^{(1)} \right\} \times \\
 &\quad \times P_1(\mu) = \Phi_s^{(5/2)}, \\
 &\int_0^\pi \left\{ \frac{\partial \Phi^{(5/2)}}{\partial r} - \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial \theta} \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \theta} + \right. \\
 &\quad \left. + \left(2 \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi^{(3/2)}}{\partial r^2} \right) \xi^{(1)} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{3} \beta_e \left[\left(2 \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Phi^{(3/2)}}{\partial r^2} \right) P_2(\mu) - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial \theta} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} \right] + \right. \\
 &\quad \left. + 3\beta_E \left(\left(\frac{6}{5} (4P_3(\mu) + P_1(\mu)) - P_1(\mu) \xi^{(1)} \right) \xi^{(1)} - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - 2P_2(\mu) \frac{\partial P_1(\mu)}{\partial \theta} \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \theta} \right) \right\} \sin \theta d\theta = 0.
 \end{aligned} \tag{32}$$

Здесь $\Phi_s^{(5/2)}$ – поправка порядка малости 5/2 к величине потенциала поверхности капли.

Подставляя в (32) разложения (17) при $m = 1$; 2 и решение (16) при $k = 3/2$; 5/2, получим выражения для $F_n^{(5/2)}(T_0)$ в виде:

$$\begin{aligned}
 &F_0^{(5/2)}(T_0) = 0, \\
 &\Phi_s^{(5/2)} = -6\beta_E \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{n(n-2)}{(2n-1)(2n+1)} M_n^{(1)}(T_0, T_1) \times \right. \\
 &\quad \left. \times M_{n-1}^{(1)}(T_0, T_1) + \frac{1}{35} \beta_e M_3^{(1)}(T_0, T_1) \right], \\
 &F_n^{(5/2)}(T_0) = \beta_E \times \\
 &\quad \times \left\{ 3 \left[\mu_{n-1}^+ M_{n-1}^{(2)}(T_0, T_1) + \mu_{n+1}^- M_{n+1}^{(2)}(T_0, T_1) \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \beta_e \left[M_{n-3}^{(1)}(t) l_1(n) + M_{n-1}^{(1)}(t) l_2(n) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + M_{n+1}^{(1)}(t) l_3(n) + M_{n+3}^{(1)}(t) l_4(n) \right] + \right. \\
 &\quad \left. + 3 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{k=2}^{\infty} K_{m,k,n} M_k^{(1)}(T_0, T_1) \times \right. \\
 &\quad \left. \times \left[\mu_{m-1}^+ M_{m-1}^{(1)}(T_0, T_1) + \mu_{m+1}^- M_{m+1}^{(1)}(T_0, T_1) \right] \right\}, \quad (n \geq 1),
 \end{aligned} \tag{33}$$

где числовые коэффициенты $l_1(n) - l_4(n)$, зависящие только от n , приводятся в приложении.

7. Поверхностная плотность заряда. Определим поверхностную плотность $\nu(\vec{r}, t)$ индуцированных внешним электростатическим полем зарядов, распределенных по возмущенной поверхно-

сти нелинейно осциллирующей проводящей капли, по известной формуле:

$$v(\vec{r}, t) = \frac{E_n(\vec{r}, t)}{4\pi} \Big|_{r=r(\theta, t)} = -\frac{1}{4\pi} (\vec{n}(\vec{r}, t), \nabla \Phi(\vec{r}, t)) \Big|_{r=r(\theta, t)}, \quad (34)$$

где $r(\theta, t)$ определяется соотношением (30).

Подставляя в (34) разложение (13), с учетом (2), (14), а также вектор нормали к возмущенной поверхности капли в виде разложения по степеням малого параметра ε с точностью до слагаемых $\sim \varepsilon^{5/2}$:

$$\begin{aligned} \vec{n}(\vec{r}, t) = & \left[1 - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \left(\beta_e \frac{\partial h(\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial \xi^{(1)}(\theta, t)}{\partial \theta} \right)^2 \right] \vec{e}_r + \\ & + \left\{ -\varepsilon \left(\beta_e \frac{\partial h(\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial \xi^{(1)}(\theta, t)}{\partial \theta} \right) + \right. \\ & + \varepsilon^2 \left[(\xi^{(1)}(\theta, t) + \beta_e h(\theta)) \times \right. \\ & \left. \left. \times \left(\beta_e \frac{\partial h(\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial \xi^{(1)}(\theta, t)}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial \xi^{(2)}(\theta, t)}{\partial \theta} \right] \right\} \vec{e}_\theta, \end{aligned} \quad (35)$$

получим поверхностную плотность индуцированного заряда с точностью до слагаемых $\sim \varepsilon^{5/2}$:

$$\begin{aligned} v(\vec{r}, t) = & \frac{1}{4\pi} \left\{ 3\beta_e \varepsilon^{1/2} P_1(\mu) + \varepsilon^{3/2} \times \right. \\ & \times \left[6\beta_e \left(\frac{1}{5} \beta_e P_3(\mu) - \xi^{(1)} P_1(\mu) \right) - \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial r} \right] + \\ & + \varepsilon^{5/2} \left[-\frac{\partial \Phi^{(5/2)}}{\partial r} - 6\beta_e \xi^{(2)} P_1(\mu) + \right. \\ & + \beta_e \beta_e \left(-\frac{2}{5} (P_1(\mu) + 15P_3(\mu)) \xi^{(1)} + \right. \\ & + \left. \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial \theta} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} - \frac{\partial^2 \Phi^{(3/2)}}{\partial r^2} P_2(\mu) \right) \right] + \\ & + 3\beta_e P_1(\mu) \left(4(\xi^{(1)})^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \theta} \right)^2 \right) + \\ & \left. + \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \theta} \frac{\partial \Phi^{(3/2)}}{\partial \theta} - \xi^{(1)} \left(3\beta_e \frac{\partial P_1(\mu)}{\partial \theta} \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 \Phi^{(3/2)}}{\partial r^2} \right) \right] \Big|_{r=1}. \end{aligned}$$

В (35) \vec{e}_r и \vec{e}_θ — орты сферической системы координат.

Учитывая вид функций $\xi^{(1)}(\theta, t)$ и $\xi^{(2)}(\theta, t)$ из (31) и решение для поправок порядков 3/2 и 5/2 к электрическому потенциалу:

$$\begin{aligned} \Phi^{(3/2)}(\vec{r}, t) = & 3\beta_e \sum_{j \in \Xi} \left[\mu_{j-1}^+ M_{j-1}^{(1)}(t) + \mu_{j+1}^- M_{j+1}^{(1)}(t) \right] \times \\ & \times r^{-(j+1)} P_j(\mu), \\ \Phi^{(5/2)}(\vec{r}, t) = & \beta_e \sum_{n=0}^{\infty} \left[3 \left(\mu_{n-1}^+ M_{n-1}^{(2)}(t) + \mu_{n+1}^- M_{n+1}^{(2)}(t) \right) + \right. \\ & + 3 \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} K_{j,i,n} M_i^{(1)}(t) \times \\ & \times \left. \left(\mu_{j-1}^+ M_{j-1}^{(1)}(t) + \mu_{j+1}^- M_{j+1}^{(1)}(t) \right) \right] \times \\ & \times r^{-(n+1)} P_n(\mu) + \beta_e \sum_{j \in \Xi} \left[M_{j-3}^{(1)}(t) l_1(j) + M_{j-1}^{(1)}(t) l_2(j) + \right. \\ & + \left. M_{j+1}^{(1)}(t) l_3(j) + M_{j+3}^{(1)}(t) l_4(j) \right] r^{-(j+1)} P_j(\mu) \end{aligned} \quad (36)$$

запишем поверхностную плотность заряда в виде разложения по полиномам Лежандра:

$$\begin{aligned} v(\vec{r}, t) = & \frac{3}{4\pi} \beta_e \varepsilon^{1/2} \times \\ & \times \left\{ P_1(\mu) + \varepsilon \left[\frac{2}{5} \beta_e P_3(\mu) + \right. \right. \\ & + \sum_{j \in \Xi} \left(M_{j-1}^{(1)}(t) k_1(j) + M_{j+1}^{(1)}(t) k_2(j) \right) P_j(\mu) \left. \right] + \\ & + \varepsilon^2 \left[\beta_e \sum_{j \in \Xi} \left[M_{j-3}^{(1)}(t) k_3(j) + M_{j-1}^{(1)}(t) k_4(j) + \right. \right. \\ & + \left. \left. M_{j+1}^{(1)}(t) k_5(j) + M_{j+3}^{(1)}(t) k_6(j) \right] P_j(\mu) + \right. \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} \left[\left(M_{n-1}^{(2)}(t) k_1(n) + M_{n+1}^{(2)}(t) k_2(n) \right) + \right. \\ & + \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} K_{j,i,n} M_i^{(1)}(t) \times \\ & \left. \left. \times \left[M_{j-1}^{(1)}(t) k_7(j, n) + M_{j+1}^{(1)}(t) k_8(j, n) \right] \right] P_n(\mu) \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Числовые коэффициенты $k_1(j) - k_6(j)$, зависящие только от j , и $k_7(j, n)$, $k_8(j, n)$, зависящие от j и n , приводятся в приложении, чтобы не загромождать изложение тривиальными выражениями.

Из вида выражения (37) следует, что в отсутствии возмущения поверхностная плотность индуцированного заряда определяется двумя первыми слагаемыми в фигурных скобках.

8. Величины индуцированных зарядов. Величины разноименных индуцированных зарядов каждой из половинок возмущенной поверхности капли $r(\theta, t)$ определяются уравнениями:

$$\begin{aligned}
q_{\pm}(\vec{r}, t) &= \int_{S_{1,2}} dq_{\pm}(\vec{r}, t) = \int_{S_{1,2}} v(\vec{r}, t) dS_{1,2} = \\
&= \int_{S_{1,2}} \frac{v(\vec{r}, t)}{(\vec{n}(\vec{r}, t), \vec{e}_r)} r^2 \Big|_{r=r(\theta, t)} \sin \theta d\theta d\varphi, \\
S_1 &\equiv \left[r = r(\theta, t); 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}; 0 \leq \varphi \leq 2\pi \right], \\
S_2 &\equiv \left[r = r(\theta, t); \frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi \right].
\end{aligned} \tag{38}$$

Здесь q_+ – положительный и q_- – отрицательный индуцированные заряды, а $r(\theta, t)$ задано (30).

Разложение для индуцированного заряда ведется по полувцелым степеням параметра ε , поскольку $E_0 \sim \varepsilon^{1/2}$. Таким образом, определим (38) с точностью до слагаемых порядка $\sim \varepsilon^{5/2}$.

В силу симметрии распределения индуцированного заряда капли относительно экваториальной плоскости рассмотрим положительно заряженную половинку возмущенной сфероидальной капли S_1 .

Подставляя в (38) поверхностную плотность заряда (37), вектор нормали (35) и форму возмущенной поверхности капли (31) и интегрируя полученное выражение по поверхности S_1 , найдем величину положительного индуцированного заряда в виде разложения по степеням малого параметра ε с точностью до слагаемых $\sim \varepsilon^{5/2}$:

$$\begin{aligned}
q_+(t) &= \frac{3}{4} \beta_E \varepsilon^{1/2} \times \\
&\times \left\{ 1 + \varepsilon \left(\frac{1}{15} \beta_e + 2\varepsilon \sum_{j \in \Xi} M_j^{(1)}(t) G_1(j) \right) + \right. \\
&\quad \left. + 2\varepsilon^2 \left[\beta_e \sum_{j \in \Xi} M_j^{(1)}(t) G_2(j) + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} M_i^{(1)}(t) \left(M_{j-1}^{(1)}(t) L_1(j, i, n) + \right. \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \left. + M_{j+1}^{(1)}(t) L_2(j, i, n) \right) + M_n^{(2)}(t) G_1(n) \right] \right\},
\end{aligned} \tag{39}$$

где числовые коэффициенты $G_1(j)$, $G_2(j)$, зависящие только от j , и $L_1(j, i, n)$, $L_2(j, i, n)$, от j, i, n , в виду их громоздкости, приведены в приложении.

В итоге, учитывая выражения для амплитудных коэффициентов $M_j^{(1)}(t)$ и $M_n^{(2)}(t)$ из (30) и пе-

реходя от формальных параметров β_e , β_E физическим обозначениям, получим аналитическое выражение для разноименных индуцированных зарядов в размерном виде:

$$\begin{aligned}
q_{\pm}(t) &= \pm \frac{3}{2} \sqrt{\pi \varepsilon_0} E_0 R^2 \left\{ 1 + \frac{1}{15} e^2 + 2\varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j \times \right. \\
&\quad \times \left[G_1(j) \cos(\omega_j^+ t) + e^2 \{ G_1^+(j) \cos(\omega_j t) + \right. \\
&\quad \left. + G_2^+(j) \cos(\omega_{j-2} t) + G_3^+(j) \cos(\omega_{j+2} t) \} \right] + \\
&\quad \left. + \varepsilon^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} \left[S_1(j, i, n) \{ \cos[(\omega_i + \omega_{j-1}) t] + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \cos[(\omega_i - \omega_{j-1}) t] \} + S_2(j, i, n) \times \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \times \{ \cos[(\omega_i + \omega_{j+1}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j+1}) t] \} + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + S_3(j, i, n) \{ \cos[(\omega_i + \omega_j) t] - \cos(\omega_n t) \} + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + S_4(j, i, n) \{ \cos[(\omega_i - \omega_j) t] - \cos(\omega_n t) \} \right] \right\},
\end{aligned} \tag{40}$$

где q_- записан со знаком минус. Зависимость величины индуцированного в капле заряда от времени приведена на рис. 1а–б в размерном виде. Отметим, что в размерном виде будут представлены и все последующие графики.

Рисунки “а” и “б” рассчитаны для разных величин радиусов капли потому, что изменение радиуса приводит к заметным количественным изменениям рисунков, как по оси ординат, так и по оси абсцисс. На этот факт необходимо обратить внимание потому, что он влияет и ширину и на интенсивность излучения из реального облака.

Числовые (зависящие только от j) коэффициенты $G_1^+(j) - G_3^+(j)$, и коэффициенты $S_1(j, i, n) - S_4(j, i, n)$, зависящие помимо j, i, n от начальных амплитуд $h_i, h_j, h_{j \pm 1}$, приведены в приложении.

На рис. 2а–б для иллюстрации приведена зависимость от времени t отклонения величины положительного индуцированного заряда капли $\Delta q_+(t)$ от его стационарного значения $q_+^{(eq)} = \frac{3}{2} \sqrt{\pi \varepsilon_0} E_0 R^2 \left(1 + \frac{1}{15} e^2 \right)$. Видно, что асимптотические расчеты второго порядка малости по ε приводят к незначительной нелинейной поправке к величине $q_+(t)$.

9. Модель осциллирующего диполя. Разноименным равным по величине индуцированным зарядам q_+ и q_- поставим в соответствие равновеликие точечные заряды (величина которых зависит от времени), разнесенные относительно друг друга

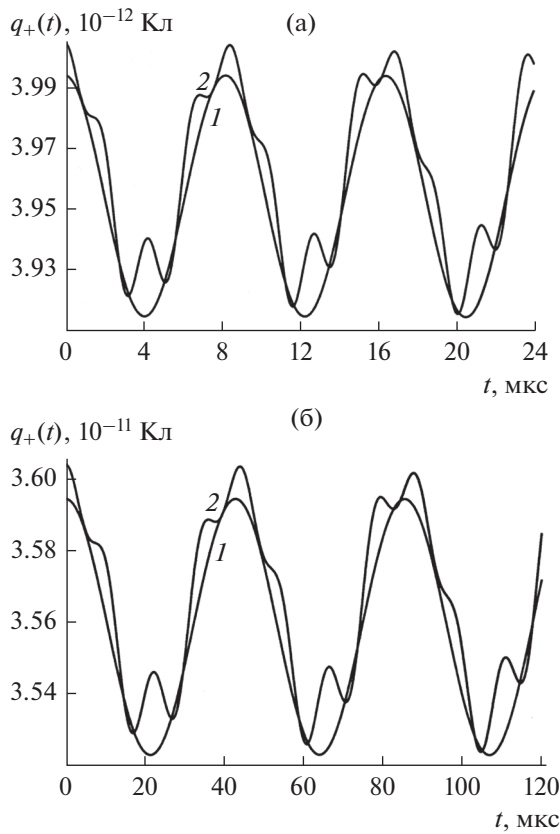


Рис. 1. Зависимость величины положительного индуцированного заряда капли $q_+(t)$ в электростатическом поле от времени t при начальном возбуждении равновесной формы поверхности капли возмущением вида $\varepsilon[P_2(\mu) + P_3(\mu)]/2$, $\sigma = 73 \times 10^{-3} \frac{\text{Н}}{\text{м}}$, $\rho = 10^3 \text{ кг/м}^3$, $E_0 = 50 \text{ В/см}$ ($\sim 4 \times 10^{-4} E_{0\text{кр}}$). Кривая 1 соответствует линейным осцилляциям капли, кривая 2 – нелинейным осцилляциям. (а) $R = 10 \text{ мкм}$, (б) $R = 30 \text{ мкм}$.

на некоторое расстояние, меньшее диаметра капли. Эти заряды поместим на оси симметрии сфероиды в положениях “эффективных” центров положительного и отрицательного зарядов, определенных соотношениями:

$$\vec{R}_{q_{\pm}}(t) = \frac{1}{q_{\pm}} \int_{S_{1,2}} \vec{r} dq_{\pm} = \frac{1}{q_{\pm}} \int_{S_{1,2}} r \vec{e}_r dq_{\pm}.$$

При капиллярных осцилляциях поверхности сфероиды будет осциллировать величина “эффективного” индуцированного заряда и расстояние между центрами “эффективных” индуцирован-

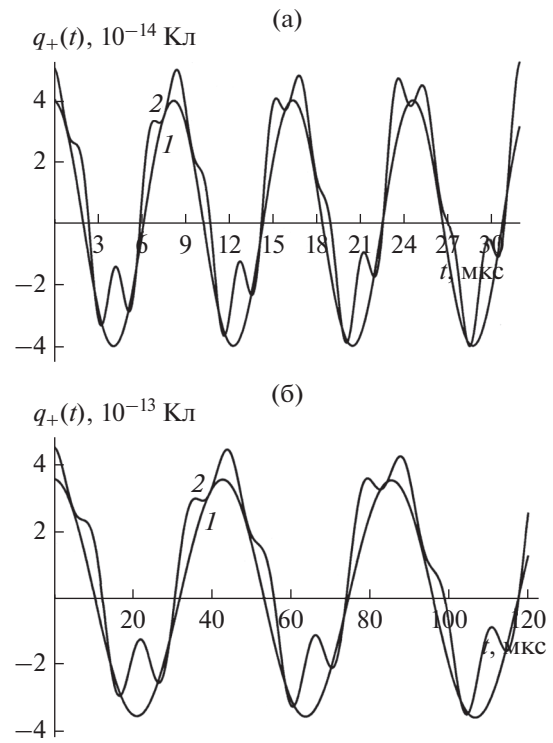


Рис. 2. Зависимость от времени t отклонения величины положительного индуцированного заряда капли $\Delta q_+(t)$ в электростатическом поле от его равновесной величины, рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1. (а) $R = 10 \text{ мкм}$, (б) $R = 30 \text{ мкм}$.

ных зарядов. В результате получим “эффективный” диполь:

$$\vec{d}(t) = q_+(t)(\vec{R}_{q_+}(t) - \vec{R}_{q_-}(t)), \quad (41)$$

который будет осциллировать, и излучать при этом электромагнитные волны в соответствии с известным выражением [8, 9]:

$$I = \frac{2}{3c^3} \left(\frac{d^2 \vec{d}(t)}{dt^2} \right)^2. \quad (42)$$

В соответствие с (42) аналитическое выражение для интенсивности электромагнитного излучения единичной капли с учетом (41) легко выписать. Для этого необходимы лишь аналитические выражения для радиус-векторов смещения “эффективных” центров индуцированных зарядов сфероидальной капли $\vec{R}_{q_{\pm}}(t)$.

Заметим, что разложения для смещения центров разноименных индуцированных зарядов ведутся по целым степеням малого параметра ε , по-

этому дальнейшие расчеты $\vec{R}_{qz}(t)$ проведем с точностью до слагаемых порядка $\sim \varepsilon^2$.

Для определения положения “эффективного” центра индуцированного заряда половинки капли учтем, что радиальный орт \vec{e}_r сферической системы координат связан с ортами декартовой системы координат $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$:

$$\vec{e}_r = \vec{e}_x \sin \theta \cos \varphi + \vec{e}_y \sin \theta \sin \varphi + \vec{e}_z \cos \theta. \quad (43)$$

Поскольку вектор напряженности электрического поля направлен вдоль оси z , то смещение центров разноименных индуцированных зарядов капли в плоскости x, y не происходит

$$R_{qx} = R_{qy} = 0.$$

Учитывая соотношение (43), определим проекцию вектора смещения центра положительного индуцированного заряда вдоль оси z в виде:

$$R_{qz}(\vec{r}, t) = \frac{1}{q_+} \int_{S_1} \frac{v(\vec{r}, t)}{(\vec{n}(\vec{r}, t), \vec{e}_r)} r^3 \Big|_{r=r(\theta, t)} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi.$$

Вычисляя интеграл по половинке сфероида S_1 с учетом (31), (35), (37) и подставляя в получившееся соотношение величину положительного индуцированного заряда из (39), определим R_{qz} в виде разложения по степеням малого параметра ε с точностью до слагаемых порядка $\sim \varepsilon^2$:

$$\begin{aligned} R_{qz}(t) = & \frac{2}{3} \left\{ 1 + \varepsilon \left(\frac{1}{3} \beta_e + \varepsilon \sum_{j \in \Xi} M_j^{(1)}(t) J_1(j) \right) + \right. \\ & + \varepsilon^2 \left[\beta_e \sum_{j \in \Xi} M_j^{(1)}(t) \tilde{J}_2(j) + \right. \\ & + \left. \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} M_i^{(1)} M_j^{(1)} \tilde{J}_3(j, i) + \right. \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} \left(M_n^{(2)}(t) J_1(n) + \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} M_i^{(1)} \left[M_{j-2}^{(1)}(t) L_3(j, i, n) + \right. \right. \\ & + M_j^{(1)}(t) L_4(j, i, n) + M_{j+2}^{(1)}(t) L_5(j, i, n) + \\ & \left. \left. \left. + M_{j-1}^{(1)}(t) \tilde{J}_4(j, i, n) + M_{j+1}^{(1)}(t) \tilde{J}_5(j, i, n) \right] \right) \right] \Big\}, \end{aligned}$$

где числовые коэффициенты $J_1(j), \tilde{J}_2(j), \tilde{J}_3(j)$, зависящие от j , и $L_3(j, i, n) - L_5(j, i, n), \tilde{J}_4(j, i, n)$,

$\tilde{J}_5(j, i, n)$, зависящие от j, i, n , приведены в приложении.

Наконец, используя выражения для амплитуд $M_j^{(1)}(t)$ и $M_n^{(2)}(t)$ из (30) и переходя от формальных параметров β_e, β_E физическим обозначениям, определим положение “эффективного” центра положительного индуцированного заряда капли в размерном виде:

$$\begin{aligned} R_{qz}(t) = & \frac{2}{3} R \left\{ 1 + \frac{1}{3} e^2 + \varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j \left\{ J_1(j) \cos(\omega_j^+ t) + \right. \right. \\ & + e^2 [J_2(j) \cos(\omega_j t) + \\ & + J_3(j) \cos(\omega_{j+2} t) + J_4(j) \cos(\omega_{j-2} t)] \Big\} + \\ & + \varepsilon^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} [J_5(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_j) t] + \\ & + \cos[(\omega_i - \omega_j) t]) + J_6(j, i, n) \times \\ & \times (\cos[(\omega_i + \omega_{j-2}) t] + \\ & + \cos[(\omega_i - \omega_{j-2}) t]) + J_7(j, i, n) \times \\ & \times (\cos[(\omega_i + \omega_{j+2}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j+2}) t]) + \\ & + J_8(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j-1}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j-1}) t]) + \\ & + J_9(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j+1}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j+1}) t]) + \\ & + J_{10}(j, i, n) \{ \cos[(\omega_i + \omega_j) t] - \cos(\omega_n t) \} + \\ & \left. \left. + J_{11}(j, i, n) \{ \cos[(\omega_i - \omega_j) t] - \cos(\omega_n t) \} \right] \right\}. \quad (44) \end{aligned}$$

Числовые коэффициенты $J_1(j) - J_4(j)$, зависящие только от j , и коэффициенты $J_5(j, i, n) - J_{11}(j, i, n)$, зависящие помимо j, i, n от начальных амплитуд $h_i, h_j, h_{j \pm 1}, h_{j \pm 2}$, в виду их чрезвычайной громоздкости приводятся в приложении.

На рис. 3а–3б для иллюстрации приведена зависимость смещения центра положительного индуцированного заряда капли $\Delta R_{qz}(t)$ от его стационарного равновесного положения $R_{qz}^{(eq)} = \frac{2}{3} R \left(1 + \frac{1}{3} e^2 \right)$ от времени t . Несложно видеть, что нелинейная поправка к величине $R_{qz}(t)$, найденного в расчетах первого порядка малости, не дает существенный вклад в величину $R_{qz}(t)$.

Аналогичным образом для второй половинки сфероидальной капли найдем аналитическое выражение положения “эффективного” центра отрицательного индуцированного заряда в размерном виде:

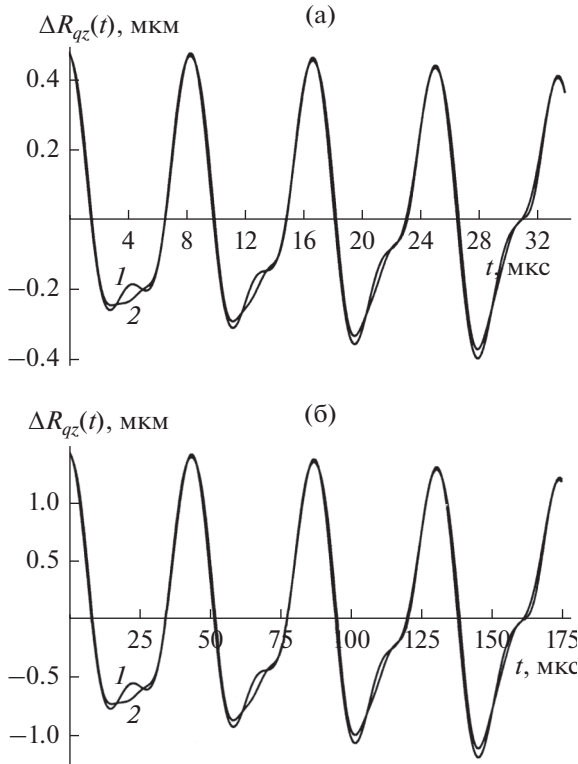


Рис. 3. Зависимость от времени t смещения центра положительного индуцированного заряда капли $\Delta R_{qz}(t)$ от равновесного значения, рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует $\Delta R_{qz}(t)$ при линейных осцилляциях капли, кривая 2 – при нелинейных осцилляциях. (а) $R = 10$ мкм, (б) $R = 30$ мкм.

$$\begin{aligned}
 R_{qz}^-(t) = & -\frac{2}{3}R \left\{ 1 + \frac{1}{3}e^2 + \varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j \left[J_1^*(j) \cos(\omega_j^+ t) + \right. \right. \\
 & + e^2 \left[J_2^*(j) \cos(\omega_j t) + \right. \\
 & \left. \left. + J_3^*(j) \cos(\omega_{j+2} t) + J_4^*(j) \cos(\omega_{j-2} t) \right] \right\} + \\
 & + \varepsilon^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} \left[J_5^*(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_j) t] + \right. \\
 & + \cos[(\omega_i - \omega_j) t]) + J_6^*(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j-2}) t] + \\
 & + \cos[(\omega_i - \omega_{j-2}) t]) + J_7^*(j, i, n) \times \quad (45) \\
 & \times (\cos[(\omega_i + \omega_{j+2}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j+2}) t]) + \\
 & + J_8^*(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j-1}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j-1}) t]) + \\
 & + J_9^*(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j+1}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j+1}) t]) + \\
 & + J_{10}^*(j, i, n) \{ \cos[(\omega_i + \omega_j) t] - \cos(\omega_n t) \} + \\
 & \left. + J_{11}^*(j, i, n) \{ \cos[(\omega_i - \omega_j) t] - \cos(\omega_n t) \} \right],
 \end{aligned}$$

где функция J_m^* в (44) отличается знаком от J_m лишь для нечетных значений изначально возбужденных колебательных мод j .

Подставляя (40), (44), (45) в (41), найдем проекцию вектора дипольного момента на ось z :

$$\begin{aligned}
 d_z(t) = & \sqrt{\pi \varepsilon_0} E_0 R^3 \left\{ 2 \left(1 + \frac{1}{3} e^2 \right) \left(1 + \frac{1}{15} e^2 \right) + \right. \\
 & + \varepsilon \sum_{j \in \Xi} h_j \left\{ f_1(j) \cos(\omega_j^+ t) + \right. \\
 & + e^2 \left[f_2(j) \cos(\omega_j t) + f_3(j) \cos(\omega_{j+2} t) + \right. \\
 & \left. \left. + f_4(j) \cos(\omega_{j-2} t) \right] \right\} + \\
 & + \varepsilon^2 \left\{ \sum_{i \in \Xi} \sum_{j \in \Xi} h_j h_i f_5(j, i) \cos(\omega_i t) \cos(\omega_j t) + \right. \\
 & + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} \left[f_6(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_j) t] + \right. \\
 & + \cos[(\omega_i - \omega_j) t]) + \\
 & + f_7(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j-2}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j-2}) t]) + \\
 & + f_8(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j+2}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j+2}) t]) + \\
 & + f_9(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j-1}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j-1}) t]) + \\
 & + f_{10}(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_{j+1}) t] + \cos[(\omega_i - \omega_{j+1}) t]) + \\
 & + f_{11}(j, i, n) (\cos[(\omega_i + \omega_j) t] - \cos(\omega_n t)) + \\
 & \left. \left. + f_{12}(j, i, n) (\cos[(\omega_i - \omega_j) t] - \cos(\omega_n t)) \right] \right\}, \quad (46)
 \end{aligned}$$

$$f_1(j) = J_1(j) + J_1^*(j) + 4G_1(j),$$

$$\begin{aligned}
 f_2(j) = & \frac{1}{15} (J_1(j) + J_1^*(j)) + \\
 & + J_2(j) + J_2^*(j) + 4G_1^+(j) + \frac{4}{3} G_1(j),
 \end{aligned}$$

$$f_3(j) = J_4(j) + J_4^*(j) + 4G_2^+(j),$$

$$f_4(j) = J_3(j) + J_3^*(j) + 4G_3^+(j),$$

$$f_5(j, i) = 2G_1(i) (J_1(j) + J_1^*(j)),$$

$$f_6(j, i) = J_5(j, i, n) + J_5^*(j, i, n),$$

$$f_7(j, i, n) = J_6(j, i, n) + J_6^*(j, i, n),$$

$$f_8(j, i, n) = J_7(j, i, n) + J_7^*(j, i, n),$$

$$f_9(j, i, n) = J_8(j, i, n) + J_8^*(j, i, n) + 2S_1,$$

$$f_{10}(j, i, n) = J_9(j, i, n) + J_9^*(j, i, n) + 2S_2,$$

$$f_{11}(j, i, n) = J_{10}(j, i, n) + J_{10}^*(j, i, n) + 2S_3,$$

$$f_{12}(j, i, n) = J_{11}(j, i, n) + J_{11}^*(j, i, n) + 2S_4.$$

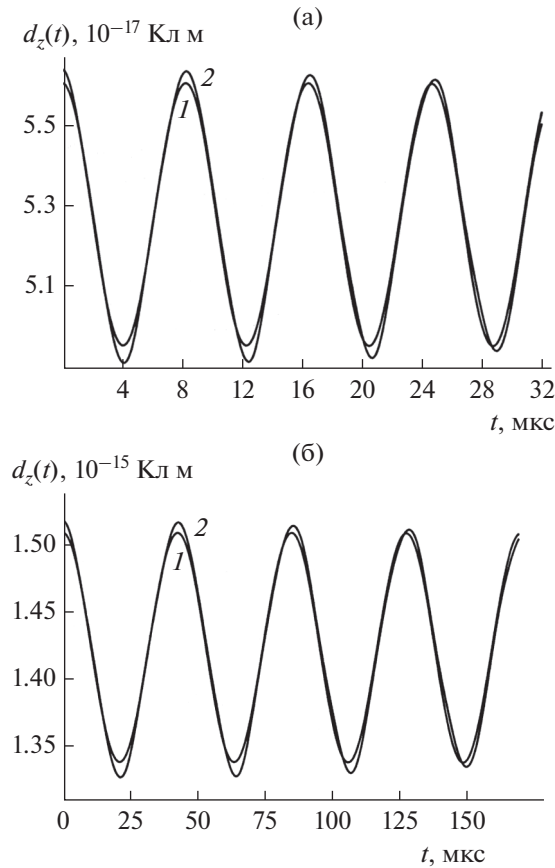


Рис. 4. Зависимость от времени t величины проекции $d_z(t)$ дипольного момента на ось z , рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует $d_z(t)$ при линейных осцилляциях капли, кривая 2 – при нелинейных осцилляциях. (а) $R = 10$ мкм, (б) $R = 30$ мкм.

На рис. 4а–4б приведена зависимость от времени t проекции $d_z(t)$ дипольного момента на ось z . Видно, что нелинейные осцилляции капли дают небольшую поправку к величине $d_z(t)$, связанной с линейными осцилляциями капли.

В частности, из рис. 5 несложно видеть, что поправка второго порядка малости по ϵ к величине стационарного значения $d_z^{(eq)} = \sqrt{4\pi\epsilon_0} E_0 R^3 \times \left(1 + \frac{1}{3}e^2\right) \left(1 + \frac{1}{15}e^2\right)$ в (46) определяется более высокими частотами, чем поправка первого порядка малости.

На рис. 6 и рис. 7 приведены зависимости частот осцилляций капли для линейной и нелинейной поправок к величине $d_z^{(eq)}$ от радиуса капли. Видно, что с ростом размера капли частоты ее осцилляций убывают по примерно гиперболическому закону.

На основе (42) с учетом (46), заменяя в функциях косинусы и синусы на их максимальные значения, для проводимого качественного анализа, получим аналитическое выражение для интенсивности дипольного излучения нелинейно

осциллирующей незаряженной капли во внешнем электростатическом поле в размерном виде:

$$\begin{aligned}
 I = & \frac{2\pi\epsilon_0}{3c^3} E_0^2 R^6 \left\{ \epsilon \sum_{j \in \Xi} h_j [f_1(j) \omega_j^{+2} + \right. \\
 & + e^2 \{f_2(j) \omega_j^2 + f_3(j) \omega_{j+2}^2 + f_4(j) \omega_{j-2}^2\}] + \\
 & + \epsilon^2 \left\{ 2 \sum_{i \in \Xi} \sum_{j \in \Xi} h_j h_i f_5(j, i) \omega_i \omega_j + \right. \\
 & + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j \in \Xi} \sum_{i \in \Xi} [f_6(j, i, n) \{(\omega_i + \omega_j)^2 + (\omega_i - \omega_j)^2\} + \\
 & + f_7(j, i, n) \{(\omega_i + \omega_{j-2})^2 + (\omega_i - \omega_{j-2})^2\} + \\
 & + f_8(j, i, n) \{(\omega_i + \omega_{j+2})^2 + (\omega_i - \omega_{j+2})^2\} + \\
 & + f_9(j, i, n) \{(\omega_i + \omega_{j-1})^2 + (\omega_i - \omega_{j-1})^2\} + \\
 & + f_{10}(j, i, n) \{(\omega_i + \omega_{j+1})^2 + (\omega_i - \omega_{j+1})^2\} + \\
 & + f_{11}(j, i, n) \{(\omega_i + \omega_j)^2 + \omega_n^2\} + \\
 & \left. + f_{12}(j, i, n) \{(\omega_i - \omega_j)^2 - \omega_n^2\} \right\} \Bigg\}^2. \quad (47)
 \end{aligned}$$

Из (47) можно оценить величину интенсивности фонового шумового электромагнитного излучения от различных жидко-капельных систем искусственного и естественного происхождения, например таких, как конвективные облака.

Осцилляции большой амплитуды облачных капель могут быть вызваны различными причинами: коагуляцией; дроблением на более мелкие в результате процессов столкновения или в результате реализации электростатической неустойчивости; гидродинамическим и электрическим взаимодействием близко пролетающих капель; аэродинамическим взаимодействием с развитой мелкомасштабной турбулентностью, характерной для грозовых облаков. Амплитуды колебаний облачных капель, согласно данным натурных наблюдений [25, 26], могут достигать десятков процентов от радиуса капли. При нижеследующих оценках будем принимать безразмерную амплитуду осцилляций ϵ равную 0.1. Величина параметра Тейлора $w = 4\pi\epsilon_0 E_0^2 R / \sigma$ для капель в существующих в грозовых облаках электростатических полях [18] много меньше критического значения параметра $w_{кр}$ [4], т.е. большая часть об-

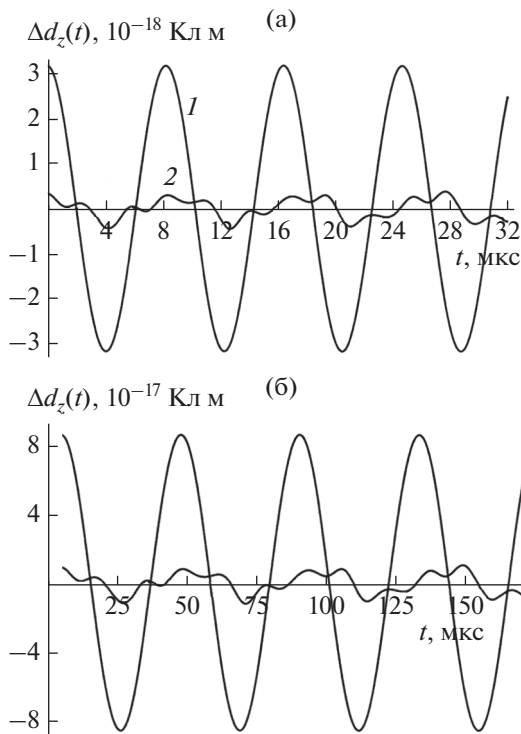


Рис. 5. Зависимость от времени t поправки $\Delta d_z(t)$ к величине стационарного значения проекции дипольного момента на ось z , рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 – поправка $\Delta d_z(t)$ первого порядка малости по ϵ , кривая 2 – $\Delta d_z(t)$ второго порядка малости по ϵ . (а) $R = 10 \text{ мкм}$, (б) $R = 30 \text{ мкм}$.

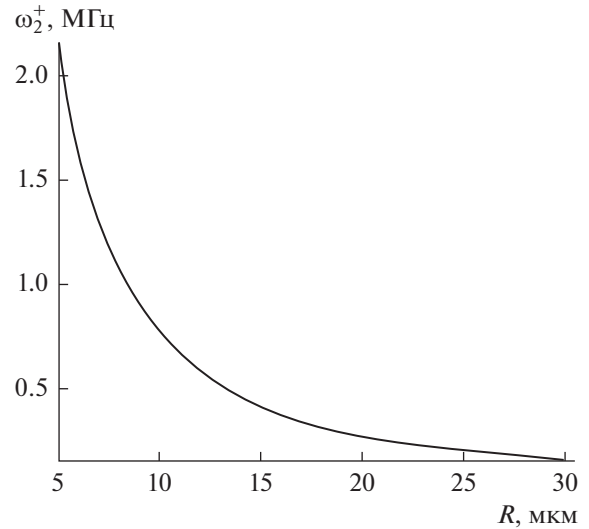


Рис. 6. Зависимость от радиуса капли частоты ее осцилляций ω_2^+ для поправки первого порядка малости по ϵ к $d_z^{(eq)}$, рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1.

лачных капель находится весьма далеко от предела неустойчивости по отношению к индуцированному заряду.

На рис. 8 приведена рассчитанная по (47) зависимость интенсивности излучения I от величины напряженности внешнего электрического поля E_0 .

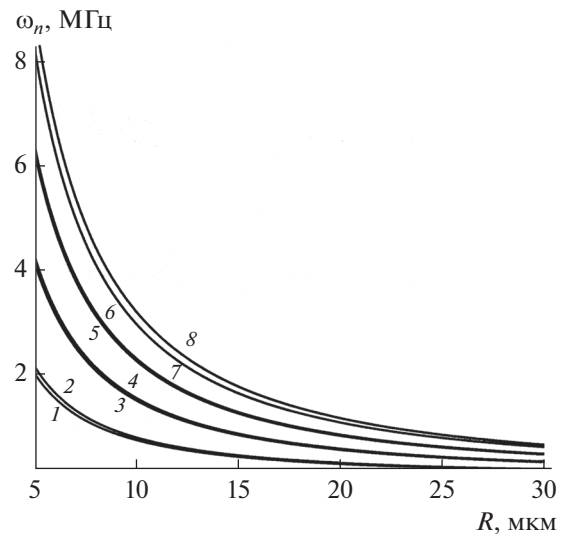


Рис. 7. Зависимость от радиуса капли частот ее осцилляций ω_n для поправки второго порядка малости по ϵ к величине стационарного значения $d_z^{(eq)}$, рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что на рис. 1. Кривая 1 соответствует частоте осцилляций капли $\omega_3 - \omega_2$, кривая 2 – ω_2 , кривая 3 – ω_3 , кривая 4 – $2\omega_2$, кривая 5 – ω_4 , кривая 6 – $\omega_2 + \omega_3$, кривая 7 – $2\omega_3$, кривая 8 – ω_5 .

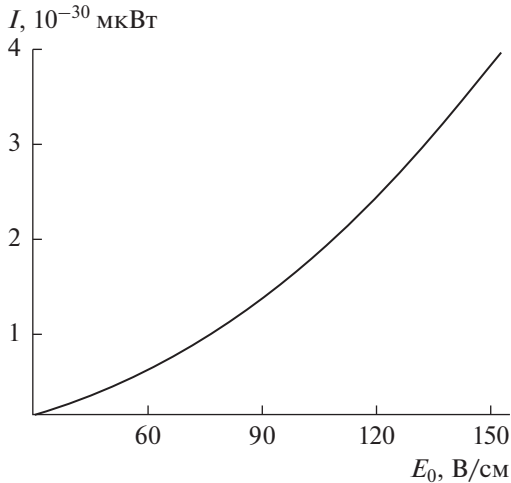


Рис. 8. Зависимость интенсивности I дипольного электромагнитного излучения нелинейно осциллирующей незаряженной капли в однородном электростатическом поле от величины напряженности внешнего электростатического поля, рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1.

Видно, что с увеличением E_0 интенсивность излучения быстро увеличивается.

Рис. 9 иллюстрирует зависимость I от радиуса капли R . Видно, что она весьма слаба.

Зависимость интенсивности излучения I от времени t , рассчитанная при фиксированных значениях R и E_0 по точному выражению (42) с

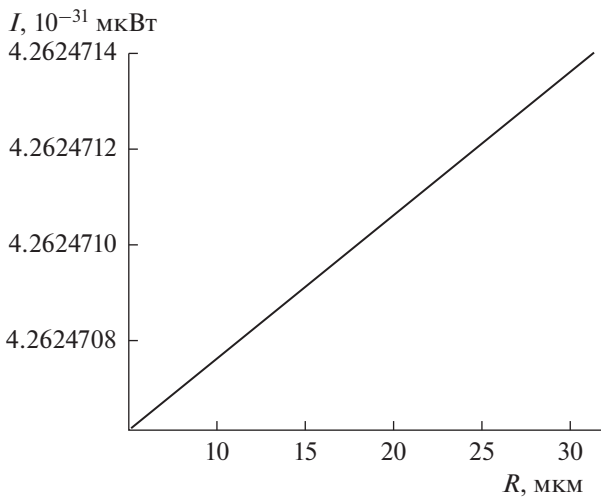


Рис. 9. Зависимость интенсивности I дипольного электромагнитного излучения нелинейно осциллирующей незаряженной капли в однородном электростатическом поле от радиуса капли, рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1.

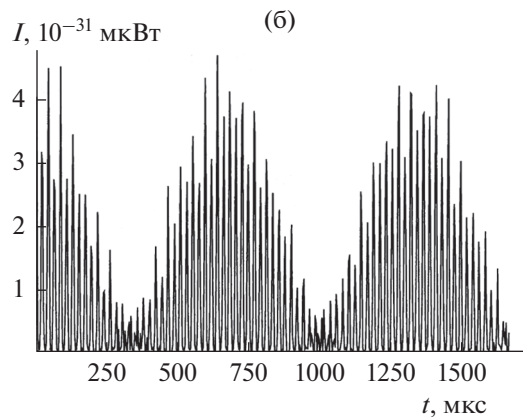
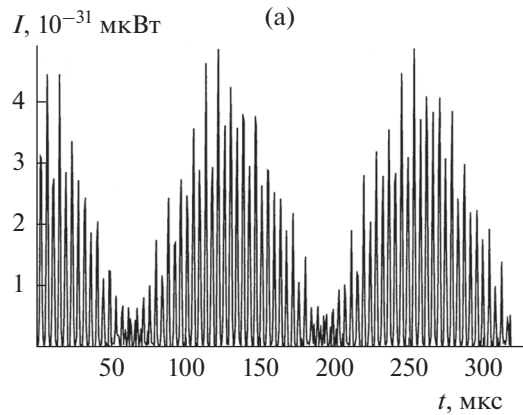


Рис. 10. Зависимость интенсивности дипольного электромагнитного излучения нелинейно осциллирующей в однородном электростатическом поле незаряженной капли от времени t , рассчитанная по (42) с учетом (40), (46) и тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1. (а) $R = 10$ мкм, (б) $R = 30$ мкм.

учетом (40), (46) (без замены косинусов и синусов на их максимальные значения) показана на рис. 10а–10б.

Масштаб изменения времени, принятый на рис. 10, весьма велик, и трудно угадать форму отдельных зубцов. В этой связи на рис. 11а–11б приведена форма отдельных зубцов из начала рис. 10 (в самой левой его части).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дипольное электромагнитное излучение незаряженной капли во внешнем электростатическом поле обуславливается неравномерным изменением во времени величины ее индуцированного внешним электростатическим полем осциллирующего дипольного момента. Квадратичные расчеты интенсивности дипольного излучения, выполненные на основе метода многих масштабов, показали их качественное сходство с ранее исследованными.

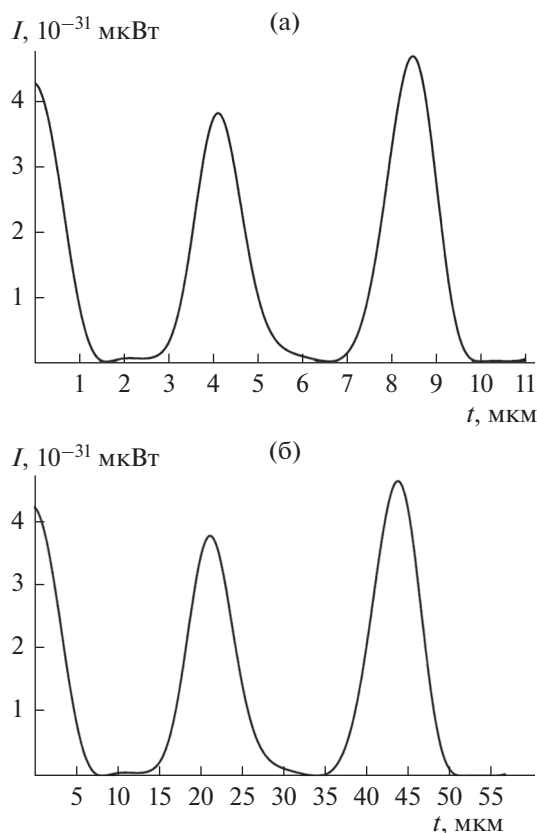


Рис. 11. Зависимость интенсивности I дипольного электромагнитного излучения нелинейно осциллирующей в однородном электростатическом поле незаряженной капли от времени t , рассчитанного при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1, для первых трех пиков на рис. 10.

дованным дипольным излучением от осциллирующей заряженной капли и некоторое количественное различие [14]. Оказалось, что частота квадратичных поправок к частотам для капли в электростатическом поле в несколько раз выше частоты линейных осцилляций, также как и для заряженной капли. Но зависимость интенсивности электромагнитного излучения от радиуса капли, осциллирующей в электростатическом поле, во много раз слабее, чем от осциллирующей заряженной капли. Исследование временной эволюции интенсивности электромагнитного излучения от единичной капли показало, что излучение имеет вид “биений” — серии пакетов, составленных из элементарных (несущих) волн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 3. Электричество. Часть вторая. М.: Наука, 1996.
2. Френкель Я.И. // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. № 4. С. 348.
3. O’Konski C.J., Thacher H.C. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 955.
4. Taylor G.I. // Proc. Roy. Soc., London. 1964. V. A280. P. 383.
5. Калечиц В.И., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П. // ДАН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1344.
6. Богатов Н.А. // Сборник тез. докл. VI Международной конференции “Солнечно-земные связи и физика предвестников землетрясений”. Петропавловск-Камчатский: ДВО РАН, 2013. С. 10.
7. Shiryayeva S.O., Grigoriev A.I., Kolbneva N.Yu. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2016. V. 52. № 2. P.162.
8. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Т. 1. М.: Физматгиз, 1969.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 2. Теория поля. М.: Наука, 1973.
10. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Колбнева Н.Ю. Электромагнитное излучение капли, осциллирующей в грозовом облаке. Москва–Берлин: Изд. Директ-Медиа, 2021.
11. Качурин Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. Л.: Гидрометеоздат, 1990.
12. Белоцерковский А.В., Дивинский Л.И. Активно-пассивная радиолокация грозовых и грозоопасных

- очагов в облаках / Под ред. Качурина Л.Г. и Дивинского Л.И. СПб.: Гидрометеоздат, 1992.
13. Горелик А.Г., Козлов А.И., Стерлядкин В.В. // Научный вестник МГТУ ГА. 2012. № 176. С. 25.
 14. Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О. // Изв. РАН. МЖГ. 2018. № 2. С. 62.
 15. Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О. // Изв. РАН. МЖГ. 2019. № 5. С. 70.
 16. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белавина Е.И. // ЖТФ. 1989 Т. 59. № 6. С. 27.
 17. Мазин И.П., Шметер С.М. Облака. Строение и физика образования. Л.: Гидрометеоздат, 1983.
 18. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л.: Гидрометеоздат, 1989.
 19. Найфе А.Х. Методы возмущений. М.: Мир, 1976.
 20. Стрэттон Дж.А. Теория электромагнетизма. М.: ОГИЗ-Гостехиздат, 1948.
 21. Смайт В. Электростатика и электродинамика. М.: ИЛ, 1954.
 22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
 23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
 24. Лагалли М. Векторное исчисление в применении к математической физике. М.: Изд. URSS, 2010.
 25. Beard K.V., Tokay A.A. // Geophysical Research Letters. 1991. V. 18. № 12. P. 2257.
 26. Стерлядкин В.В. // Известия АН СССР. ФАО. 1988. Т. 24. № 6. С. 613.
 27. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Выражения для коэффициентов $l_1(n) - l_4(n)$ в (33):

$$\begin{aligned}
 l_1(n) &= \frac{3n(n-2)(n-1)(n+1)}{2(2n-5)(2n-3)(2n-1)}, \\
 l_2(n) &= \frac{n(50n^4 + n^3 - 103n^2 + 39n - 27)}{10(4n^2 - 9)(2n-1)^2}, \\
 l_3(n) &= \frac{n(n+1)(50n^4 + 321n^3 + 621n^2 + 278n - 180)}{10(4n^2 + 8n - 5)(2n+3)^2}, \\
 l_4(n) &= \frac{3(n+5)(n+3)(n+2)(n+1)}{2(2n+7)(2n+5)(2n+3)}.
 \end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов $k_1(j) - k_6(j)$, $k_7(j, n)$, $k_8(j, n)$ в (37):

$$\begin{aligned}
 k_1(j) &= \frac{j(j-1)}{(2j-1)}, \quad k_2(j) = \frac{(j+1)(j-1)}{(2j+3)}, \quad k_3(j) = -\frac{j(j-1)(j-2)(2j^2 + 3j + 7)}{2(2j-1)(2j-3)(2j-5)}, \\
 k_4(j) &= -\frac{j(100j^5 + 116j^4 - 165j^3 - 205j^2 + 75j - 81)}{30(2j-1)^2(2j-3)(2j+3)}, \\
 k_5(j) &= -\frac{(j+1)(100j^5 + 756j^4 + 2159j^3 + 2591j^2 + 704j - 600)}{30(2j-1)(2j+3)^2(2j+5)}, \\
 k_6(j) &= -\frac{(j+1)(j+2)(j+3)(2j^2 + 11j + 21)}{2(2j+3)(2j+5)(2j+7)}, \\
 k_7(j, n) &= -\frac{j(j^2 + j - jn - 1)}{(2j-1)}, \quad k_8(j, n) = -\frac{j(j+1)(j-n+3)}{(2j+3)}.
 \end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов $G_1(j)$, $G_2(j)$, $L_1(j, i, n)$, $L_2(j, i, n)$ в (39):

$$\begin{aligned}
G_1(j) &= p_1 F_{j-1} + p_2 F_{j+1}, \\
p_1 &= \frac{j^2}{(2j+1)}, \quad p_2 = \frac{(j+1)(j+2)}{(2j+1)}, \\
G_2(j) &= q_1 F_{j-3} + q_2 F_{j-1} + q_3 F_{j+1} + q_4 F_{j+3}, \\
q_1 &= \frac{5j(j-1)(j-2)^2}{2(2j+1)(2j-3)(2j-1)}, \\
q_2 &= \frac{j^2(146j^3 + 73j^2 - 246j - 153)}{30(2j-3)(2j+1)^2(2j+3)}, \\
q_3 &= \frac{(j+1)(j+2)(26j^3 + 65j^2 + 46j - 20)}{30(2j-1)(2j+1)^2(2j+5)}, \\
q_4 &= \frac{(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)}{2(2j+1)(2j+3)(2j+5)}, \\
L_1(j, i, n) &= \frac{j}{(2j-1)} (j(n+1-j) K_{j,i,n} + \alpha_{j,i,n}) F_n, \\
L_2(j, i, n) &= \frac{(j+1)}{(2j+3)} \times \\
&\times \left(-(j+1)^2 + j(n+1) \right) K_{j,i,n} + \alpha_{j,i,n} F_n, \\
F_j &= \int_0^{\pi/2} P_j(\mu) \sin \theta d\theta = \\
&= \begin{cases} 1 & (j=0) \\ \frac{(-1)^{\frac{j-1}{2}} (j-1)!}{2^{j-1} (j+1) \left(\left(\frac{j-1}{2} \right)! \right)^2} & (j=2k+1) \\ 0 & (j=2k), \end{cases}
\end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов $G_1^+(j) - G_3^+(j)$, $S_1(j, i, n) - S_4(j, i, n)$ в (40):

$$\begin{aligned}
G_1^+(j) &= p_1^+ F_{j-3} + p_2^+ F_{j-1} + p_3^+ F_{j+1} + p_4^+ F_{j+3}, \\
p_1^+ &= -\frac{3(j-1)(j-2)^2(j^3 - 7j^2 + 4j + 4)}{4(2j-3)(2j-1)(2j+1)(3j-4)}, \\
p_2^+ &= -\frac{j(180j^7 - 1212j^6 + 251j^5 + 2985j^4 + 25j^3 - 3453j^2 + 324j + 540)}{60(2j-3)(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)(3j-4)}, \\
p_3^+ &= \frac{(j+1)(j+2)(180j^6 + 1572j^5 + 4771j^4 + 6319j^3 + 2816j^2 - 988j - 720)}{60(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)(2j+5)(3j+2)}, \\
p_4^+ &= \frac{3(j+1)^2(j+2)(j+3)(j+4)^2}{4(2j+1)(2j+3)(2j+5)(3j+2)},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_2^+(j) &= q_1^+ F_{j-1} + q_2^+ F_{j-3}, \\
q_1^+ &= \frac{j(j-1)^2(3j^3 + 9j^2 - 28j + 12)}{4(2j-1)(2j+1)(3j-4)(2j-3)}, \\
q_2^+ &= \frac{(j-1)(j-2)^2(3j^3 + 9j^2 - 28j + 12)}{4(2j-1)(2j+1)(3j-4)(2j-3)}, \\
G_3^+(j) &= -(m_1^+ F_{j+3} + m_2^+ F_{j+1}),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
m_1^+ &= \frac{(j+1)(j+2)(j+4)(j+3)(3j^2 + 9j + 8)}{4(2j+1)(2j+3)(3j+2)(2j+5)}, \\
m_2^+ &= \frac{(j+1)(j+2)^3(3j^2 + 9j + 8)}{4(2j+1)(2j+3)(3j+2)(2j+5)}, \\
S_1(j, i, n) &= h_i h_{j-1} L_1(j, i, n), \quad S_2(j, i, n) = h_i h_{j+1} L_2(j, i, n), \\
S_3(j, i, n) &= h_i h_j N_{j,q,n}^{(+)} G_1(n), \quad S_4(j, i, n) = h_i h_j N_{j,q,n}^{(-)} G_1(n).
\end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов $J_1(j)$, $\tilde{J}_2(j)$, $\tilde{J}_3(j)$, $L_3(j, i, n) - L_5(j, i, n)$, $\tilde{J}_4(j, i, n)$, $\tilde{J}_5(j, i, n)$ в (44):

$$\begin{aligned}
J_1(j) &= 3G_3(j) - 2G_1(j), \\
\tilde{J}_2(j) &= -\left(\frac{8}{15}G_1(j) + 2G_2(j) + \frac{1}{5}G_3(j) - 3G_4(j)\right), \quad \tilde{J}_3(j, i) = -2G_1(i)J_1(j), \\
G_3(j) &= m_1 F_{j-2} + m_2 F_j + m_3 F_{j+2}, \\
m_1 &= \frac{j(j-1)(j+1)}{(2j-1)(2j+1)}, \quad m_2 = \frac{(j+1)(4j^3 + 10j^2 + 2j - 3)}{(2j+1)(2j-1)(2j+3)}, \\
m_3 &= \frac{(j+1)(j+2)(j+3)}{(2j+1)(2j+3)}, \\
G_4(j) &= k_1^+ F_{j-4} + k_2^+ F_{j-2} + k_3^+ F_j + k_4^+ F_{j+2} + k_5^+ F_{j+4}. \\
k_1^+ &= \frac{3j(j-1)^2(j-2)(j-3)}{2(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+1)}, \\
k_2^+ &= \frac{j(j-1)(376j^5 - 736j^4 - 1198j^3 + 154j^2 + 777j - 45)}{15(2j+1)^2(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)}, \\
k_3^+ &= \frac{2(j+1)(136j^6 + 484j^5 + 106j^4 - 925j^3 - 809j^2 - 66j + 90)}{15(2j+1)^2(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+3)}, \\
k_4^+ &= \frac{(j+1)(j+2)(j+3)(136j^4 + 936j^3 + 1606j^2 + 36j - 365)}{15(2j+1)^2(2j+7)(2j+5)(2j+3)(2j-1)}, \\
k_5^+ &= \frac{(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)(j+5)}{(2j+7)(2j+5)(2j+3)(2j+1)}, \\
L_3(j, i, n) &= \frac{3(j-1)}{(2j-1)(2j-3)} \left(-j(j^2 - 3j + 1)K_{j,i,n} + (j-1)\alpha_{j,i,n}\right) F_n,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_4(j, i, n) &= \frac{1}{(2j-1)(2j+3)} \left(-\frac{3(4j^5 + 6j^4 - 2j^3 - 4j^2 - j + 1)}{(2j+1)} K_{j,i,n} + j(4j^2 - 7)\alpha_{j,i,n} \right) F_n, \\
L_5(j, i, n) &= -\frac{(j+2)}{(2j+3)(2j+5)} \left((3j^2 + 10j + 9) K_{j,i,n} + (j+3)\alpha_{j,i,n} \right) F_n, \\
\tilde{J}_4(j, i, n) &= 3L_6(j, i, n) - 2L_1(j, i, n), \\
L_6(j, i, n) &= \frac{j^2}{(2j-1)} \left(\frac{j^2}{(2j-1)} K_{j,i,n-1} + \frac{(j+1)(j+2)}{(2j+3)} K_{j,i,n+1} \right) F_n, \\
\tilde{J}_5(j, i, n) &= 3L_7(j, i, n) - 2L_2(j, i, n), \\
L_7(j, i, n) &= \frac{j(j+1)}{(2j+3)} \left(\frac{j^2}{(2j-1)} K_{j,i,n-1} + \frac{(j+1)(j+2)}{(2j+3)} K_{j,i,n+1} \right) F_n.
\end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов $J_1(j) - J_4(j)$, $J_5(j, i, n) - J_{11}(j, i, n)$ в (44):

$$\begin{aligned}
J_2(j) &= -\frac{8}{15} G_1(j) - \frac{1}{5} G_3(j) - 2G_1^+(j) + 3G_1^-(j), \\
J_3(j) &= -(2G_3^+(j) + 3G_3^-(j)), \quad J_4(j) = 3G_2^-(j) - 2G_2^+(j), \\
G_1^-(j) &= p_1^- F_{j-4} + p_2^- F_{j-2} + p_3^- F_j + p_4^- F_{j+2} + p_5^- F_{j+4}, \\
p_1^- &= -\frac{3(j-1)^2(j-2)(j-3)(3j^3 - 27j^2 + 20j + 12)}{4(2j-5)(2j-3)(2j-1)(2j+1)(3j-4)}, \\
p_2^- &= -\frac{(j-1)}{60(2j-5)(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)^2(2j+3)(3j-4)} \times \\
&\quad \times (720j^9 - 8664j^8 + 20468j^7 + 9762j^6 - 56530j^5 + \\
&\quad + 17109j^4 + 25712j^3 - 837j^2 - 4320j - 540), \\
p_3^- &= \frac{(j+1)}{30(2j-3)(2j-1)^2(2j+1)^2(2j+3)^2(3j-4)(3j+2)} \times \\
&\quad \times (19584j^{10} + 84144j^9 + 17104j^8 - 327136j^7 - 329116j^6 + 317277j^5 + \\
&\quad + 517866j^4 + 9421j^3 - 176508j^2 - 19116j + 17280), \\
p_4^- &= \frac{(j+1)(j+2)(j+3)}{60(2j-1)(2j+1)^2(2j+3)^2(2j+5)(2j+7)(3j+2)} \times \\
&\quad \times (720j^7 + 11544j^6 + 65836j^5 + 166470j^4 \\
&\quad + 180340j^3 + 47181j^2 - 38771j - 17520), \\
p_5^- &= \frac{(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)(j+5)(3j^2 + 21j + 16)}{4(2j+1)(2j+3)(2j+5)(2j+7)(3j+2)}, \\
G_2^-(j) &= q_1^- F_j + q_2^- F_{j-2} + q_3^- F_{j-4}, \\
q_1^- &= \frac{j(j-1)^2(j+1)(3j^3 + 9j^2 - 28j + 12)}{4(2j-1)^2(2j+1)(3j-4)(2j-3)},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_2^- &= \frac{(j-1)^2(3j^3+9j^2-28j+12)(4j^3-14j^2+10j+1)}{4(2j-1)^2(2j+1)(3j-4)(2j-3)(2j-5)}, \\
q_3^- &= \frac{(j-1)^2(j-2)(j-3)(3j^3+9j^2-28j+12)}{4(2j-1)(2j+1)(3j-4)(2j-3)(2j-5)}, \\
G_3^-(j) &= m_1^- F_{j+4} + m_2^- F_{j+2} + m_3^- F_j, \\
m_1^- &= \frac{(j+1)(j+2)(j+3)(j+4)(j+5)(3j^2+9j+8)}{4(2j+1)(2j+3)(3j+2)(2j+5)(2j+7)}, \\
m_2^- &= \frac{(j+3)(j+1)(j+2)(4j^3+34j^2+90j+73)(3j^2+9j+8)}{4(2j+1)(2j+3)(3j+2)(2j+5)(2j+7)}, \\
m_3^- &= \frac{(j+1)^2(j+2)^2(j+3)(3j^2+9j+8)}{4(2j+1)(2j+3)^2(3j+2)(2j+5)}, \\
&\quad -K_1(i)J_1^*(j), \\
J_5(j,i,n) &= \frac{1}{2}h_i h_j \left(-G_1(i)J_1(j) + \frac{1}{2}L_4(j,i,n) \right), \\
J_6(j,i,n) &= \frac{1}{2}h_i h_{j-2} L_3(j,i,n), \quad J_7(j,i,n) = \frac{1}{2}h_i h_{j+2} L_5(j,i,n), \\
J_8(j,i,n) &= \frac{1}{2}h_i h_{j-1} (3L_6(j,i,n) - 2L_1(j,i,n)), \\
J_9(j,i,n) &= \frac{1}{2}h_i h_{j+1} (3L_7(j,i,n) - 2L_2(j,i,n)), \\
J_{10}(j,i,n) &= \frac{1}{2}h_i h_j N_{j,q,n}^{(+)} J_1(n), \quad J_{11}(j,i,n) = \frac{1}{2}h_i h_j N_{j,q,n}^{(-)} J_1(n).
\end{aligned}$$

Выражения для коэффициентов $J_1^*(j) - J_4^*(j)$, $J_5^*(j,i,n) - J_{11}^*(j,i,n)$ в (45):

$$\begin{aligned}
J_1^*(j) &= 2K_1(j) + 3K_3(j), \\
K_1(j) &= (-1)^{j-1} p_1 F_{j-1} + (-1)^{j+1} p_2 F_{j+1}, \\
K_3(j) &= (-1)^{j-2} m_1 F_{j-2} + (-1)^j m_2 F_j + (-1)^{j+2} m_3 F_{j+2}, \\
J_2^*(j) &= \frac{8}{15} K_1(j) - \frac{1}{5} K_3(j) + 2K_1^+(j) + 3K_1^-(j), \\
K_1^+(j) &= (-1)^{j-3} p_1^+ F_{j-3} + (-1)^{j-1} p_2^+ F_{j-1} + (-1)^{j+1} p_3^+ F_{j+1} + (-1)^{j+3} p_4^+ F_{j+3}, \\
K_1^-(j) &= (-1)^{j-4} p_1^- F_{j-4} + (-1)^{j-2} p_2^- F_{j-2} + (-1)^j p_3^- F_j + (-1)^{j+2} p_4^- F_{j+2} + (-1)^{j+4} p_5^- F_{j+4}, \\
J_3^*(j) &= -(2K_3^+(j) + 3K_3^-(j)), \\
K_3^+(j) &= (-1)^{j+3} m_1^+ F_{j+3} + (-1)^{j+1} m_2^+ F_{j+1}, \\
K_3^-(j) &= (-1)^{j+4} m_1^- F_{j+4} + (-1)^{j+2} m_2^- F_{j+2} + (-1)^j m_3^- F_j, \\
J_4^*(j) &= 2K_2^+(j) + 3K_2^-(j), \\
K_2^+(j) &= (-1)^{j-1} q_1^+ F_{j-1} + (-1)^{j+1} q_2^+ F_{j-3}, \\
K_2^-(j) &= (-1)^j q_1^- F_j + (-1)^{j-2} q_2^- F_{j-2} + (-1)^{j-4} q_3^- F_{j-4}, \\
J_5^*(j,i,n) &= h_i h_j \times \left(-K_1(i)J_1^*(j) + \frac{1}{2}L_4(j,i,n)(-1)^n F_n \right),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_6^*(j, i, n) &= \frac{1}{2} h_i h_{j-2} L_3(j, i, n) (-1)^n F_n, \\
J_7^*(j, i, n) &= \frac{1}{2} h_i h_{j+2} L_5(j, i, n) (-1)^n F_n, \\
J_8(j, i, n) &= \frac{1}{2} h_i h_{j-1} \times (3L_6(j, i, n) - 2L_1(j, i, n)) (-1)^n F_n, \\
J_9(j, i, n) &= \frac{1}{2} h_i h_{j+1} \times (3L_7(j, i, n) - 2L_2(j, i, n)) (-1)^n F_n, \\
J_{10}^*(j, i, n) &= \frac{1}{2} h_i h_j N_{j,q,n}^{(+)} J_1^*(n), \\
J_{11}^*(j, i, n) &= \frac{1}{2} h_i h_j N_{j,q,n}^{(-)} J_1^*(n).
\end{aligned}$$

УДК 549.753.1

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ В еЛИПОСОМАХ: АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2022 г. М. Ю. Королева¹, *, А. Плотнивец²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
кафедра наноматериалов и нанотехнологии, Миусская пл. 9, Москва, 125047 Россия

²Латвийский институт органического синтеза,
Лаборатория мембранно-активных соединений,
ул. Айскрауклес 21, Рига, LV-1006 Латвия

*e-mail: m.yu.kor@gmail.com

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 04.03.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

В последнее время активно разрабатываются гибридные многокомпонентные носители для доставки лекарственных веществ, одним из которых являются еЛипосомы. Благодаря комплексной структуре еЛипосом, которые представляют собой капли наноэмульсии, окруженные фосфолипидным бислоем, такие системы могут быть использованы для доставки гидрофильных, гидрофобных и амфифильных соединений одновременно. Для эффективного использования таких структур необходимо, чтобы наноэмульсия была устойчивой в ограниченном пространстве внутри липосом. В данной работе с помощью математического моделирования с использованием динамики Ланжевена была изучена стабильность наноэмульсий с различным ζ -потенциалом капель масла и с разной долей дисперсной фазы. Результаты расчетов показали, что при низких величинах ζ -потенциала устойчивыми являются наноэмульсии с долей дисперсной фазы ≤ 10 об. %. Для получения стабильных наноэмульсий с более высокой долей дисперсной фазы необходимо, чтобы ζ -потенциал капель дисперсной фазы превышал 40 мВ по абсолютной величине. При этом устойчивость наноэмульсий как с низким ζ -потенциалом капель, так и с высоким, обеспечивается в большой степени интенсивным броуновским движением капель во внутреннем пространстве еЛипосом.

DOI: 10.31857/S0023291222020069

ВВЕДЕНИЕ

Липидные нано- и микрокапсулы – перспективные средства для доставки лекарственных соединений в организм человека. Наиболее исследованными и разрешенными для практического использования являются липосомы [1–4]. В липосомах можно инкапсулировать различные по полярности лекарственные соединения: гидрофильные – во внутреннем водном ядре, амфифильные – в фосфолипидном бислое, гидрофобные – между углеводородными цепями фосфолипидов [5]. Степень загрузки гидрофильных и амфифильных соединений в липосомы может быть достаточно большой. Емкость по гидрофобным соединениям существенно меньше из-за ограниченности пространства внутри фосфолипидного бислоя. С другой стороны, наиболее эффективное инкапсулирование гидрофобных соединений происходит в липидных наночастицах, к которым относятся наноэмульсии и твердые липидные наночастицы [6, 7].

Если соединить эти две структуры в единый гибридный носитель, то можно объединить достоинства этих систем и проводить доставку лекарственных соединений различной природы одновременно. При этом оболочка из фосфолипидного бислоя, окружающая более мелкие носители, будет выполнять защитную функцию, препятствуя разрушению инкапсулированных веществ [8]. Кроме того, и липиды, и липосомы можно рассматривать в качестве потенциальных лекарственных средств [9]. Например, синтетические алкилфосфолипиды относятся к многообещающему классу противоопухолевых агентов, которые действуют на клеточные мембраны, а не на ДНК [10]. Представители катионных производных 1,4-дигидропиридина, как синтетические липиды, обладают токсичностью в отношении грамположительных и грамотрицательных видов бактерий [11], антиоксидантной активностью, способностью блокировать устойчивость ко многим лекарственным соединениям [12]. Такие липиды также продемонстрировали высокую цито-

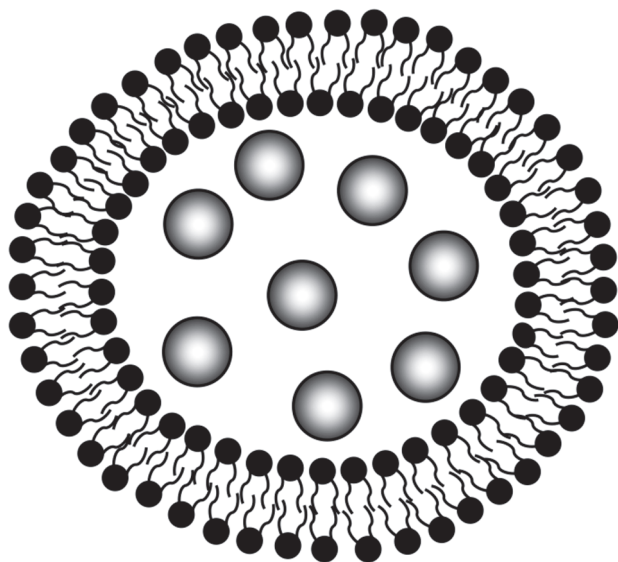


Рис. 1. Схематическое изображение еЛипосомы: наноэмульсия, окруженная липосомальной мембраной.

токсичность по отношению к раковым клеткам НТ-1080 и МН-22А, но низкую цитотоксичность к нераковым клеткам ННЗТЗ [13].

В литературе описаны различные типы подобных гибридных систем – везосомы, содержащие внутри фосфолипидной мембраны другие более мелкие липосомы (везикулы) [8, 14–16], полимеросомы-в-полимеросоме – более мелкие везикулярные полимеросомы внутри полимерной бислоидной мембраны [17], дендросомы, состоящие из молекул дендримеров, окруженных фосфолипидным бислоем [14, 18, 19]. Однако все такие многокомпонентные системы недостаточно эффективны для транспортирования гидрофобных лекарственных соединений.

Гибридный носитель, в котором капли наноэмульсии масло-в-воде инкапсулированы во внутреннем водном ядре, окруженном фосфолипидной мембраной, получили название еЛипосомы (eLiposomes) (рис. 1). Термин еЛипосомы был впервые предложен Питтом (Pitt) в 2012 г. [20].

Разработанные на сегодняшний день еЛипосомы содержали наночастицы перфторуглеродов, которые нагревались и испарялись под воздействием ультразвука [20]. В результате увеличения внутреннего объема липосом фосфолипидный бислой разрывался, что приводило к высвобождению инкапсулированных соединений [20–25]. Следует отметить, что исследованные еЛипосомы содержали во внутреннем водном ядре либо водорастворимые соединения – флуорексон в качестве модельного лекарственного вещества [21, 23–25], доксорубин [22], плазмиды,

модифицированные зеленым флуоресцентным белком [23].

Информации о еЛипосомах, содержащих во внутреннем водном ядре наночастицы масла или твердые липидные наночастицы с инкорпорированными гидрофобными лекарственными соединениями, не обнаружено. При этом наноэмульсии являются эффективными носителями для доставки неполярных лекарственных и биологически-активных соединений: талинолола [26], холестерин-гексагидрофталоил-5-фторурацила [27], темпорфина [28], гвоздичного [29] и облепихового масла [30] и др.

При включении капель наноэмульсии масло-в-воде во внутреннюю полость липосом необходимо, чтобы капли масла были устойчивыми, чтобы не происходило расслаивание наноэмульсии с течением времени. Несмотря на то, что остальдово созревание часто бывает основным механизмом, приводящим к деградации наноэмульсий, скорость данного процесса может быть существенно снижена при включении в состав капель масла соединений, в том числе и лекарственных, с чрезвычайно низкой растворимостью в водной фазе [31]. Обычно наноэмульсии для медицинского применения стабилизируют неионогенными ПАВ из-за их меньшей токсичности. Поверхностный заряд капель дисперсной фазы в таких наноэмульсиях отрицательный, но низкий по абсолютной величине [30, 32]. С одной стороны, этот факт является положительным, так как из-за невысокого поверхностного заряда снижается скорость опсонизации, поскольку в таких системах более низкие силы электростатического притяжения между белками и каплями дисперсной фазы наноэмульсий [33]. С другой стороны, при низком поверхностном заряде капли масла становятся неустойчивыми к флокуляции, которая может приводить к коалесценции и последующему расслаиванию наноэмульсий [32].

Поскольку для возможного применения еЛипосом необходимо, чтобы наноэмульсии были устойчивыми в ограниченном пространстве внутри липосом, в нашей работе было проведено исследование влияния ζ -потенциала и концентрации капель неполярного масла на стабильность данных систем. Для определения условий существования агрегативно устойчивых наноэмульсий было проведено математическое моделирование методом динамики Ланжевена. В данном случае эксперименты *in silico* позволяют прогнозировать устойчивость наночапель, что поможет в дальнейшем эффективно конструировать еЛипосомы разного состава.

ОПИСАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В данной работе траектории движения отдельных нанокapель и их агрегатов описывались уравнениями Ланжевена с использованием алгоритма интегрирования Langevin impulse integrator [34]. Уравнения для расчета сил притяжения ван-дер-Ваальса и электростатического отталкивания; случайной составляющей силы, обусловленной броуновским движением; а также подробное описание расчетов скоростей и координат капель приведено в наших предыдущих работах [35, 36].

Генерация капель диаметром 30 нм проводилась случайным образом в модельной ячейке кубической формы с размерами сторон 300 нм. Объемная доля капель составляла от 0.05 до 0.20. Расстояние между генерируемыми каплями было не менее 5 нм в наноэмульсиях с объемной долей дисперсной фазы 0.2 и не менее 10 нм в наноэмульсиях с меньшим содержанием дисперсной фазы.

Образование агрегатов происходило при сближении капель на расстояние, меньшее, чем расстояние коагуляции, условно принятое равным 0.1 нм. При этом слипание капель считалось обратимым. Для каждой пары капель в агрегате сумма сил притяжения и отталкивания принималась равной сумме данных сил на расстоянии коагуляции. Сумма сил считалась неизменной при любом дальнейшем сближении капель. При увеличении расстояния между парой слипшихся капель в агрегате более расстояния коагуляции происходил распад пары.

Предполагалось, что дисперсионная среда наноэмульсий представляла собой 0.15 М водный раствор NaCl, а дисперсная фаза состояла из углеводородного масла. Константа Гамакера для капель масла в воде принималась равной 3.9×10^{-21} Дж [37]. Диэлектрическая проницаемость водной фазы при данной концентрации электролита составляла 76.816. Плотность капель масла и водной фазы была равной 870 и 1000 кг/м³ соответственно. Динамическая вязкость водной фазы — 0.001 Па·с. Температура принималась равной 298 К.

Все расчеты были проведены для нанокapель с положительным поверхностным зарядом. Полученные результаты справедливы и для капель с отрицательным поверхностным зарядом, равным по абсолютной величине.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние доли дисперсной фазы на устойчивость наноэмульсий в ограниченном объеме еЛипосом

В качестве аналога были взяты наноэмульсии, содержащие в качестве дисперсной фазы неполярное углеводородное масло и стабилизированные смесью неионогенных ПАВ Tween 80 и

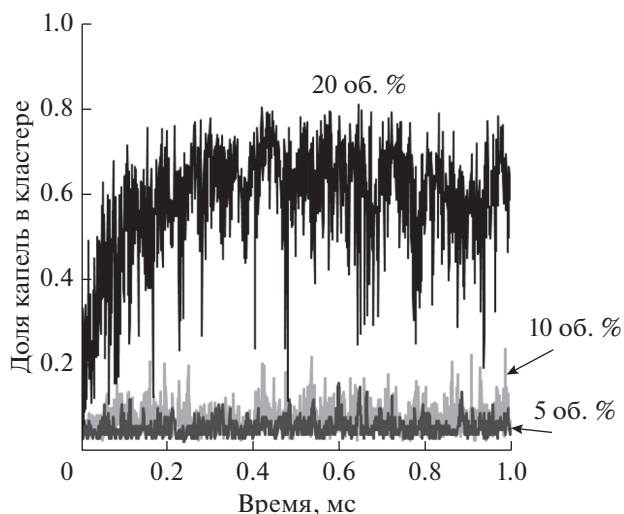


Рис. 2. Доля капель масла, входящих в состав максимального кластера, в наноэмульсиях с разной долей дисперсной фазы в зависимости от времени. ζ -Потенциал капель масла — 0 мВ.

Span 80, устойчивость которых была исследована экспериментально в нашей предыдущей работе [32]. Так как ζ -потенциал капель дисперсной фазы в таких наноэмульсиях очень низкий, несколько единиц милливольт, то в расчетах он принимался равным 0 мВ. Доля дисперсной фазы в наноэмульсиях, находящаяся в модельной ячейке, была равной 5, 10 или 20 об. %. Агрегативную устойчивость наноэмульсий анализировали по динамике изменения таких параметров, как доля нанокapель, входящих в состав максимального кластера (агрегата); суммарное количество кластеров и одинарных капель в системе; распределение кластеров по количеству нанокapель.

В наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 20 об. % очень быстро происходила агрегация капель масла (рис. 2). Однако доля капель в максимальном кластере варьировалась в достаточно широком диапазоне от 0.15 до 0.80, так как агрегация была обратимой, и максимальный кластер то увеличивался в размерах, то распадался на более мелкие агрегаты.

В наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 10 об. % агрегация протекала менее активно. Среднее количество капель, входящих в максимальный кластер, составляло 15 штук, т.е. средняя доля капель в максимальном кластере от общего количества в модельной ячейке была равной 0.075. При снижении доли дисперсной фазы до 5 об. % среднее количество капель в максимальном кластере не превышало 5 штук (средняя доля от общего количества — 0.05).

Суммарное количество кластеров и одинарных капель в системе резко уменьшалось в начальные моменты времени, особенно заметное в

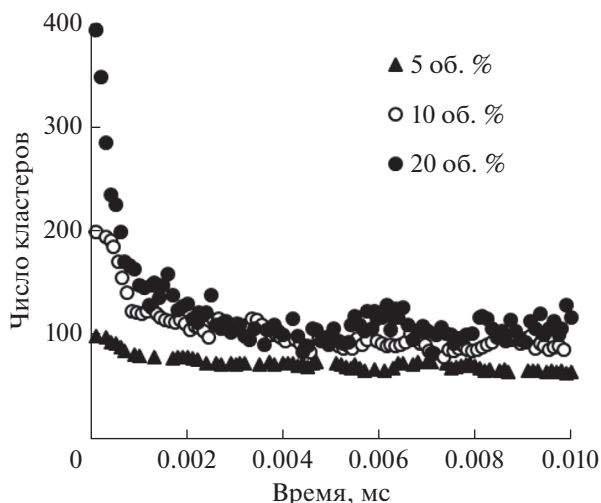


Рис. 3. Общее число кластеров, существующих в наноэмульсиях с разной долей дисперсной фазы, в зависимости от времени. ζ -потенциал капель масла – 0 мВ.

наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 20 об. % (рис. 3). По истечении ~ 0.005 мс суммарное количество кластеров и одинарных частиц колебалось относительно средней величины. При этом количество частиц в максимальном кластере (рис. 2) возрастало в течение ~ 0.5 мс. То есть в таких наноэмульсиях с течением времени происходило увеличение максимального кластера, при этом число капель в остальных агрегатах снижалось.

Эта тенденция в меньшей степени видна в наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 10 об. %. В наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 5 об. % суммарное количество кластеров и одинарных капель в системе лишь незначительно снизилось в начальные моменты времени.

Анализ распределения кластеров по размерам в момент времени 0.5 мс показал, что в наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 5 об. % помимо одинарных капель (N_1) также существовали димеры (N_2). Количество кластеров, состоящих из большого количества наночастиц (N_3-N_5), было единичным (рис. 4а). В наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 10 об. % распределение кластеров по количеству входящих в них наночастиц было сходным (рис. 4б), только присутствовали агрегаты с большим количеством наночастиц.

В наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 20 об. % распределение кластеров было иным. В системе также присутствовали одинарные капли и агрегаты, состоящие из небольшого числа капель. При этом существовал один очень крупный агрегат (рис. 4в). В момент времени 0.5 мс в него входило 259 наночастиц из 400, присутствовавших в модельной ячейке. Наличие такого

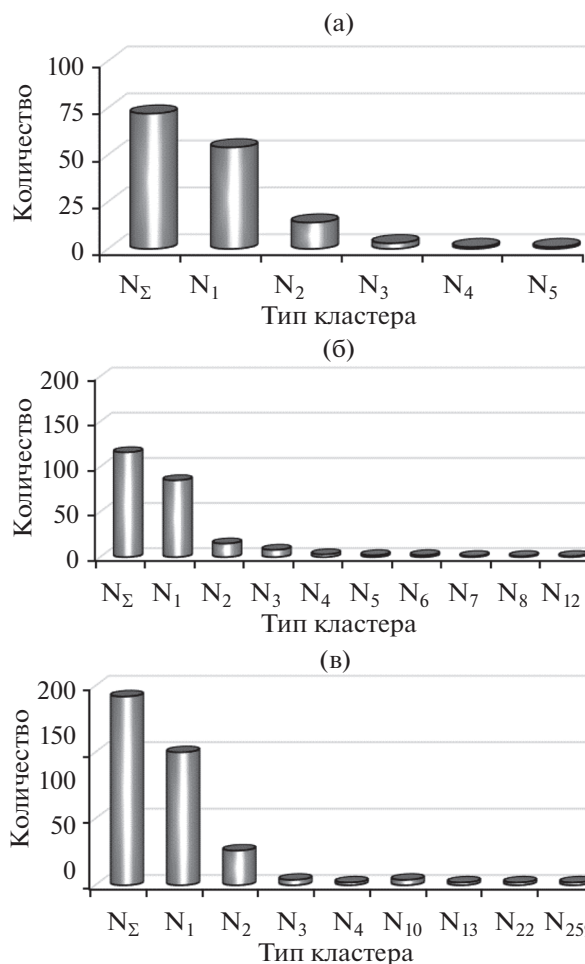


Рис. 4. Диаграммы, иллюстрирующие количество кластеров, состоящих из i -капель, в наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 5 (а), 10 (б) и 20 об. % (в) в момент времени 0.5 мс. N_i – кластеры, содержащие i -количество капель, N_Σ – суммарное количество кластеров в наноэмульсии в данный момент времени.

крупного, единичного агрегата свидетельствует о неустойчивости данных наноэмульсий.

В наноэмульсиях с долей дисперсной фазы 5 и 10 об. % агрегаты не существовали длительное время и распались на отдельные капли, поэтому такие наноэмульсии можно считать устойчивыми.

Влияние ζ -потенциала капель дисперсной фазы на устойчивость наноэмульсий в ограниченном объеме еЛипосом

Так как наноэмульсии с долей дисперсной фазы 20 об. % и ζ -потенциалом капель масла, равным 0 мВ, были неустойчивыми к агрегации в ограниченном пространстве, было проведено изучение влияния величины ζ -потенциала на агрегирование капель.

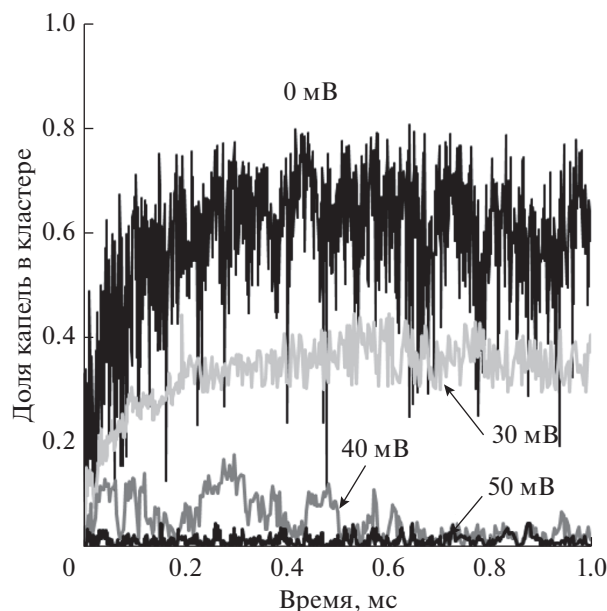


Рис. 5. Доля капель масла, входящих в состав максимального кластера, в наноэмульсиях с разным ζ -потенциалом капель масла в зависимости от времени. Доля дисперсной фазы – 20 об. %.

Как видно из представленных на рис. 5 зависимостей, в наноэмульсиях, в которых у капель масла ζ -потенциал был равен 30 мВ, также происходило образование достаточно крупного кластера, как и в наноэмульсиях с ζ -потенциалом капель 0 мВ.

Если ζ -потенциал был более высоким и равным 40 мВ, в начальном интервале времени от 0 до ~0.5–0.7 мс происходило скачкообразное образование и распад относительно крупных агрегатов. В дальнейшем размер максимального кластера колебался в существенно меньшем диапазоне. В случае ζ -потенциала, равного 50 мВ, образование крупного кластера не происходило, и колебания относительно среднего размера были небольшими. Поэтому наноэмульсии, содержащие капли с ζ -потенциалом 40 и 50 мВ, можно считать устойчивыми.

Средний размер максимального кластера, состоящего из капель с ζ -потенциалом от 0 до 20 мВ, практически не изменялся, в него входило 240–250 капель. С увеличением величины ζ -потенциала средний размер максимального кластера снижался, и при 40 и 50 мВ максимальный кластер состоял из 11 и 7 капель соответственно (рис. 6).

На рис. 7 приведены изображения максимального кластера в наноэмульсиях, в которых ζ -потенциал капель масла был равен 0 мВ. В начальные моменты времени кластер имел рыхлую разветвленную структуру (рис. 7б и 7в). С течением

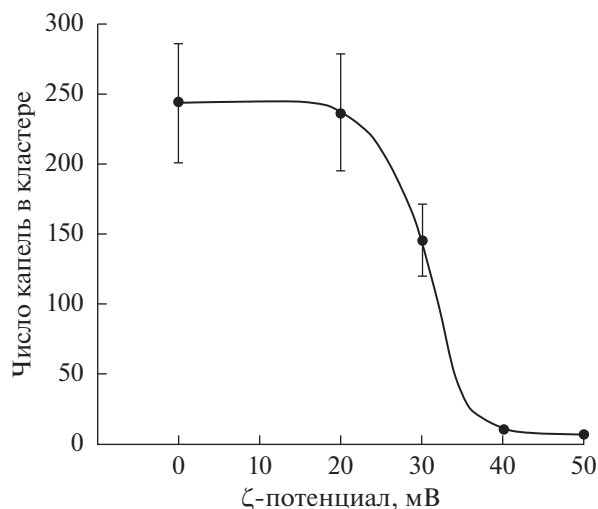


Рис. 6. Среднее число капель масла, входящих в состав максимального кластера, в интервале времени 0.5–1.0 мс в зависимости от ζ -потенциала капель.

времени по мере увеличения количества капель структура агрегата становилась более плотной из-за ограниченности пространства внутри модельной ячейки (рис. 7г).

Потенциальные кривые, приведенные на рис. 8, показывают, что величина потенциального барьера была достаточно низкой. В том числе и в наноэмульсиях с ζ -потенциалом капель масла 40 и 50 мВ высота потенциального барьера не превышала 15 кТ, что недостаточно для существования стабильной наноэмульсии. Именно поэтому капли при движении в модельной ячейке сталкивались и происходило образование агрегатов. Однако агрегация была обратимой, и с течением времени агрегаты распадались на отдельные наноклапты. В исследованных системах наиболее важным фактором, обуславливающим существование устойчивых к агрегации наноэмульсий в ограниченном пространстве, является малый размер капель, и соответственно, их интенсивное броуновское движение. Именно поэтому при уменьшении доли дисперсной фазы в наноэмульсиях до ≤ 10 об. % активная агрегация капель не протекала. При этом агрегация оставалась обратимой, и образование крупных кластеров в системе не происходило.

ВЫВОДЫ

еЛипосы, обладающие комплексной многокомпонентной структурой, могут быть перспективными носителями для доставки лекарственных соединений разной природы: гидрофильные растворяются в водном пространстве внутри липосом, гидрофобные – в каплях дисперсной фазы наноэмульсии, амфифильные встраиваются в

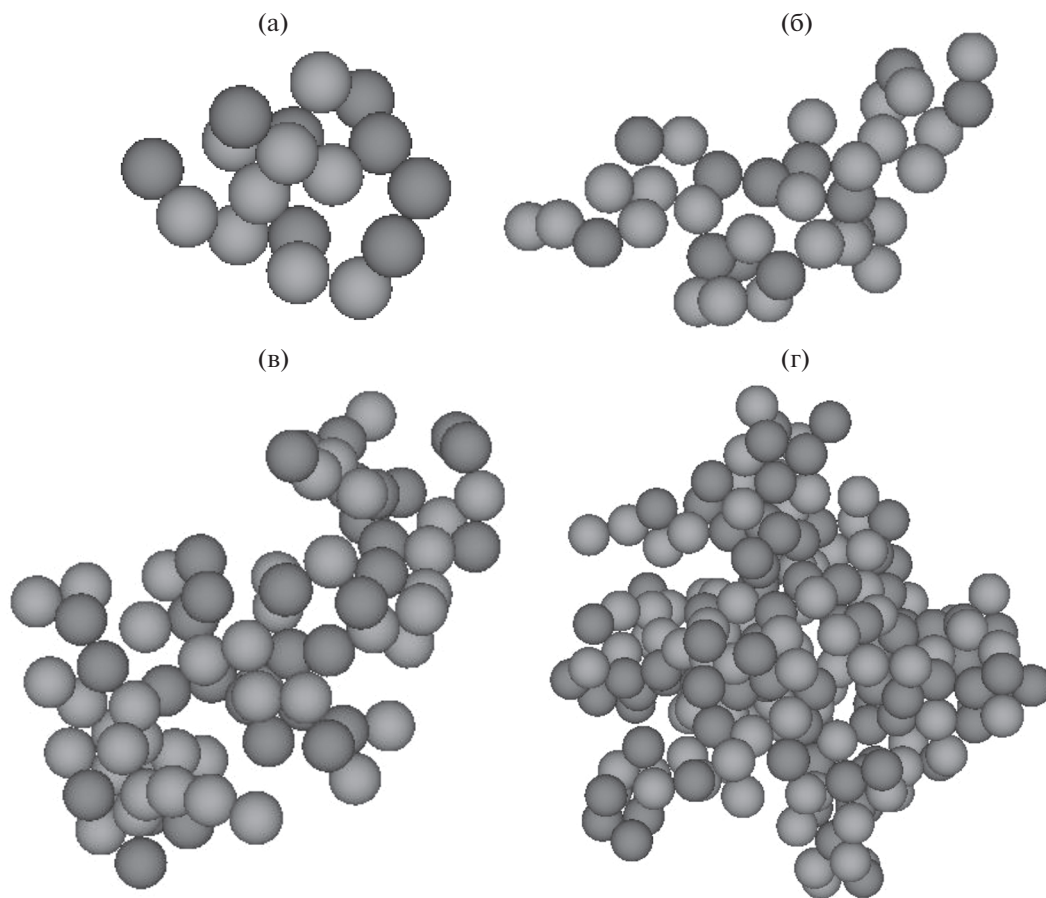


Рис. 7. Скриншоты максимального кластера в наноэмульсии: $t = 5 \times 10^{-4}$ мс, $N_{\max} = 17$ (а), $t = 0.001$ мс, $N_{\max} = 37$ (б), $t = 0.01$ мс, $N_{\max} = 78$ (в), $t = 0.1$ мс, $N_{\max} = 205$ (г). Доля дисперсной фазы – 20 об. %, ζ -потенциал – 0 мВ.

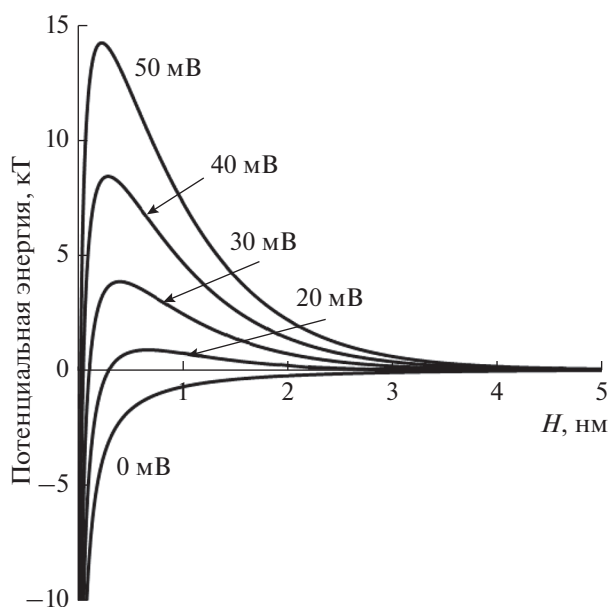


Рис. 8. Потенциальные кривые взаимодействия капель масла с разным ζ -потенциалом. Диаметр капля – 30 нм.

фосфолипидный бислоем и поверхностный слой капля в наноэмульсии. Однако для эффективного использования таких структур необходимо, чтобы наноэмульсия была устойчивой в ограниченном пространстве внутри липосом.

В данной работе было проведено математическое моделирование с использованием динамики Ланжевена поведения наночастиц масла в модельной ячейке, имитирующей внутреннее пространство внутри липосом. Результаты расчетов показали, что при низких величинах ζ -потенциала устойчивыми являются наноэмульсии с долей дисперсной фазы ≤ 10 об. %. При более высокой доле дисперсной фазы 20 об. % происходило образование одно крупного кластера, размеры которого увеличивались с течением времени. Структура такого кластера постоянно изменялась, он кратковременно распадался на отдельные агрегаты, а затем вновь объединялся с присоединением мелких агрегатов и одинарных капель.

Для получения стабильных наноэмульсий с долей дисперсной фазы 20 об. % необходимо, чтобы ζ -потенциал капель дисперсной фазы превышал 40 мВ по абсолютной величине. Такое су-

ществленное увеличение поверхностного заряда капель масла возможно только при их стабилизации ионогенными ПАВ. Однако если рассматривать еЛипосомы, как носители лекарственных соединений, то необходимо учитывать возможно более высокую токсичность таких соединений.

При этом расчеты показали, что устойчивость наноэмульсий как с низким ζ -потенциалом капель, так и с высоким обеспечивается в большой степени интенсивным броуновским движением нанокапель во внутреннем пространстве еЛипосом. Поэтому для получения еЛипосом более рационально использовать наноэмульсии с меньшей долей дисперсной фазы и низким ζ -потенциалом капель дисперсной фазы. Полученные результаты позволяют прогнозировать устойчивость наноэмульсий в ограниченном пространстве, что в дальнейшем позволит эффективно конструировать еЛипосомы разного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vemuri S., Rhodes C.T.* // *Pharmaceutics Acta Helvetica.* 1995. V. 70. P. 95.
2. *Liposomes. A Practical Approach* / Ed. Torchilin V., Weissig V.: Oxford University Press, 2003.
3. *Kauscher U., Holme M.N., Björnalm M., Stevens M.M.* // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2019. V. 138. P. 259.
4. *Antonioni A.I., Giofrè S., Seneci P., Passarella D., Pellegrino S.* // *Drug Discovery Today.* 2021. V. 26 (8). P. 1794.
5. *Liposomes. Methods and Protocols, Vol. 1: Pharmaceutical Nanocarriers* / Ed. Weissig V.: Humana Press, 2010.
6. *Koroleva M.Yu., Yurtov E.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2012. V. 81. P. 21.
7. *Wilson R.J., Li Y., Yang G., Zhao C.-X.* // *Particuology.* 2022. V. 64. P. 85.
8. *Al-Jamal W.T., Kostarelos K.* // *Int. J. Pharm.* 2007. V. 331. P. 182.
9. *Carmona-Ribeiro A.M.* // *Current Med. Chem.* 2003. V. 10. P. 2425.
10. *Luna A.C.L., Saraiva G.K.V., Filho O.M.R., Chierice G.O., Neto S.C., Cuccovia I.M., Maria D.* // *Int. J. Nanomedicine.* 2016. V. 11. P. 1577.
11. *Rucins M., Dimitrijevs P., Pajuste K., Petrichenko O., Jackevica L., Gulbe A., Kibilda S., Smits K., Plotniece M., Tirzite D., Pajuste K., Sobolev A., Liepins J., Domracheva I., Plotniece A.* // *Pharmaceutics.* 2019. V. 11. P. 115.
12. *Cindric M., Cipak A., Serly J., Plotniece A., Jaganjac M., Mrakovcic L., Lovakovic T., Dedic A., Soldo I., Duburs G., Zarkovic N., Molnar J.* // *Anticancer Research.* 2010. V. 30. P. 4063.
13. *Rucins M., Smits R., Sipola A., Vigante B., Domracheva I., Turovska B., Muhamadejev R., Pajuste K., Plotniece M., Sobolev A., Duburs G., Plotniece A.* // *Oxidative Med. Cell. Longevity.* 2020. 8413713.
14. *Paleos C.M., Tsiourvas D., Sideratou Z., Pantos A.* // *J. Controlled Release.* 2013. V. 170. P. 141.
15. *Gautam L., Shrivastava P., Yadav B., Jain A., Sharma R., Vyas S., Vyas S.P.* // *Drug Discovery Today.* 2021. In Press, Corrected Proof. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2021.12.007>
16. *Kisak E.T., Coldren B., Evans C.A., Boyer C., Zasadzinski J.A.* // *Curr. Med. Chem.* 2004. V. 11. P. 199.
17. *Gaur D., Dubey N.C., Tripathi B.P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 299. 102566.
18. *Movassaghian S., Moghimi H.R., Shirazi F.H., Koshkar-yevev A., Trivedi M.S., Torchilin V.P.* // *Int. J. Pharmaceutics.* 2013. V. 441. P. 82.
19. *Wang M., Li J., Li X., Mu H., Zhang X., Shi Y., Chu Y., Wang A., Wu Z., Sun K.* // *J. Controlled Release.* 2016. V. 232. P. 161.
20. *Lattin J.R., Belnap D.M., Pitt W.G.* // *Colloids Surf. B.* 2012. V. 89. P. 93.
21. *Javadi M., Pitt W.G., Belnap D.M., Tsosie N.H., Hartley J.M.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. P. 14720.
22. *Lin C.-Y., Javadi M., Belnap D.M., Barrow J.R., Pitt W.G.* // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine.* 2014. V. 10. P. 67.
23. *Javadi M., Pitt W.G., Tracy C.M., Barrow J.R., Willardson B.M., Hartley J.M., Tsosie N.H.* // *J. Controlled Release.* 2013. V. 167. P. 92.
24. *Lattin J.R., Pitt W.G., Belnap D.M., Hussein G.A.* // *Ultrasound in Med. & Biol.* 2012. V. 38 (12). P. 2163.
25. *Lattin J.R., Pitt W.G.* // *J. Pharm. Sci.* 2015. V. 104(4). P. 1.
26. *Ghai D., Sinha V.R.* // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine.* 2012. V. 8 (5). P. 618.
27. *Alanazi F.K., Haq N., Radwan A.A., Alsarra I.A., Sha-keel F.* // *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 2014. V. 24. P. 459.
28. *Primo F.L., Michieletto L., Rodrigues M.A.M., Macaroff P.P., Morais P.C., Lacav Z.G.M., Bentley M.V.L.B., Tedesco A.C.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. V. 311. P. 354.
29. *Kheawfu K., Pikulkaew S., Rades T., Müllertz A., Okonogi S.* // *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 2018. V. 46. P. 330.
30. *Ivanova Ya.O., Kostromicheva M.M., Ofitserov E.N., Koroleva M.Yu.* // *Colloid. J.* 2022. V. 84 (1). P. 34.
31. *Koroleva M.Yu., Yurtov E.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90 (3). P. 293.
32. *Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 10369.
33. *Longmire M., Choyke P.L., Kobayashi H.* // *Nanomedicine.* 2008. V. 3. P. 703.
34. *Skeel R.D., Izaguirre J.A.* // *Mol. Phys.* 2002. V. 100. P. 3885.
35. *Koroleva M., Yurtov E.* // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 601. 125001.
36. *Koroleva M.Yu., Tokarev A.M., Yurtov E.V.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 518.
37. *Israelachvili J.* *Intermolecular and Surface Forces.* 3rd ed. Elsevier, Academic press, 2011.

УДК 539.199,544.723.2

СТАТИСТИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛЮСНУТОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОСФЕРОИДА

© 2022 г. Н. Ю. Кручинин¹, *, М. Г. Кучеренко¹

¹Центр лазерной и информационной биофизики
Оренбургского государственного университета,
пр. Победы 13, Оренбург, 460018 Россия

*e-mail: kruchinin_56@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.

После доработки 06.03.2022 г.

Принята к публикации 07.03.2022 г.

Рассмотрена проблема формирования макромолекулярного опушечного слоя адсорбированной цепи полиамфолита на поверхности металлического сжатого наносфероида, несущего избыточный электрический заряд или поляризованного внешним однородным полем. Предложена математическая модель такой системы, учитывающая энтропийный эффект образования конформаций адсорбированной гауссовой цепи на криволинейной поверхности и взаимодействие диполей ее сегментов с полем заряженного или поляризованного проводящего наносфероида. Методом молекулярной динамики были исследованы электрически индуцированные конформационные изменения полиамфолитных полипептидов с различным расстоянием между разноименно заряженными звеньями в макроцепи, адсорбированной на поверхности заряженного или поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероида. Были рассчитаны распределения средней линейной плотности вдоль оси вращения, а также радиальные распределения средней плотности в экваториальной области наносфероида. На поверхности заряженного сплюснутого металлического наносфероида при увеличении расстояния между заряженными звеньями в макроцепи происходила преимущественная ориентация петель макроцепи в направлении оси вращения наносфероида. На поверхности сплюснутого наносфероида, поляризованного вдоль оси вращения во внешнем электрическом поле, происходило набухание макромолекулярной опушки как в приполярных областях наносфероида, так и в его экваториальной области, которое было обусловлено образованием макромолекулярных петель двух видов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, сплюснутый металлический наносфероид, полиамфолитные полипептиды, конформационные изменения.

DOI: 10.31857/S0023291222020070

1. ВВЕДЕНИЕ

Плазмонные наночастицы, в том числе с адсорбированными на их поверхности полимерными молекулами, широко используются в сенсорах на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния и поверхностного плазменного резонанса, в качестве нанозондов в биомедицине, а также при создании различных элементов устройств наноэлектроники [1–6]. При этом большой интерес вызывает использование сфероидальных плазмонных наночастиц [7–12], при изменении анизотропии которых возможно получать наносистемы с различными плазмонными характеристиками.

Как было показано в работах [13–23], на поверхности заряженных и поляризованных металлических нанообъектов различной формы наблюдаются значительные конформационные изменения адсорбированных полиэлектролитов. При этом на поверхности вытянутого заряженного или поляризованного золотого наносфероида [22–23] конформационные структуры адсорбированных макромолекул значительно отличались от случаев адсорбции макроцепей на поверхности металлических нанообъектов сферической и цилиндрической формы [13–21]. При использовании заряженных или поляризованных металлических наночастиц в форме сплюснутых сфероидов

дов распределение зарядов на их поверхности будет сильно отличаться от рассмотренных случаев нанообъектов как сферической и цилиндрической, так и вытянутой сфероидальной формы. Поэтому конформации адсорбированных на поверхности сплюснутого наносфероида полиамфолитов также будут сильно отличаться.

На поверхности заряженного с полным зарядом Q сплюснутого металлического сфероида распределение поверхностной плотности зарядов σ_Q описывается аналогичной формулой, что и для вытянутого наносфероида [24]:

$$\sigma_Q = \frac{Q}{4\pi a^2 c \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4}\right)}}, \quad (1)$$

где a — длина больших полуосей, а c — длина малой полуоси, направленной вдоль оси z , которая совпадает с осью вращения сфероида. Но в отличие от заряженного вытянутого сфероида, где наиболее высокая поверхностная плотность заряда была сосредоточена на концах оси вращения, на поверхности заряженного сплюснутого сфероида максимальная плотность заряда находится в экваториальной области. При этом поверхностная плотность в экваториальной области во столько же раз больше поверхностной плотности на полюсах сплюснутого заряженного металлического сфероида, во сколько его длина большой полуоси больше длины малой полуоси.

Если поместить сплюснутый металлический сфероид во внешнее однородное электрическое поле, которое направлено вдоль его оси вращения, то на его поверхности будут индуцироваться заряды, поверхностная плотность которых σ_p будет распределена по формуле [24]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{\max} z}{c^2 \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4}\right)}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{\max} = \frac{p_z}{V}$ — значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида, p_z — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида. В отличие от поляризованного вдоль оси вращения вытянутого сфероида, у которого поверхностная плотность заряда медленно изменялась от экватора в сторону полюсов, достигая пиковых значений на концах большой оси около полюсов, на поверхности сплюснутого сфероида при смещении от его центра вдоль оси вращения поверхностная плотность заряда меняется резко, достигая значений близких к максимальным на небольшом расстоянии от нейтрального экватора.

Таким образом, целью данной работы является исследование электрически индуцированных изменений конформационной структуры полиамфолитных полипептидов на поверхности как заряженного, так и поляризованного вдоль оси вращения во внешнем электрическом поле сплюснутого металлического наносфероида.

2. ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО ОПУШЕЧНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СЖАТОГО НАНОСФЕРОИДА. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

2.1. Заряженный или поляризованный во внешнем поле сфероид с адсорбированной цепью полиамфолита. Учет энтропийного эффекта и взаимодействия диполей сегментов гауссовой макроцепи с полем заряженного или поляризованного наносфероида

Для описания поля заряженных или поляризованных осесимметричных эллипсоидальных тел (эллипсоидов вращения, для которых полуоси $a = b \neq c$) часто используют связанные с эллипсоидальными сфероидальными координатами $\xi_1 = (r_1 + r_2)^2/4 - a^2$, $\eta_1 = (r_1 - r_2)^2/4 - a^2$, φ , [24] где r_1, r_2 — минимальное и максимальное расстояния до окружности радиуса $d/2$, проходящей через фокусы, а d — расстояние между этими фокусами, a — длина большой оси сплюснутого эллипсоида вращения. Для сплюснутого эллипсоида вращения $a = b > c$. Эксцентриситет такого сфероида $e = \sqrt{a^2/c^2 - 1}$. Связанные с координатами ξ_1, η_1 безразмерные сплюснутые сфероидальные координаты (БССК) ξ, η заданы соотношениями $\xi = (r_1 + r_2)/d$, $\eta = (r_1 - r_2)/d$ [25]. Тогда областями определения БССК будут $\xi \in [1, \infty), \eta \in [-1, 1], \varphi \in [0, 2\pi)$. Угол φ — полярный, в плоскости, перпендикулярной оси сфероида. В аксиально симметричном случае характеристики поля от этого угла не зависят. Связь между сфероидальными координатами двух типов определяется соотношениями $\xi_1 = \xi^2 d^2/4 - a^2$, $\eta_1 = \eta^2 d^2/4 - a^2$. Для точек поверхности сфероида, т.е. при $\xi = 2a/d$ получаем $\xi_1 = 0$.

Точное решение задачи уравнения Лапласа для потенциала квазистационарного поля в случае сфероидов выражается через элементарные функции [24]. Незаряженный сфероид, помещенный в электрическое поле, поляризуется, сам становясь источником дополнительного поля во внешней области. В общем случае переменного поля $E_0(i\omega t)$, рассмотренного в [23], величина такой поляризации определяется диэлектрической проницаемостью металла на частоте ω изменения

поля. В статическом случае при $\omega = 0$ напряженность $\mathbf{E}_0 = \text{const}$.

Будем рассматривать в качестве модели макромолекулярной цепи полиамфолита, адсорбированного на поверхности наночастицы, идеальную гауссову цепь, т.е. полимерную молекулу без учета объемных взаимодействий пространственно удаленных звеньев друг с другом. В то же время дистанционное взаимодействие сегментов цепи с заряженной, либо поляризованной наночастицы будет приниматься во внимание и проявится в формировании больцмановского статистического фактора, определяющего характер распределения электродипольных звеньев в поле сфероида. Соседствующие звенья цепи определяют ее первичную структуру, а также связанную с ней специфику возникающих конформаций и связанной с ними энтропии [26]. В общем случае конфигурационная функция $\psi(\mathbf{r})$ идеальной гауссовой макроцепи удовлетворяет уравнению шредингеровского типа [27]

$$\frac{a_c^2 k_B T}{6} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = [V(\mathbf{r}) - \varepsilon] \psi(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где a_c – размер звена цепи, $k_B T$ – произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру (энергия теплового кванта). В отсутствие потенциала $V(\mathbf{r})$ уравнение (3) принимает вид уравнения на собственные значения ε оператора свободной диффузии, или уравнения Гельмгольца, записанного в некоторых криволинейных координатах для области вне наночастицы. В работах [28, 29] было предложено использовать потенциал $V(\mathbf{r})$ поля поверхности сферической наночастицы в виде δ -функциональной ямы, моделирующей ван-дер-ваальсово притяжение звеньев макромолекулы к поверхности наночастицы на сфере радиуса r_0 , вместе с барьером в виде отталкивающей твердой стенки при $r = R$:

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha \delta(r - r_0), & r > R \\ \infty, & r = R. \end{cases} \quad (4)$$

Уравнение (3) при $V = 0$ в сплюснутых сфероидальных координатах принимает вид [25, 30]

$$\begin{aligned} \nabla^2 \psi(\xi, \eta) + \frac{6d^2 \varepsilon}{4a_c^2 k T} \psi(\xi, \eta) = \\ = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 + 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] + \\ + \frac{\xi^2 + \eta^2}{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \\ + \kappa^2 (\xi^2 + \eta^2) \psi(\xi, \eta, \phi) = 0, \quad \left(\kappa = i \frac{d}{a_c} \sqrt{\frac{3|\varepsilon|}{2kT}} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Решение (5) может быть представлено в виде произведения

$$\psi(\xi, \eta, \phi) = F(\kappa, \xi) S(\kappa, \eta) \exp(\pm i m \phi),$$

радиальных $F(\kappa, \xi)$ и угловых $S(\kappa, \eta)$ сплюснутых сфероидальных функций [25, 30], где m – целые числа, аналогично тому, как это было сделано в работе [22] для случая вытянутого сфероида. После разделения переменных для сплюснутого сфероида получаем

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 + 1) \frac{d}{d\xi} F_{ml}(\kappa, \xi) \right] - \\ - \left[\lambda_{ml} - \kappa^2 (\xi^2 + 1) - \frac{m^2}{(\xi^2 + 1)} \right] F_{ml}(\kappa, \xi) = 0, \\ \frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{d}{d\eta} S_{ml}(\kappa, \eta) \right] + \\ + \left[\lambda_{ml} - \kappa^2 (1 - \eta^2) - \frac{m^2}{(1 - \eta^2)} \right] S_{ml}(\kappa, \eta) = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Добавляя в (5) адсорбирующий потенциал V в виде дельта-функциональной ямы и решая полученное уравнение, можно получить распределение $n(\xi, \eta) = \psi^2(\xi, \eta)$ плотности звеньев макроцепи, часть которых будет захвачена потенциальной ямой (4), что приводит к определенной конформации адсорбированного на поверхности наночастицы полимера. В отсутствие полей и зарядов конформации цепи будут определять только характеристиками дельта-функциональной ямы и формой поверхности наночастицы. Однако, такой подход, именно в силу его строгости, связан с получением сложных функциональных рядов для радиальных $F_{ml}(\kappa, \xi)$ и угловых $S_{ml}(\kappa, \eta)$ сплюснутых сфероидальных функций. Это приводит к очень громоздкой структуре получаемой математической модели как, например, в [22].

В целях получения более простой и удобной для использования модели в данной работе используем другой, приближенный метод. Не апеллируя к уравнениям (5)–(6), записанным в БССК, можем приближенно представить сжатый сфероид как аппроксимацию сплюснутого сфероида двумя соединенными сферическими сегментами с радиусами оснований равными a и высотами c . Угол θ_0 “обзора” половины сферического сегмента равен $\theta_0 = \arcsin(a/R) = \arcsin[2ac/(a^2 + c^2)]$, или $\theta_0 \approx a/R = 2ac/(a^2 + c^2)$, если приближенно заменить дугу хордой. Полный угловой размер сферического сегмента $2\theta_0 = 2 \arcsin(a/R) = 2 \arcsin[2ac/(a^2 + c^2)]$.

Сферически-симметричное решение уравнения (3) Гросберга–Хохлова [27] для сферической наночастицы и дельта-функционального потенциала притяжения с отталкивающей стен-

кой $V_1(r) = V_\infty(R) - \alpha\delta(r - r_0)$ имеет вид [28–29] ($A = \text{const}$)

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \frac{\exp(-qr)[\exp(2qr) - \exp(2qR)]}{2qr}, \\ R < r < r_0 \\ \psi_{II}(r) = A \frac{\exp(-qr)[\exp(2qr_0) - \exp(2qR)]}{2qr}, \\ r_0 < r < \infty \end{cases} \quad (7)$$

где параметр q является корнем уравнения

$$q = \frac{3\alpha}{a^2 k_B T} [1 - \exp(2q(R - r_0))]. \quad (8)$$

Сферически-симметричные функции (7) могут быть представлены через функции Бесселя $I_{1/2}(qr)$ и $K_{1/2}(qr)$, в эквивалентной (7) форме

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \frac{I_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} + B \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, & R < r < r_0 \\ \psi_{II}(r) = C \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, & r_0 < r < \infty \end{cases} \quad (9)$$

которая более удобна для построения теории возмущений в задачах с малыми нарушениями сферической симметрии системы [13]. Учитывая, что

$I_{1/2}(\xi) = \sqrt{\frac{2}{\pi\xi}} \text{sh}\xi$, $K_{1/2}(\xi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\xi}} \exp(-\xi)$ легко приходим от (9) к (7), с параметром q , определяемым уравнением (8).

Соотношения между константами A , B и C находим из условий сшивки решений (9) в точке r_0

$$B = -A \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)}, \quad C = A \left[\frac{I_{1/2}(qr_0)}{K_{1/2}(qr_0)} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \right]. \quad (10)$$

Тогда (9) принимают вид [13]

$$\begin{cases} \psi_I(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}} \right], \\ R < r < r_0 \\ \psi_{II}(r) = A \left[\frac{I_{1/2}(qr_0)}{K_{1/2}(qr_0)} - \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)} \right] \frac{K_{1/2}(qr)}{\sqrt{r}}, \\ r_0 < r < \infty \end{cases} \quad (11)$$

Общее трансцендентное уравнение для собственных значений q совпадает с (8)

$$\frac{a^2 k_B T}{6\alpha r_0} = I_{1/2}(qr_0) K_{1/2}(qr_0) - K_{1/2}^2(qr_0) \frac{I_{1/2}(qR)}{K_{1/2}(qR)}. \quad (12)$$

Уравнения (8) и (12) для корня q обеспечивают такую его зависимость от радиуса R сферической наночастицы, что с уменьшением R величина q растет, а вместе с ее ростом уменьшается ширина

распределения плотности $n(r) = \psi^2(r)$ звеньев макроцепи на радиусе r_0 локализации ямы [18]. Таким образом, в случае малых наночастиц получаем более узкое радиальное распределение незаряженных звеньев адсорбированной цепи.

Зависимость от меридианального угла появляется лишь для обозначения границы сферического сегмента. Конечно, решение (7)–(11) не дает правильного поведения плотности звеньев на этой границе. Радиус максимальной кривизны эллипса в точке фокуса $r_m = a - d/2$. Эта величина определяет ширину экваториального пояса, в котором имеют место отклонения кривизны участка поверхности сфероида от его истинного значения.

В этой области размером $s \sim r_m = a \left(1 - \sqrt{1 - c^2/a^2}\right)$ пользоваться выражениями для радиального распределения (7) или (11) уже нельзя. Но при достаточном удалении от нее функции $\psi_I(r)$ и $\psi_{II}(r)$ способны передать все особенности геометрии сфероида через радиус $R = (a^2 + c^2)/(2c)$. Полный угловой размер $2\theta_0$ сферического сегмента при наблюдении из центра сферы радиуса R равен $2\theta_0 = 2 \arcsin(a/R) = 2 \arcsin[2ac/(a^2 + c^2)]$. Для определения угла “обзора” сегмента без обращения к функции $\arcsin(a/R)$ можно воспользоваться приближенной формулой Гюйгенса для связи длины дуги сегмента окружности с ее хордой

$$L = 2a \left[(4/3) \sqrt{1 + c^2/a^2} - 1/3 \right]. \quad (13)$$

Выражению (13) можем придать форму, включающую в нее эксцентриситет e сфероида

$$L = 2a \left[\frac{4}{3} \sqrt{\frac{e^2 + 2}{e^2 + 1}} - \frac{1}{3} \right].$$

В случае большого эксцентриситета, т.е. при $a \gg c$ можем записать

$$L \approx 2a \left[1 + (2/3)c^2/a^2 \right]. \quad (14)$$

Исходя из (13) угловой размер сферического сегмента в приближении Гюйгенса

$$\begin{aligned} 2\theta_0 &= L/R = \\ &= 4ac \left[(4/3) \sqrt{1 + c^2/a^2} - 1/3 \right] / (a^2 + c^2). \end{aligned} \quad (15)$$

Пренебрегая в (15) малым слагаемым с множителем c^2/a^2 в подкоренном выражении приходим к ранее приведенной формуле для угла обзора $2\theta_0 = 2a/R = 4ac/(a^2 + c^2)$.

2.2. Поле заряженного или поляризованного наносфероида

Потенциал электростатического поля вне сплюснутого сфероида ($a = b > c$) с зарядом Q

можно определить, не прибегая к аппроксимации его формы частями сферического сегмента [24]

$$\varphi_Q(\xi_1) = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - c^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{\xi_1 + c^2}} \quad (16)$$

Т.е. данное выражение для поля справедливо для всех точек пространства, включая и область с малым радиусом кривизны. Для сравнения с потенциалом поля вытянутого сфероида [24]

$$\varphi_Q^{\text{prol}}(\xi_1') = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - c^2}} \ln \frac{\sqrt{\xi_1' + a^2} + \sqrt{a^2 - b^2}}{\sqrt{\xi_1' + a^2} - \sqrt{a^2 - b^2}}, \quad (15)$$

$$\xi_1' = \xi^2 d^2 / 4 - a^2, \quad e = \sqrt{1 - b^2/a^2}, \quad d = 2ae.$$

Потенциал поля заряженного сплюснутого сфероида в БССК

$$\varphi_Q(\xi) = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - c^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4(a^2 - c^2)}{\xi^2 d^2 - 4(a^2 - c^2)}}, \quad (16')$$

или, поскольку $d^2 = 4(a^2 - c^2)$

$$\varphi_Q(\xi) = \frac{2Q}{d} \operatorname{arctg} [(\xi^2 - 1)^{-1/2}]. \quad (16'')$$

Потенциал поля вне незаряженного ($Q = 0$) проводящего сплюснутого эллипсоида вращения во внешнем однородном поле E_0 параллельном оси z [24]

$$\varphi(\xi_1, \eta_1) = -E_0 z \left[1 - \frac{\sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi_1}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi_1}}}{\sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}} \right]. \quad (18)$$

Потенциал $\varphi(\xi, \eta)$ поля вне поляризованного сплюснутого наносфероида в БССК

$$\varphi(\xi, \eta) = -E_0 z \left[1 - \frac{\sqrt{\frac{4(a^2 - c^2)}{\xi^2 d^2 - 4(a^2 - c^2)}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{4(a^2 - c^2)}{\xi^2 d^2 - 4(a^2 - c^2)}}}{\sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}} \right]. \quad (19)$$

или

$$\varphi(\xi, \eta) = -E_0 z \times \left[1 - \frac{(\xi^2 - 1)^{-1/2} - \operatorname{arctg} [(\xi^2 - 1)^{-1/2}]}{e - \operatorname{arctge}} \right], \quad (19')$$

$$e = \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}.$$

Поскольку связь БССК со сферическими координатами определяется формулами [25] $r = (\xi^2 - \eta^2 + 1)^{1/2} d/2$, $\cos \theta = \xi \eta (\xi^2 - \eta^2 + 1)^{-1/2}$, можем записать, что $r \cos \theta = \xi \eta d/2$, откуда следует $\eta^2 = 4r^2 \cos^2 \theta / (\xi^2 d^2)$. Тогда для координаты $\xi = 2a/d$ получаем следующее биквадратное уравнение

$$(\xi^2)^2 - \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right) \xi^2 - \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{d^2} = 0,$$

положительный квадрат корня которого

$$\xi^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right)^2 + \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{d^2}} = 0, \quad (20)$$

вместе с выражением для квадрата второй переменной η БССК

$$\eta^2 = \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{\xi^2 d^2} = \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{d^2} \times \left[\frac{1}{2} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{4r^2}{d^2} - 1 \right)^2 + \frac{4r^2 \cos^2 \theta}{d^2}} \right]^{-1}, \quad (21)$$

определяют зависимости потенциалов $\varphi_Q(\xi)$ и $\varphi(\xi, \eta)$ от сферических координат r, θ . Заметим, что потенциал $\varphi_Q(\xi)$ поля заряженного сфероида, определенный выражениями (16') или (16''), не зависит от второй переменной η БССК. Потенциал $\varphi(\xi, \eta)$ зависит от переменной η формально через декартову координату z . Однако при переходе к сферическим координатам r, θ можем сразу записать $z = r \cos \theta$, минуя сложную зависимость (21). Тогда для потенциала $\varphi(r, \theta)$ поляризованного сфероида в окончательном виде получаем

$$\varphi(r, \theta) = -E_0 r \times \left[1 - \frac{(\xi^2 - 1)^{-1/2} - \operatorname{arctg} [(\xi^2 - 1)^{-1/2}]}{e - \operatorname{arctge}} \right], \quad (22)$$

$$e = \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1},$$

с $\xi^2 = \xi^2(r, \theta)$, определенной формулой (20).

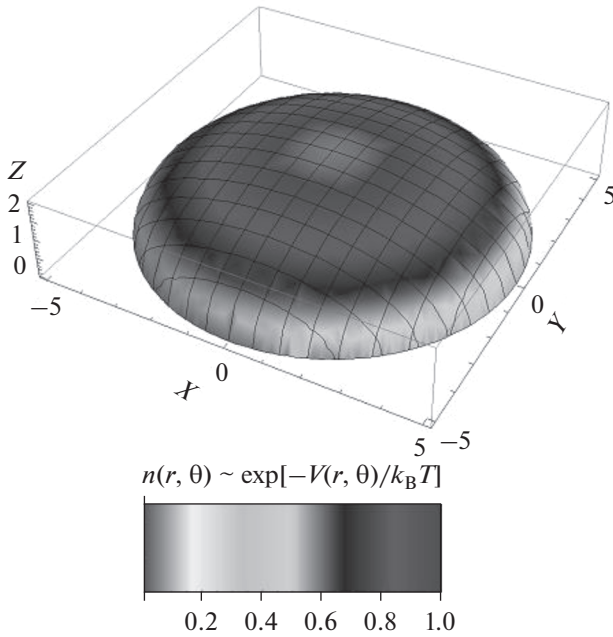


Рис. 1. Радиально-угловое распределение плотности $n(r, \theta)$ звеньев гауссовой цепи полиамфолита в опушечном слое на сфероидальной поверхности, охватывающей граничную поверхность незаряженного поляризованного сплюснутого наносфероида ($a = b > c$). Величина $n(r, \theta)$ плотности звеньев цепи представлена градациями серого различного затемнения в соответствии с логарифмической шкалой, полученной на основе цветной диаграммы (серый различной затемненности отвечает определенному цвету окрашенной логарифмической шкалы). Участки различной затемненности на сфероидальной поверхности отображают величину больцмановского фактора $n(r, \theta) \sim \exp[-V(r, \theta)/k_B T]$ в различных областях опушечного макромолекулярного слоя. Показана верхняя половина сфероида. Горизонтальные оси x, y расположены в экваториальной плоскости сфероида. Вектор напряженности \mathbf{E}_0 внешнего электростатического поля направлен вдоль вертикальной оси z .

В качестве примера проявления полевого влияния (22) на рис. 1 градациями серого представлено распределение плотности звеньев гауссовой цепи полиамфолита с учетом лишь больцмановского фактора $n(r, \theta) \sim \exp[-V(r, \theta)/k_B T]$, в опушечном слое на сфероидальной поверхности, охватывающей поверхность адсорбирующей цепи наносфероида. Показана верхняя половина незаряженного поляризованного сплюснутого наносфероида. Энтропийный фактор $\psi^2(r)$, подробно рассмотренный в [29], здесь в учет не принимался.

Потенциальная энергия взаимодействия сегмента (единичного звена или группы звеньев) полиамфолита с координатами r, θ и характерным электрическим дипольным моментом \mathbf{p} может быть записана в виде $V_Q(r, \theta) = -\mathbf{p}\nabla\varphi(r, \theta)$ или

$V(r, \theta) = -\mathbf{p}\nabla\varphi(r, \theta)$, в зависимости от того с каким сфероидом, заряженным или поляризованным, взаимодействует полиамфолитная цепь. Окончательно радиально-угловое распределение плотности $n(r, \theta)$ звеньев макроцепи, адсорбированной сплюснутым заряженным или поляризованным наносфероидом принимает следующий вид

$$n_{(Q)}(r, \theta) = \begin{cases} \psi_I^2(r), R < r < r_0 \\ \psi_{II}^2(r), r_0 < r < \infty \end{cases} \exp\left[-\frac{V_{(Q)}(r, \theta)}{k_B T}\right]. \quad (23)$$

3. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности сплюснутого золотого наносфероида было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [31].

Модель сплюснутого золотого наносфероида была получена путем вырезания из кристалла золота эллипсоида вращения с большими полуосями длиной 3 нм и малой полуосью длиной 1.5 нм. Такой способ построения модели наночастицы является упрощенным [32], однако, полученная структура наночастицы является удобной для описания неравномерного распределения зарядов на поверхности заряженного (1) или поляризованного (2) металлического наносфероида во внешнем электрическом поле. Атомы наносфероида в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными. Были рассмотрены четыре в целом нейтральных полиамфолитных полипептида:

1) полипептид P1, состоящий из 402 аминокислотных остатков с 268 звеньями Ala (A) с равномерно распределенными 67 звеньями Asp (D, заряд $-1e$) и 67 звеньями Arg (R, заряд $+1e$) — $(ADA_2RA)_{67}$;

2) полипептид P2, состоящий из 400 аминокислотных остатков с 320 звеньями Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp и 40 звеньями Arg — $(A_2DA_4RA_2)_{40}$;

3) полипептид P3, состоящий из 400 аминокислотных остатков с 320 звеньями Ala с равномерно распределенными 20 парами звеньев Asp и 20 парами звеньев Arg — $(A_4R_2A_8D_2A_4)_{20}$;

4) полипептид P4, состоящий из 412 аминокислотных остатков с 368 звеньями Ala с равномерно распределенными 11 парами звеньев Asp и 11 парами звеньев Arg — $A_8(A_8D_2A_{16}R_2A_8)_{11}A_8$.

МД-моделирование производилось при постоянной температуре (термостат Берендсена) при 900 К с последующим снижением до 300 К. Длина временной траектории достигала 15 нс. Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [33, 34]. Нековалентные взаи-

модействия с золотым сплюснутым наносфероидом описывались потенциалом Леннард-Джонса, параметризованным в работе [35]: глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной -5.29 ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Потенциал Ван-дер-Ваальса обрезался на расстоянии 1.2 нм с помощью функции сглаживания между 1.0 и 1.2 нм. Электростатические взаимодействия рассчитывались непосредственно на расстоянии 1.2 нм, а на большем расстоянии использовался метод “частица–сетка” Эвальда (PME) [36] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 22 нм, заполненный молекулами воды ТРЗР [37]. Для контроля получения равновесных конформаций осуществлялось наблюдение за изменением среднеквадратичного расстояния между атомами полипептида в различных конформациях (RMSD).

Сначала была проведено МД-моделирование полиамфолитных полипептидов на нейтральной поверхности сплюснутого золотого наносфероида. Полученные конформационные структуры полипептидов были использованы в качестве стартовых при МД-моделировании на поверхности заряженного, а также поляризованного вдоль оси вращения во внешнем однородном электрическом поле сплюснутого наносфероида. Всего были получены по четыре стартовых конформаций для каждого рассмотренного полипептида, при которых он обволакивал сплюснутый наносфероид.

Были рассмотрены положительно заряженные сплюснутые золотые наносфероиды, в которых поверхностная плотность зарядов была распределена по формуле (1), а их полный заряд был равен: $Q_{0.125} \approx 187e$, $Q_{0.25} \approx 373e$ и $Q_{0.5} \approx 745e$. При таких значениях полного заряда сплюснутого наносфероида атомы, которые были расположены на поверхности на его полюсах, имели парциальные заряды $+0.125e$, $+0.25e$ и $+0.5e$ соответственно, а парциальные заряды атомов, расположенных на поверхности на экваторе наносфероида, были в 2 раза больше (1): $+0.25e$, $+0.5e$ и $+1.0e$.

На поверхности поляризованного во внешнем однородном электрическом поле вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероида заряды были распределены согласно формуле (2). Были рассмотрены наносфероиды со значениями индуцированного дипольного момента: $p_{0.25} \approx 7.7$ кД, $p_{0.5} \approx 15.4$ кД и $p_{1.0} \approx 30.8$ кД. При этих значениях дипольного момента сплюснутого наносфероида атомы на поверхности его положительно заряженного полюса имели парциальные заряды: $+0.25e$, $+0.5e$ и $+1e$ соответственно.

По результатам МД-моделирования всех рассмотренных полиамфолитов на поверхности сплюснутого наносфероида на конечном ста-

ционарном участке траектории по всем полученным конформациям рассчитывались распределения средней линейной плотности атомов вдоль оси вращения с шагом 0.2 нм, а также радиальные распределения средней плотности атомов полипептидов в экваториальной области шириной 1 нм.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1. МД-моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности нейтрального и заряженного сплюснутого металлического наносфероида

По результатам МД-моделирования полиамфолитных полипептидов на поверхности нейтрального сплюснутого золотого наносфероида макромолекулы адсорбировались на нем, полностью обволакивая его (рис. 2а и 2б) [38], как и в ранее рассмотренных случаях сферических, цилиндрических и вытянутых сфероидальных золотых наночастиц [13, 15, 17, 21–23].

На рис. 3 изображены распределения средней линейной плотности атомов всех рассмотренных полипептидов вдоль оси вращения на поверхности электронейтрального сплюснутого золотого наносфероида (область отрицательных значений по оси z соответствует атомам полипептида расположенным ниже (рис. 1а) от центра наносфероида). Видно, что распределения по всем атомам полипептида, а также по его заряженным звеньям Arg, имеют характерные пики линейной плотности по обе стороны от начала координат. Данные пики соответствуют адсорбции звеньев макромолекулы в верхней и нижней (рис. 2а) области наносфероида. Появление таких пиков связано с тем, что при в целом равномерном распределении звеньев по поверхности нейтрального сплюснутого наносфероида в расчетный слой линейной плотности вдоль оси вращения в приполярной области попадает больше атомов полипептида в отличие от случая вытянутого нейтрального наносфероида [22], где наоборот наблюдалось снижение линейной плотности в приполярных областях.

На рис. 4а изображены радиальные зависимости средней плотности атомов всех рассмотренных полипептидов в экваториальной области сплюснутого золотого наносфероида. Видно, что радиальные распределения атомов для полиамфолитных полипептидов близких по длине размерен с различным расстоянием между различными заряженными звеньями имеют схожий вид с образованием характерного пика [13, 16, 17, 21] у поверхности и с плавным снижением плотности при удалении от нее.

На поверхности заряженного сплюснутого золотого наносфероида при увеличении его полного заряда постепенно наблюдалось все большее

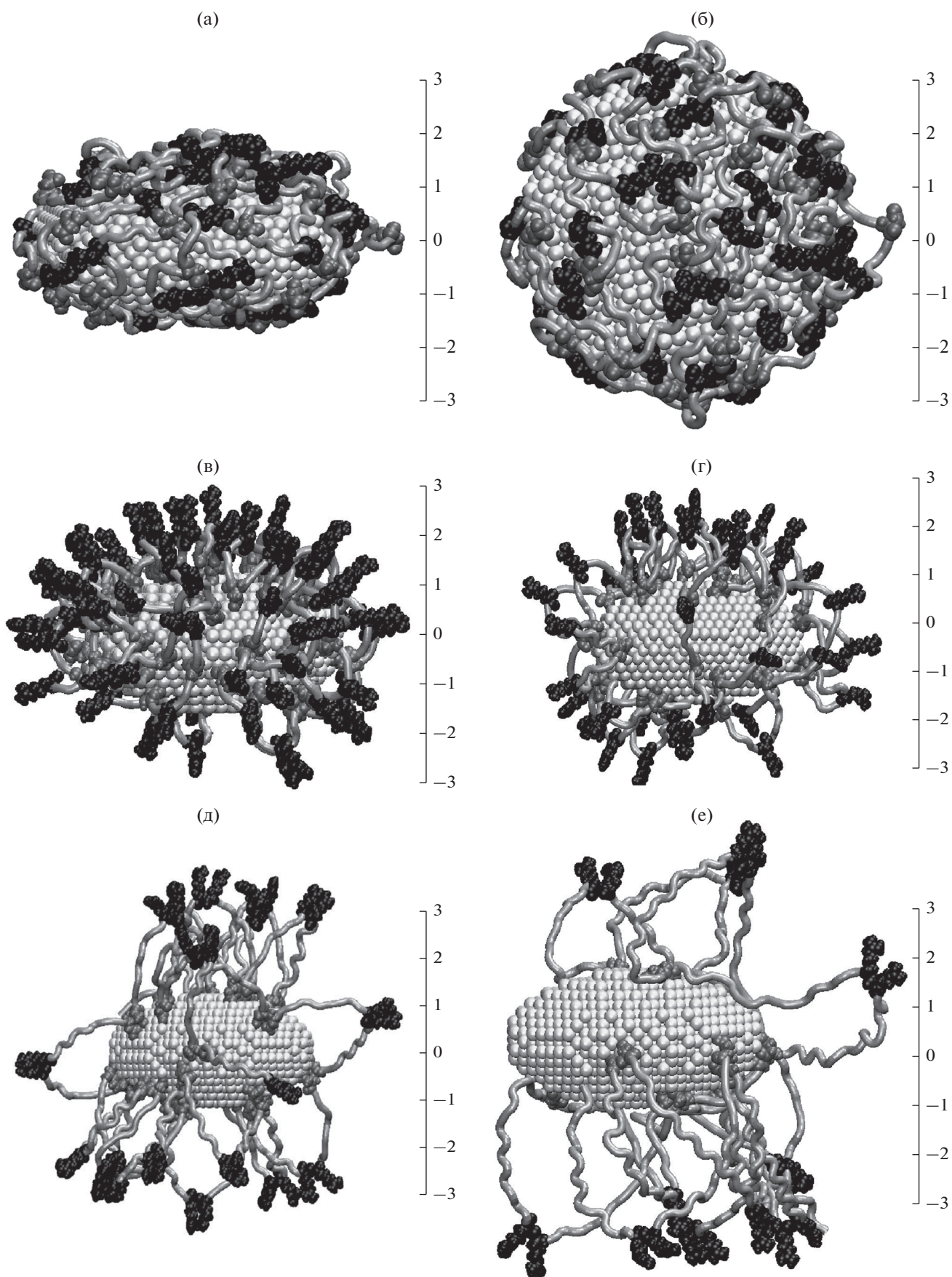


Рис. 2. Полипептид P2 после МД-моделирования на незаряженной поверхности сплюснутого золотого наносфероид (а – вид сбоку, б – вид сверху). Полипептиды P1 (в), P2 (г), P3 (д) и P4 (е) после МД-моделирования на поверхности заряженного с полным зарядом $Q_{0,5}$ сплюснутого золотого наносфероид. На рисунке: светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым – Asp, значения на линейке указаны в нанометрах.

смещение одноименно заряженных с наносфероидом звеньев Arg от поверхности с вытягиваем петель макроцепи. На рис. 2в–2е изображены конформационные структуры всех рассмотренных полипептидов после МД-моделирования на поверхности заряженного с полным зарядом $Q_{0,5}$ сплюснутого золотого наносфероид. Видно, что для полипептидов P1 (рис. 2в) и P2 (рис. 2г) с небольшим числом нейтральных аминокислотных остатков Ala между противоположно заряженными звеньями Arg и Asp наблюдается выбрасывание петель макроцепи вдоль нормали к поверхности по всей поверхности сплюснутого наносфероид как в экваториальной, так приполярных областях. Смещения звеньев в экваториальную область с большей поверхностной плотностью заряда или в приполярные области с более низкой поверхностной плотностью заряда не произошло. При этом непосредственно на поверхности наночастицы находятся звенья Asp, которые имеют заряд противоположный заряду сплюснутого наносфероид.

Другая картина наблюдалась для полипептидов P3 и P4 с наибольшим расстоянием между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи. На рис. 2д и 2е видно, что большая часть из петель макромолекулярной цепи направлены либо вдоль оси вращения, либо отклоняются в ее сторону, при этом в экваториальной области петель, вытянутых в направлении перпендикулярном оси вращения очень мало в отличие от случаев адсорбции полипептидов P1 (рис. 2в) и P2 (рис. 2г). Это связано с тем, что петли полиамфолитного полипептида, которые образуются на поверхности положительно заряженной наночастицы, образованы двумя отрицательно заряженными звеньями Asp, находящимися на поверхности, а также фрагментом полипептида между ними, состоящего из нейтральных звеньев Ala и отталкивающихся от поверхности звеньев Arg. В случае небольшой длины такого фрагмента между звеньями Asp образуется множество петель небольшой длины, которые распределены по всей поверхности (рис. 2в и 2г). В случае, когда этот фрагмент достаточно большой, как у полипептидов P3 (рис. 2д) и P4 (рис. 2е), концы петли (звенья Asp) могут находиться как рядом на поверхности, так и на достаточно большом расстоянии друг от друга, в том числе на противоположных полюсах сплюснутого наносфероид. Как видно из рис. 2д и 2е у большинства петель, один конец которых начинается на экваторе, второй конец находится в приполярной области, а поэтому

лишь некоторые из петель направлены в направлении перпендикулярном к оси вращения наносфероид. Поэтому у полипептидов P3 и P4 макромолекулярная опушка на поверхности сплюснутого заряженного металлического наносфероид получается вытянутой вдоль оси вращения, в отличие от случаев заряженных сферической [14], цилиндрической [17, 21] и вытянутой сфероидальной наночастиц [22].

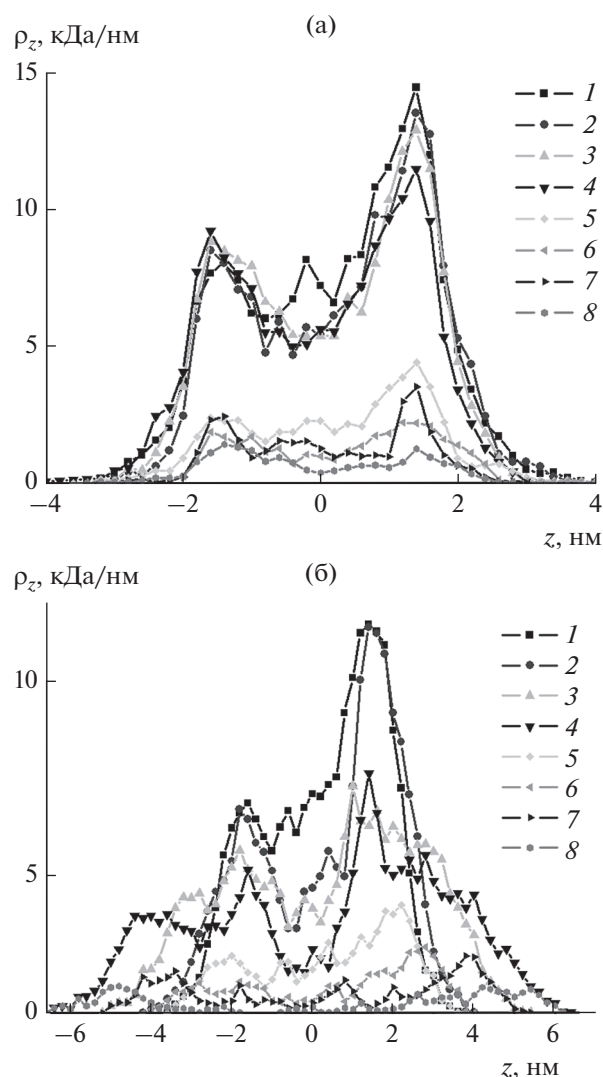


Рис. 3. Распределения средней линейной плотности атомов полипептидов P1 (1, 5), P2 (2, 6), P3 (3, 7) и P4 (4, 8) вдоль направления оси вращения на поверхности нейтрального (а) и заряженного с полным зарядом $Q_{0,5}$ (б) сплюснутого золотого наносфероид по всем атомам полипептида (1–4) и по аминокислотным остаткам Arg (5–8).

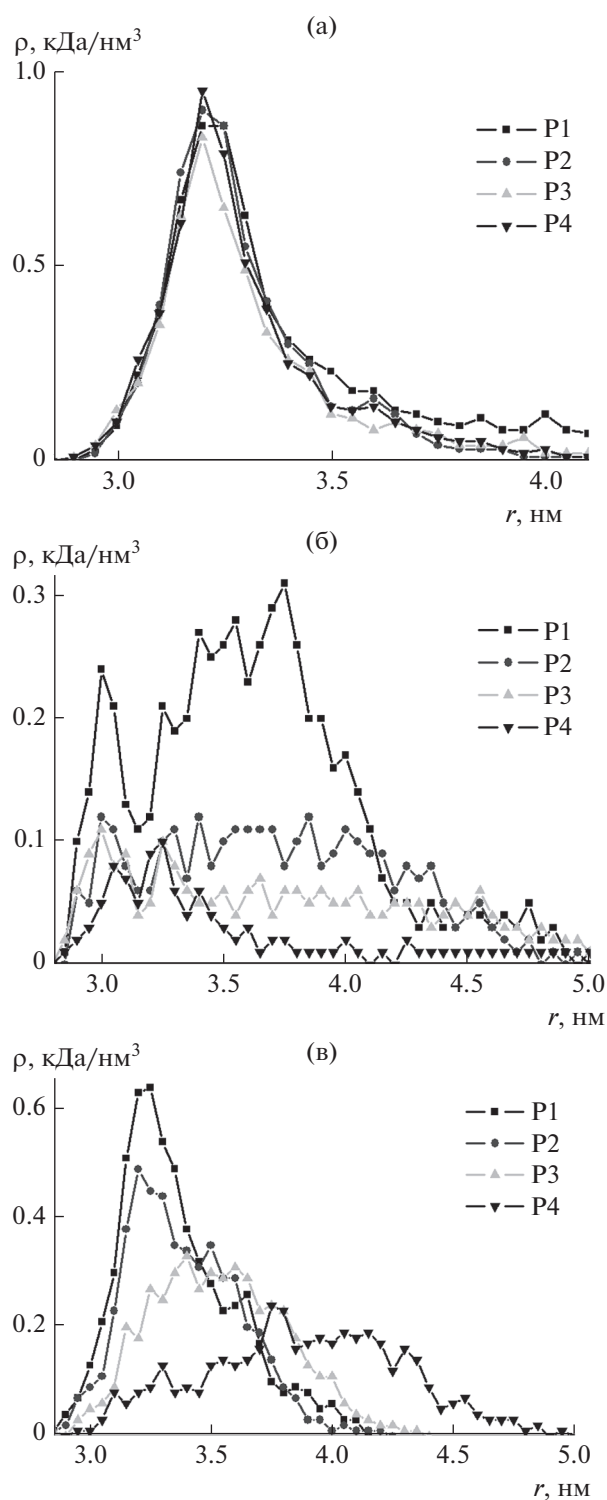


Рис. 4. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептидов P1, P2, P3 и P4 в экваториальной области сплюснутого золотого наносфероиды: а — на нейтральной поверхности, б — на поверхности наносфероиды, заряженного с полным зарядом $Q_{0.5}$, в — на поверхности поляризованного наносфероиды вдоль оси вращения с дипольным моментом $p_{1.0}$.

Это хорошо видно на графиках зависимостей средней линейной плотности атомов полипептидов вдоль оси вращения на поверхности заряженного с полным зарядом $Q_{0.5}$ сплюснутого золотого наносфероиды (рис. 3б). Видно, что профиль распределения средней линейной плотности по всем атомам полипептидов P1 и P2 уширился незначительно по сравнению с нейтральной наночастицей (рис. 3а). При этом для полипептидов P3 и P4 наблюдается значительное вытягивание макромолекулярной опушки вдоль оси вращения и профиль данного распределения был тем шире, чем больше расстояние между разноименно заряженными звеньями в макроцепи. Это уширение обусловлено смещением звеньев Arg (рис. 3б, кривые 5–8) от поверхности и вытягиванием макромолекулярной опушки вдоль оси вращения. Также видно, что по сравнению с нейтральным наносфероидом (рис. 3а, кривая 8) у полипептида P4 в экваториальной области положительно заряженного наносфероиды (рис. 3б, кривая 8) практически не осталось звеньев Arg, что соответствует отклонению петель макроцепи в направлении оси вращения наносфероиды. При этом звенья Asp находятся на поверхности наносфероиды, в том числе в его экваториальной области.

На графиках радиальных зависимостей средней плотности атомов полипептида P2 в экваториальной области сплюснутого золотого наносфероиды (рис. 5а, кривые 5–7) видно, что при увеличении полного заряда наносфероиды происходит разрыхление макромолекулярной опушки, которое связано с выбрасыванием петель макроцепи. Также видно, что уже при полном заряде наносфероиды $Q_{0.125}$ происходит очень сильное снижение значений радиальной плотности атомов полипептида по аминокислотным остаткам Arg (рис. 5б, кривая 5), которые отдалялись тем дальше, чем был выше полный заряд наносфероиды (рис. 5б, кривые 6 и 7). При этом профиль радиального распределения атомов полипептида P2 по звеньям Asp (рис. 5в, кривые 5–7) все сильнее смещался в левую часть графика, что соответствует адсорбции всех аминокислотных остатков Asp на поверхности наносфероиды.

На рис. 4б показано сравнение радиальных зависимостей средней плотности атомов всех рассмотренных полипептидов в экваториальной области заряженного с полным зарядом $Q_{0.5}$ сплюснутого золотого наносфероиды. Видно, что чем больше было расстояние между положительными и отрицательными звеньями в макроцепи, тем профиль радиального распределения плотности становился ниже. Это связано с описанным выше характером отклонения петель полипептидов P3 и P4 в сторону оси вращения наносфероиды, а также с тем, что число адсорбированных звеньев

Asp на поверхности у полипептидов P1 и P2 выше, вследствие их большего количества в макроцепи.

4.2. МД-моделирование полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованного сплюснутого золотого наносфероида

В случае адсорбции полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого наносфероида по мере увеличения его дипольного момента происходило вытягивание макромолекулярной опушки вдоль оси вращения (рис. 6), которое было тем сильнее, чем больше было нейтральных звеньев между противоположно заряженными аминокислотными остатками в макроцепи.

В приполярных областях поляризованного сплюснутого наносфероида, в которых парциальные заряды атомов на поверхности (2) были близкими по величине к зарядам непосредственно на полюсе поляризованного наносфероида, наблюдалось выбрасывание петель полиамфолита (рис. 6) по виду подобных макромолекулярным петлям на поверхности заряженного наносфероида. Данные петли образованы двумя аминокислотными остатками с зарядом противоположным заряду приполярной области и фрагментом полипептида, расположенного между ними из нейтральных звеньев и одноименно заряженных поверхности. Приполярные области сплюснутого наносфероида простираются более широко, чем в ранее рассмотренных случаях сферической [13–15] и вытянутой сфероидальной золотой наночастицы [22, 23]. Поэтому на поверхности поляризованного сплюснутого металлического наносфероида наблюдается значительно большее количество петель макроцепи, которые направлены вдоль его оси вращения.

На рис. 6 видно, что заряженные с разным знаком заряда аминокислотные остатки полиамфолитных полипептидов адсорбировались на противоположно заряженных приполярных областях полюсах сплюснутого наносфероида. При этом одноименно заряженные остатки по отношению к заряду верхней или нижней (рис. 6) приполярной области отталкиваясь отдалялись от поверхности, что и приводило к вытягиванию макромолекулярной опушки в направлении поляризации вдоль оси вращения. В сплюснутом наносфероиде слабо заряженная экваториальная область значительно уже, чем в сферической наночастице [13–15], а тем более в вытянутом наносфероиде [22, 23]. Поэтому переход от адсорбции отрицательных звеньев полипептида Asp в верхней (рис. 6) половине наносфероида к адсорбции положительных звеньев Arg в нижней половине очень резкий в отличие от поляризованного вытянутого наносфероида, где наблюдалась широ-

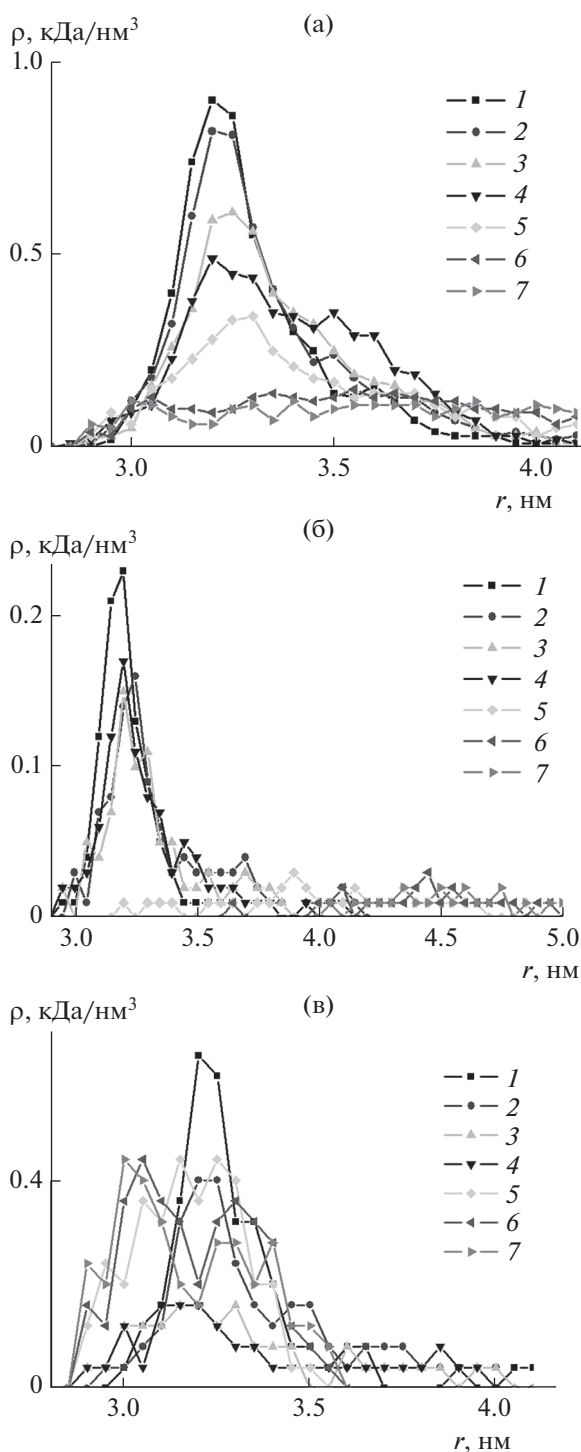


Рис. 5. Радиальные зависимости средней плотности атомов полипептида P2 в экваториальной области сплюснутого золотого наносфероида: а – по всем атомам полипептида, б – по аминокислотным остаткам Arg, в – по аминокислотным остаткам Asp. Цифрами обозначено: 1 – на нейтральной поверхности, на поверхности поляризованного наносфероида вдоль оси вращения с дипольным моментом $p_{0,25}$ (2), $p_{0,5}$ (3) и $p_{1,0}$ (4), а также на поверхности заряженного с полным зарядом $Q_{0,125}$ (5), $Q_{0,25}$ (6) и $Q_{0,5}$ (7) наносфероида.

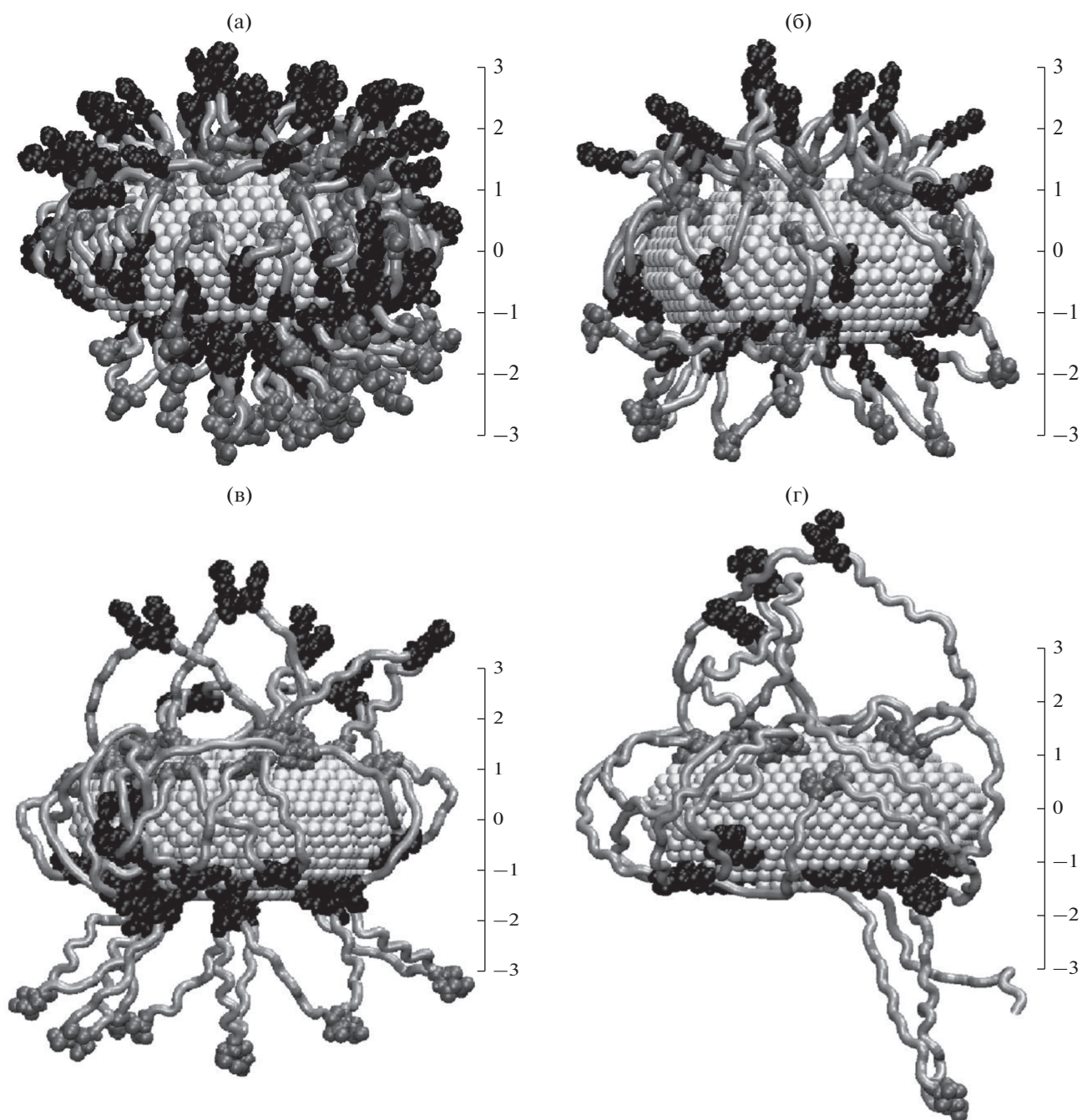


Рис. 6. Полипептиды P1 (а), P2 (б), P3 (в) и P4 (г) после МД-моделирования на поверхности поляризованного вдоль оси вращения с дипольным моментом $p_{1,0}$ сплюснутого золотого наносфероида. На рисунке: светло-серая трубка – звенья Ala, черным цветом изображены звенья Arg, а серым – Asp, значения на линейке указаны в нанометрах.

кая плотная макромолекулярная опушка из адсорбированных аминокислотных остатков всех типов в его центральной области, которая постепенно набухла около полюсов [22, 23].

На рис. 7а изображены распределения средней линейной плотности атомов всех рассмотренных полипептидов вдоль оси вращения на поверхности поляризованного с дипольным моментом $p_{1,0}$

сплюснутого золотого наносфероида. Видно, что по сравнению с нейтральным наносфероидом (рис. 3а) произошло уширение профиля распределения линейной плотности полипептидов, что говорит о вытягивании опушки вдоль оси сплюснутого наносфероида. Как и в случае заряженного наносфероида (рис. 3б), чем больше было расстояние между положительными Arg и отрица-

тельными Asp звеньями в полипептиде, тем больше была ширина профиля линейного распределения. Однако, в отличие от заряженного сплюснутого наносфероида (рис. 3б) распределение средней линейной плотности атомов полипептидов по аминокислотным остаткам Arg (рис. 7б) и Asp (рис. 7в) на поверхности поляризованного сплюснутого наносфероида значительно отличалось. На рис. 7б видно, что большое количество звеньев Arg сконцентрировано в области отрицательных значений вдоль оси вращения, то есть около отрицательно заряженного полюса наносфероида (рис. 6). А в области положительных значений наблюдается снижение линейной плотности атомов по остаткам Arg и смещение профиля распределения от поверхности. Для распределения средней линейной плотности атомов полипептида по остаткам Asp (рис. 7в) наблюдалась зеркальная картина по отношению к распределению по остаткам Arg.

На графиках радиальных зависимостей средней плотности атомов полипептида P2 в экваториальной области поляризованного сплюснутого золотого наносфероида (рис. 5а, кривые 2–4) видно, что при увеличении дипольного момента наносфероида происходит постепенное уменьшение плотности атомов в экваториальной области. При этом кривые располагаются выше, чем для заряженного наносфероида (рис. 5а, кривые 4–7). Такое более слабое набухание опушки связано с тем, что в случае поляризованного наносфероида его атомы на поверхности в экваториальной области слабо заряжены или нейтральны. Поэтому выброса петель в этой области не происходит и в ней могут находиться аминокислотные остатки всех типов, в том числе положительно заряженные Arg (рис. 5б, кривые 2–4) или отрицательно заряженные Asp (рис. 5в, кривые 2–4).

Сравнивая радиальные зависимости средней плотности атомов всех рассмотренных полипептидов (рис. 4в), можно заметить, что чем больше число нейтральных аминокислотных остатков Ala находится между противоположно заряженными звеньями полипептида, тем сильнее происходит набухание опушки в экваториальной области, а пик профиля данного распределения смещается от поверхности (кривые для полипептидов P3 и P4). Такое набухание опушки в экваториальной области связано со перемещением заряженных звеньев из нее в приполярные области. При большом расстоянии между противоположно заряженными звеньями в полипептидах P3 и P4 все заряженные остатки Arg и Asp смещаются в приполярные области (рис. 6в и 6г), а петли из фрагментов макроцепи, состоящих из аминокислотных остатков Ala соединяют их. В то время как у полипептидов P1 и P2 петли из звеньев Ala небольшой длины, а часть заряженных звеньев нахо-

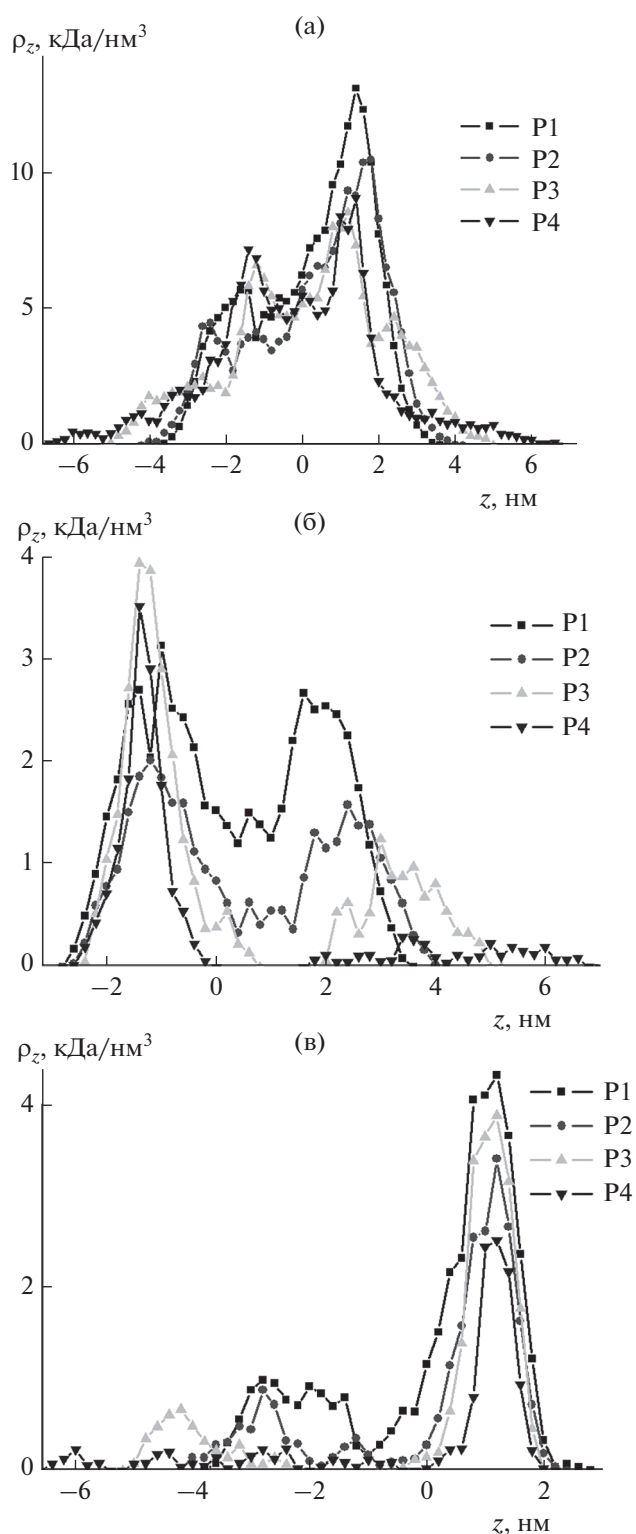


Рис. 7. Распределение средней линейной плотности атомов полипептидов P1, P2, P3 и P4 вдоль направления z оси вращения на поверхности поляризованного вдоль z с дипольным моментом $p_{1,0}$ сплюснутого золотого наносфероида: а – по всем атомам полипептида, б – по аминокислотным остаткам Arg, в – по аминокислотным остаткам Asp.

дятся в районе экватора (рис. 6а и 6б). Это приводит к тому, что для полипептидов Р1 и Р2 макромолекулярная опушка в экваториальной области более плотная.

Можно отметить, что имеет место согласованность между результатами, полученными с помощью математической модели (рис. 1) и по результатам проведенного МД-моделирования (рис. 4–7) на поверхности поляризованного сплюснутого наносфероида. По результатам, полученным на основе математической модели, на поверхности поляризованного наносфероида на его полюсах наблюдаются максимальные значения плотности звеньев полиамфолита. Результаты, полученные методом молекулярной динамики также говорят о том, что большая часть аминокислотных остатков полипептида сосредоточена в приполярных областях сплюснутого наносфероида.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследована проблема формирования макромолекулярного опушечного слоя адсорбированной цепи полиамфолита на поверхности металлического сжатого наносфероида, несущего избыточный электрический заряд или электронейтрального, но поляризованного во внешнем постоянном электрическом поле. Предложена математическая модель такой системы, учитывающая энтропийный эффект образования конформаций адсорбированной гауссовой цепи на криволинейной поверхности наночастицы без обращения к формализму описания конформационных функций в сфероидальной системе координат. Вклад в формирование структуры макроцепной опушки взаимодействия дипольных сегментов цепи полиамфолита с полем заряженного или поляризованного проводящего наносфероида учтен в виде отдельного больцмановского фактора. Произведенная факторизация энтропийного и полевого вкладов позволяет осуществлять независимый анализ их влияния на формирование конформационной структуры макроопушки полиамфолитов. По мере удаления от поверхности сфероидальной эквипотенциальные поверхности поля все больше приближаются к слегка искаженным сферам – для заряженной наночастицы, и к эквипотенциальным поверхностям точечного диполя в поле – в случае поляризованного наносфероида.

Проведенное МД-моделирование для случая адсорбции полиамфолитных полипептидов на поверхности заряженного сплюснутого металлического наносфероида показало, что по мере увеличения его полного заряда происходит все большее вытягивание петель макроцепи. Данные макромолекулярные петли образованы двумя адсорбированными звеньями макромолекулы, заряженными со знаком заряда противоположным

знаку заряду поверхности, а также находящимися между ними одноименно заряженными с поверхностью звеньями макроцепи, которые отталкиваясь от нее увлекает за собой две цепочки из нейтральных звеньев, которые соединяют положительные и отрицательные аминокислотные остатки полипептида. Поэтому толщина полиамфолитной опушки на поверхности заряженного сплюснутого наносфероида тем больше, чем больше расстояние между противоположно заряженными звеньями в макромолекуле. Кроме того, в отличие от случаев адсорбции на поверхностях заряженных металлических сферических [14], цилиндрических [21] и вытянутых сфероидальных нанобъектов [22], на поверхности заряженного сплюснутого наносфероида для полипептидов с большим расстоянием между разноименно заряженными звеньями в макроцепи наблюдается вытягивание макромолекулярной опушки в направлении оси вращения наносфероида.

В случае адсорбции полиамфолитных полипептидов на поверхности поляризованного вдоль оси вращения сплюснутого металлического наносфероида происходило вытягивание макромолекулярной опушки вдоль его оси. При этом опушка вытягивалась тем сильнее, чем больше было расстояние между положительными и отрицательными звеньями полипептида, а сама она была образована петлями макроцепи двух видов. В широких сильно заряженных приполярных областях они были схожими с петлями, которые образовывались на поверхности заряженной металлической наночастицы. А в экваториальной области они были образованы двумя разноименно заряженными звеньями, адсорбированными в противоположно заряженных половинах наносфероида, разделенных экватором, а также фрагментом из нейтральных звеньев макроцепи, который соединял их, пересекая экваториальную область. Поэтому опушка набухла не только в приполярных областях сплюснутого наносфероида, но и его экваториальной области.

Как уже было отмечено, МД-моделирование представляет собой по сути вычислительный эксперимент. Поэтому результирующие конформации адсорбированной полиамфолитной цепи в электрическом поле, полученные на основе МД-расчетов представляются максимально близкими к реализуемым в эксперименте макроцепным структурам. В частности МД-метод позволяет выявить петлевую структуру опушечного слоя и проследить за изменением параметров петель при изменении характеристик поля, температуры системы, типа растворителя. Представленная же в работе аналитическая модель, основанная на молекулярно-кинетических и статистических подходах, лишена этих возможностей, но, в свою очередь, она позволяет производить отдельный анализ значимости энтропийного и полевого

вкладов в процессе формирования итоговых равновесных конформаций адсорбированной макромолекулы. Таким образом, два реализованных в работе подхода взаимно обогащают и дополняют друг друга.

Исследованные в данной работе электрически индуцированные изменения конформационной структуры полиамфолитов на поверхности сплюснутого металлического наносфероида могут найти применение при создании и модификации различных нанозондов, чувствительных к воздействию внешнего электрического поля, а также различных устройствах наноэлектроники и химических сенсорах на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang D., Cui M., Zhang X. // *Acc. Chem. Res.* 2021. V. 54. P. 4451.
2. Lee J., Cho H., Choi H., Lee J., Choi J. // *International Journal of Molecular Sciences.* 2021. V. 19. P. ijms19072021.
3. Franco D., De Plano L.M., Rizzo M.G., Scibilia S., Lentini G., Fazio E., Neri F., Guglielmino S.P.P., Mezzasalma A.M. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2020. V. 224. P. 117394.
4. Samieegohar M., Sha F., Clayborne A.Z., Wei T. // *Langmuir.* 2019. V. 35. P. 5029.
5. Su S., Yu T., Hu J., Xianyu Y. // *Biosensors and Bioelectronics.* 2022. V. 195. P. 113621.
6. Pardehkhorrām R., Alshawawreh F.A., Gonçalves V.R., Lee N.A., Tilley R.D., Gooding J.J. // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 12954.
7. Penninkhof J.J., Moroz A., van Blaaderen A., Polman A. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 4146.
8. Liaw J., Wu H., Huang C., Kuo M. // *Nanoscale Research Letters.* 2016. V. 11. No. 26.
9. Alsawafīa M., Wahbeh M., Truong V. // *Journal of Nanomaterials.* 2012. P. 457968.
10. Chandra S., Doran J., McCormack S.J. // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2015. V. 459. P. 218.
11. Fedotov V.A., Emel'yanov V.I., MacDonald K.F., Zheludev N.I. // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics.* 2004. V. 6. P. 155.
12. Piralaee M., Asgari A., Siahpoush V. // *Optik.* 2018. V. 172. P. 1064.
13. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid Journal.* 2020. V. 82. № 2. P. 136.
14. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Biophysics.* 2020. V. 65. № 2. P. 186.
15. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid Journal.* 2020. V. 82. № 4. P. 392.
16. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2020. V. 94. № 7. P. 1433.
17. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid Journal.* 2021. V. 83. № 1. P. 79.
18. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G., Neyasov P.P. // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2021. V. 95. № 2. P. 362.
19. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Eurasian Physical Technical Journal.* 2021. V. 18. № 1. P. 16.
20. Kruchinin N.Yu. // *Colloid Journal.* 2021. V. 83. № 3. P. 326.
21. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Surfaces and Interfaces.* 2021. V. 27. P. 101517.
22. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid Journal.* 2021. V. 83. № 5. P. 591.
23. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *High Energy Chemistry.* 2021. V. 55. № 6. P. 442.
24. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред.* М.: Наука, 1982.
25. Комаров И.В., Пономарев Л.И., Славянов С.Ю. *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции.* М.: Наука, 1976.
26. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Polymer Science Series A.* 2022. V. 64. № 3.
27. Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. *Статистическая физика макромолекул.* М.: Наука, 1989.
28. Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М. // *Вестник ОГУ.* 2010. № 5. С. 124.
29. Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G. // *Colloid Journal.* 2019. V. 81. № 2. P. 110.
30. Абрамовиц М., Стуган И. *Справочник по специальным функциям.* М.: Наука, 1979.
31. Phillips J.C., Braun R., Wang W., Gumbart J., Tajkhorshid E., Villa E., Chipot C., Skeel R.D., Kale L., Schulten K. // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. P. 1781.
32. Mhashal A.R., Roy S. // *PLoS One.* 2014. V. 9. P. e114152.
33. MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M., Dunbrack Jr. R.L., Evanseck J.D., Field M.J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F.T.K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D.T., Prodhom B., Reiher W.E., III, Roux B., Schlenkrich M., Smith J.C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiorkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 3586.
34. Huang J., Rauscher S., Nawrocki G., Ran T., Feig M., de Groot B.L., Grubmüller H., MacKerell A.D., Jr. // *Nature Methods.* 2016. V. 14. P. 71.
35. Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. P. 17281.
36. Darden T., York D., Pedersen L. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089.
37. Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926.
38. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Molec. Graphics.* 1996. V. 14. P. 33.

УДК 544.77.03

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАПЕЛЬ ПРИ ТЕЧЕНИИ В КАНАЛЕ С РЕЗКИМ СУЖЕНИЕМ

© 2022 г. С. А. Патлажан^{1, 2, *}, И. В. Кравченко², М. А. Полдушов³,
Ю. П. Мирошников³, В. Г. Куличихин⁴

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, проспект академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет,
проспект Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

⁴Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, Москва, 119071 Россия

*e-mail: sapat@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принята к публикации 04.03.2022 г.

Экспериментально и методами численного моделирования исследуется деформационное поведение вязких капель в процессе течения в ньютоновской дисперсионной среде в канале с резким сужением. Установлены характерные особенности эволюции формы капель в зависимости от их текущего положения относительно входа в область сужения. Изучены зависимости удлинения капель от параметра конфайнмента — отношения начального диаметра капли к размеру поперечного сечения узкой части канала. Проанализированы механизмы формирования микроволокон при конвергентном течении.

DOI: 10.31857/S0023291222020082

ВВЕДЕНИЕ

Понимание механизмов деформационного поведения микрокапель при течении дисперсных сред лежит в основе решения многих фундаментальных проблем, среди которых, в первую очередь, следует выделить вопросы формирования фазовой структуры смесей термодинамически несовместимых низко- и высокомолекулярных жидкостей. Деформация ньютоновской капли в сплошной среде постоянной вязкости подробно исследовалась на протяжении многих лет на примере различных типов течений: капиллярного, простого сдвига, растяжения, а также их разнообразных комбинаций [1–8]. В частности, Тейлор показал [1], что при медленном течении относительная разница продольных и поперечных размеров капли (тейлоровская деформация) пропорциональна капиллярному числу. Увеличение последнего приводит к значительному удлинению маловязкой капли с последующим ее распадом на серию мелких капель, число которых зависит от отношения вязкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Грейс [9] систематизировал экспериментальные данные, полученные при тече-

нии простого сдвига и растяжения, и установил зависимость критического капиллярного числа разрушения капли от отношения вязкостей компонентов дисперсной среды. Отмечалось, что при течении простого сдвига капля деформируется слабо и не разрушается при условии, что ее вязкость более, чем в 5 раз превышает вязкость окружающей жидкости. Напротив, течение растяжения способно сильно деформировать и разрушить даже высоковязкую одиночную каплю, а соответствующие критические капиллярные числа оказываются значительно ниже, чем при течении простого сдвига.

Рассматривалось также деформационное поведение капель эмульсии в каналах с переменным сечением при втекании из широкой в узкую часть канала [10–15]. Сужение канала приводит к фокусировке линий тока вблизи входа в область сужения, в результате чего формируется сходящееся (конвергентное) течение, которое может приводить к значительному растяжению капли. В работе [15] проведено систематическое исследование влияния искривлений линий тока на коалесценцию капель в полимерных эмульсиях.

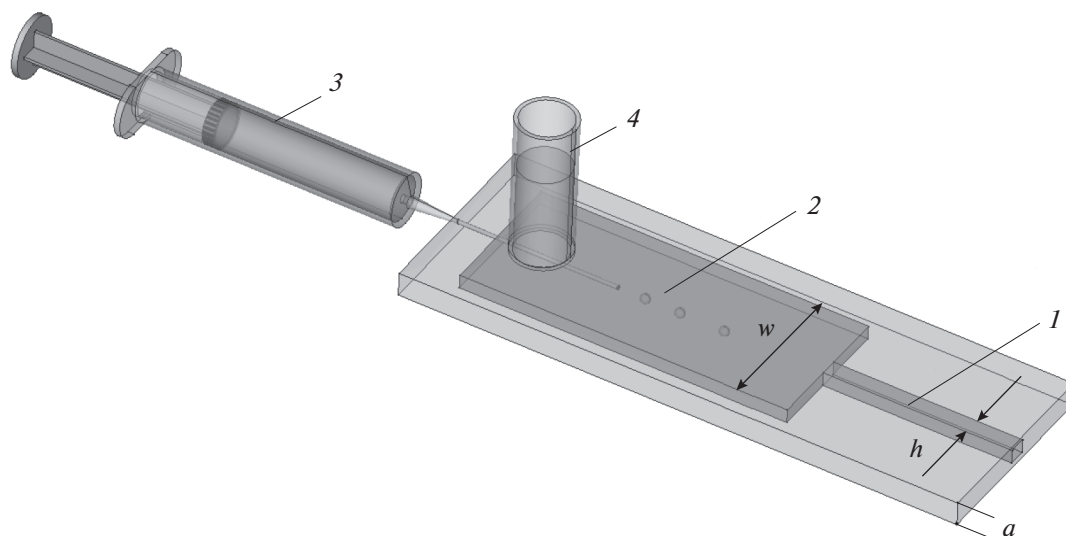


Рис. 1. Плоский рабочий узел с прозрачными стенками для исследования деформационного поведения капель: (1) – капилляр, (2) – резервуар, (3) – шприц для дозированной подачи дисперсной фазы, (4) – зона введения сплошной среды.

Конвергентное течение широко используется для манипуляции с биологическими клетками [16], повышения нефтеотдачи пластов [17], эффективного смешивания смесей термодинамически несовместимых низко- и высокомолекулярных жидкостей [18, 19] и ряда других прикладных задач.

Особый интерес представляет определение механизмов растяжения капель с целью установления закономерностей формирования микроволокон в процессе протекания эмульсий через фильеры. Помимо публикации [15], этой теме было посвящено большое число экспериментальных работ, исследующих взаимосвязь реологических свойств компонентов смесей несовместимых полимеров с особенностями волокообразования (см., например, [20–22]).

В данной работе вопрос о механизмах деформационного поведения капель в канале с резким сужением решается на примере одиночных ньютоновских капель при течении в ньютоновской сплошной среде. Основное внимание уделяется изучению роли гидродинамических параметров течения и начального диаметра капель относительно поперечного размера капилляра. Особенностью данного исследования является комбинированный подход, сочетающий экспериментальные измерения и численное моделирование деформирования капель в окрестности входа в область сужения канала. Такой подход важен как для систематизации имеющихся данных о динамике капель в каналах сложной формы, так и построения базы для сравнительного анализа с поведением полимерных эмульсий.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изучения деформационного поведения капель в процессе течения сконструировали плоский рабочий узел, схематично изображенный на рис. 1, включающий капилляр (1) и широкий резервуар (2). Прозрачные стенки рабочего узла вырезаны из пластинок ПММА разделенных зазором $a = 1$ мм. Ширина узкой части канала соответствовала его высоте, $h = a$, а широкой части – $w = 10$ мм. Длина каждой из этих частей равнялась 20 мм. Таким образом, поперечное сечение капилляра имело квадратную форму, а относительное сужение составляло $CR = w/h = 10$. Такая форма рабочего узла позволила изучать конвергентное течение при разных продольных градиентах скорости (см. ниже).

В качестве дисперсной фазы использовали касторовое масло (КМ) с вязкостью $\eta_d = 1.0$ Па·с. Роль дисперсионной среды играли две марки олигомера полидиметилсилоксана (ПДМС) с вязкостью $\eta_c = 1.8$ и 0.2 Па·с, что отвечало отношениям вязкостей капли и связующих $m = \eta_d/\eta_c = 0.56$ и 5.0 соответственно. Вязкости компонентов были измерены на приборе Haake Rheostress 1 (Thermo Fisher Scientific, США) при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Выбор компонентов модельных эмульсий обусловлен низким межфазным натяжением на границе раздела КМ/ПДМС ($\sigma = 6$ мН/м), что позволяло достичь значительного удлинения капель при относительно низких скоростях и напряжениях сдвига в потоке, реализующихся в рабочем узле, схема которого приведена на рис. 1.

Перед началом эксперимента камера 2 заполнялась дисперсионной средой (ПДМС) через труб-

ку 4. Затем к этой трубке подсоединялась система подачи давления, которая представляла собой резиновый баллон, в который при помощи снабженной клапаном груши, нагнетался до необходимого давления воздух. Давление в баллоне измерялось при помощи соединенного с ним манометра и повышали путем дополнительного нагнетания воздуха грушей или снижали плавным открытием клапана. Перепад давления Δp в рабочей ячейке регулировали в диапазоне от 2.67 до 8.0 кПа. При установлении постоянного давления в зоне 4 и стационарного потока дисперсионной среды, в систему вводили каплю дисперсионной фазы (КМ) при помощи шприца (3) объемом 5 мл с иглой, вклеенной в торец широкой части канала. Для предотвращения прилипания капель КМ к стенкам рабочего узла, начальный диаметр капели d варьировали в диапазоне от 0.2 до 0.9 мм путем изменения объема подаваемой через шприц жидкости. Это соответствовало значению параметра конфайнмента (отношения диаметра капли к поперечному размеру капилляра) от $n = d/a = 0.2$ до 0.9. Удлинение сформированных капель и эволюцию их формы регистрировали при помощи оптического микроскопа МБС-1 с увеличением 12.5 крат и видеокамеры Nikon Coolpix S2700.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Скорость течения $\mathbf{u}(\mathbf{x};t)$ и давление $p(\mathbf{x};t)$ жидкости в произвольной точке \mathbf{x} двухфазной среды в момент времени t рассчитывали численно методом конечных объемов на базе открытой вычислительной платформы OpenFOAM [23]. Для этого на расчетную область, включающую широкую и узкую части канала, накладывали адаптивную сетку с прямоугольными ячейками, размер которых уменьшался в окрестности границы раздела капли и окружающей среды. При этом степень сгущения сетки зависела от локальной кривизны межфазной границы. Для моделирования эволюции формы капель в процессе течения из широкой в узкую часть канала использовали метод объема жидкости (VOF) [24]. В этом методе вязкость и плотность бинарной среды определяется, как $\eta(\alpha) = \alpha(\mathbf{x};t)\eta_d + [1 - \alpha(\mathbf{x};t)]\eta_c$ и $\rho(\alpha) = \alpha(\mathbf{x};t)\rho_d + [1 - \alpha(\mathbf{x};t)]\rho_c$, где η_d , ρ_d и η_c , ρ_c – вязкости и плотности капель и дисперсионной среды, соответственно, а $\alpha(\mathbf{x};t)$ – характеристическая функция, которая принимает значения 1 или 0 в зависимости от того, занята ли ячейка расчетной сетки в точке \mathbf{x} и в момент времени t дисперсионной фазой или дисперсионной средой соответственно. Для устранения сингулярностей производных вязкости, скорости и давления в ячейках сетки, которые расположены в тонкой окрестности межфазной границы, характери-

стическая функция сглаживалась и принимала значения в интервале $0 < \alpha(\mathbf{x};t) < 1$. При таком подходе система уравнений Навье-Стокса бинарной среды приводится к единому уравнению:

$$\rho(\alpha) \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot [\eta(\alpha) \nabla \mathbf{u}] - \sigma \kappa \delta(\Omega) \mathbf{n}. \quad (1)$$

Третье слагаемое в правой части этого уравнения описывает вклад капиллярных сил, локализованных на границе Ω раздела фаз, нормаль и кривизна которой определяется, как $\mathbf{n} = \nabla \alpha / |\nabla \alpha|$ и $\kappa = \nabla \cdot \mathbf{n}$ соответственно; $\delta(\Omega)$ – дельта-функция Дирака, “опирающаяся” на поверхность Ω [25]. Решение дифференциального уравнения (1) проводили с учетом условия несжимаемости компонентов среды

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2)$$

и непрерывности характеристической функции $\alpha(\mathbf{x};t)$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \mathbf{u}) = 0. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты экспериментальных наблюдений за последовательными трансформациями формы капли КМ в процессе ее движения в область сужения. Видно, что в конечной стадии (рис. 2в) капля приобретает форму микроволокна. В данном примере отношение вязкости капли и связующего составляло $m = 0.56$, а расход ПДМС равен $Q = 0.77$ мл/мин. Начальный диаметр капли d был равен 0.92 мм.

Видно, что при конвергентном течении капля начинает растягиваться недалеко от входа в область сужения рабочего узла. Процесс растяжения состоит из характерной последовательности изменения формы капли: вначале формируется острый носик (рис. 2а), который постепенно вытягивается по мере проникновения капли в капилляр (рис. 2б), а остающаяся вне области сужения часть капли напоминает булавочную головку. При полном проникновении в узкий канал капля трансформируется в микроволокно диаметром около 150 мкм (рис. 2в). Капли малых размеров деформируются значительно меньше, что обусловлено конкуренцией вязких напряжений и сил межфазного натяжения, стремящегося восстановить исходную сферическую форму. При этом, однако, сохраняются качественные особенности изменения формы капли, проявляющиеся в виде заострения фронтального кончика капли.

На рис. 3 приведены результаты численного моделирования эволюции формы капли в процессе конвергентного течения дисперсионной

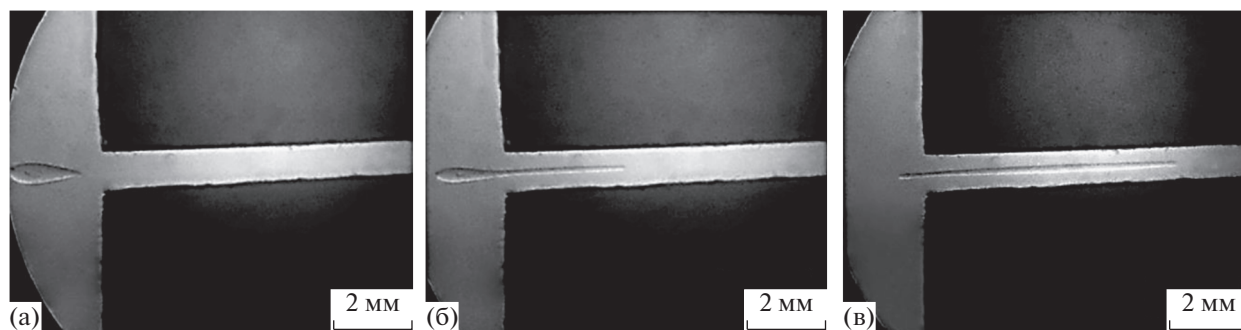


Рис. 2. Последовательные стадии трансформации формы капли касторового масла в микроволокно в процессе втекания в узкую часть канала ($m = 0.56$, $n = 0.92$, $Q = 0.77$ мл/мин).



Рис. 3. Данные численного моделирования эволюции формы капли в продольном сечении в процессе втекания в узкую зону канала в разные моменты времени ($m = 0.56$, $n = 0.8$ и $Q = 1.12$ мл/мин).

среды из широкой в узкую часть канала в соответствии с решениями уравнений (1)–(3) при том же соотношении вязкостей фаз, что на рис. 2. Показано центральное продольное сечение капли, на котором межфазная граница выделена белым цветом. Расчеты выполнены при близком значении расхода сплошной среды $Q = 1.12$ мл/мин и параметра конфайнмента $n = 0.8$. Видно, что последовательность деформирования капли хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями на рис. 2. Такая же последовательность изменения формы капли наблюдалась и для более вязкой дисперсной фазы с относительной вязкостью $m = 5$. Полученные экспериментальные и расчетные картины течения позволили измерить максимальный размер капель L внутри узкой зоны рабочего узла.

Эти данные сгруппированы на рис. 4 и 5 в виде зависимостей безразмерного удлинения L/d капель с разными начальными диаметрами d от параметра конфайнмента $n = d/a$ для двух отношений вязкости дисперсной фазы и дисперсионной среды $m = 0.56$ и 5.0 соответственно. Экспериментальные и расчетные зависимости, обозначенные символами и кривыми, соответствуют разным перепадам давления Δp . Видно, что расчетные кривые в среднем хорошо согласуются с

экспериментальными данными. В обоих случаях параметра конфайнмента n приводит к нелинейному росту относительного растяжения капель. Это указывает на существенное влияние стericких ограничений со стороны стенок капилляра на деформационное поведение капель, начальный диаметр которых соизмерим с поперечным размером зоны сужения.

Увеличение перепада давления в рабочем узле также сопровождается заметным ростом удлинения капель, что свидетельствует о взаимосвязи их деформационного поведения с характером конвергентного течения. Интересно отметить, что при значениях параметра конфайнмента близких к единице удлинение капель слабо чувствительно к их относительной вязкости. Действительно, из рис. 4 и 5 следует, что десятикратное увеличение m практически не влияет на степень растяжения капель при соизмеримых перепадах давления. Можно сделать вывод, что основную роль в удлинении капель играют гидродинамические эффекты у входа в узкую зону канала.

Это подтверждает рис. 6а, на котором представлены расчетные результаты изменения скорости течения дисперсионной среды вдоль оси канала. Видно, что в окрестности входа в капилляр, который соответствует продольной координате

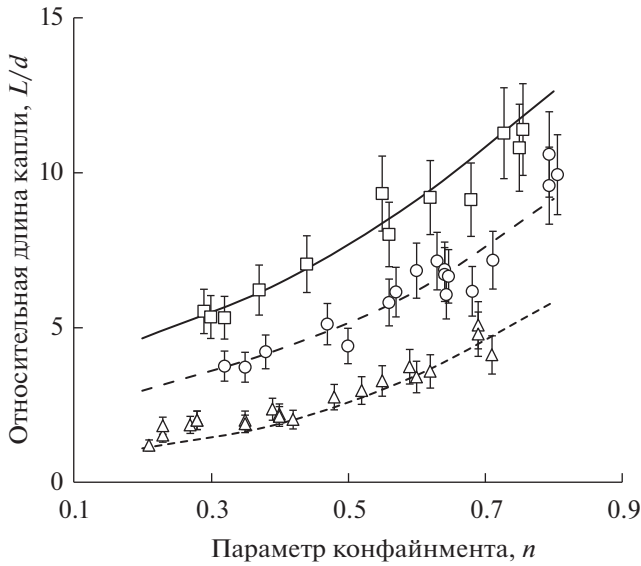


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения капле с относительной вязкостью $m = 0.56$ от параметра конфинмента n при разных перепадах давления Δp . Символы соответствуют экспериментальным данным, а кривые – численному моделированию: $\Delta p = 2.67$ (треугольники и точечная линия), 5.33 (окружности и пунктирная линия) и 8.0 кПа (квадраты и сплошная линия).

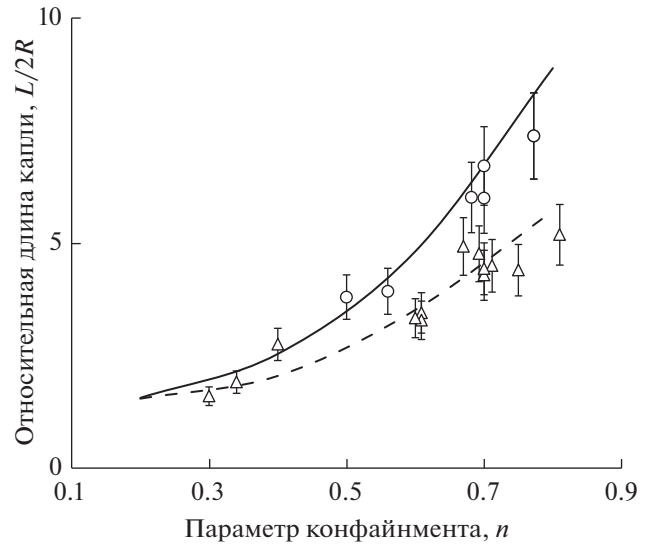


Рис. 5. Зависимость удлинения капле с относительной вязкостью $m = 5.0$ от параметра конфинмента n при разных перепадах давления Δp . Символы соответствуют экспериментальным данным, а кривые – численному моделированию: $\Delta p = 2.67$ (треугольники и пунктирная линия) и 4.0 (окружности и сплошная линия) кПа.

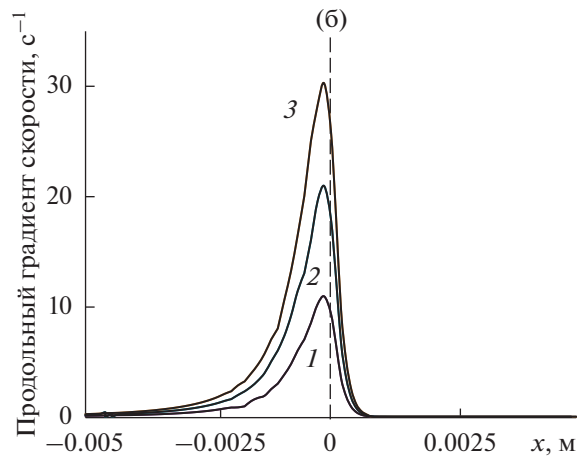
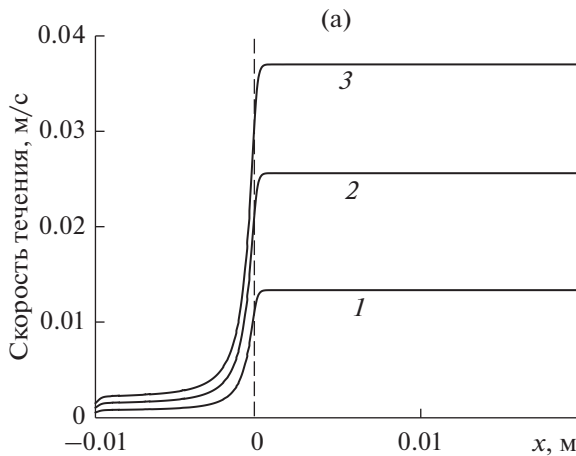


Рис. 6. Рассчитанное изменение скорости (а) и продольных градиентов скорости дисперсионной среды (б) вдоль оси рабочего узла при разных перепадах давления $\Delta p = 2.67$ (1), 5.33 (2) и 8.0 кПа (3). Пунктиры соответствуют координате входа в капилляр.

нате $x = 0$, образуется скачок линейной скорости. Данный эффект связан с условием непрерывности расхода $Q = wh\bar{v}_w = ah\bar{v}_a$ несжимаемой жидкости, согласно которому средняя скорость течения \bar{v}_a дисперсионной среды в капилляре больше, чем в широкой части канала \bar{v}_w . В свою очередь, это порождает скачок продольного градиента скорости $\frac{\partial v}{\partial x}$ у входа в область сужения канала

(рис. 6б), что, в свою очередь, сопровождается скачком растягивающего напряжения, которое и приводит к наблюдаемому удлинению капле.

Отметим, что в данной работе мы ограничились исследованием капле, начальный диаметр которых не превышает поперечных размеров капилляра, а параметр конфинмента меньше единицы ($n < 1$). С другой стороны, деформирование капле при $n > 1$ может протекать по другим сце-

нариям [26–29]. В частности, при малых расходах сплошной среды и отсутствии смачивания большая капля будет сжиматься стенками капилляра, а ее длина определяться из условия несжимаемости. При увеличении расхода эволюция формы капли в процессе втекания в капилляр зависит от ее относительной вязкости и качественно согласуется с изображениями, приведенными на рис. 2 и 3. Это показано методами численного моделирования [26–28]. Однако, экспериментальных исследований зависимости удлинения капли от параметра конфинмента при $n > 1$ для разных режимов течения мы не обнаружили.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и численное моделирование позволили объяснить некоторые особенности деформационного поведения ньютоновских капель при течении в канале с резким сужением и определить основные механизмы формирования микроволокон.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-17072) и государственных заданий Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (1021051402771-1-1.4.4) и Института проблем химической физики РАН (0089-2019-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taylor G.I.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 1934. V. 146. № 858. P. 501.
2. *Rumscheidt F.D., Mason S.G.* // J. Colloid Sci. 1961. V. 16. № 3. P. 238.
3. *Rallison J.M.* // Ann. Rev. Fluid Mech. 1984. V. 16. № 1. P. 45.
4. *Bentley B.J., Leal L.G.* // J. Fluid Mech. 1986. V. 167. № 4. P. 241.
5. *Stone H.A.* // Ann. Rev. Fluid Mech. 1994. V. 26. № 1. P. 65.
6. *Maffettone, P.L., Minale M.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1998. V. 78. № 1. P. 227.
7. *Guido S., Minale M., Maffettone P.L.* // J. Rheol. 2000. V. 44. № 6. P. 1385.
8. *Jackson N.E., Tucker III C.L.* // J. Rheol. 2003. V. 47. № 3. P. 659.
9. *Grace H.P.* // Chem. Eng. Commun. 1982. V. 14. № 3–6. P. 225.
10. *Harvie D.J.E., Davidson M.R., Cooper-White J.J., Rudman M.* // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 15. P. 5149.
11. *Chung C., Lee M., Char K., Ahn K.H., Lee S.J.* // Microfluid. Nanofluid. 2010. V. 9. № 6. P. 1151.
12. *Christafakis A.N., Tsangaris S.* // Eng. Appl. Comp. Fluid Mech. 2008. V. 2. № 3. P. 299.
13. *Chen I.Y., Chu M.-C., Liaw J.-S., Wang C.-C.* // Exp. Therm. Fluid Sci. 2008. V. 32. № 8. P. 1609.
14. *Zhang Z., Drapaca C., Chen X., Xu J.* // Phys. Fluids 2017. V. 29. № 7. P. 072102.
15. *Miroshnikov Yu.P., Egorov A.K., Egorova M.N.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 120. № 5. P. 2724.
16. *Clark S., Haubert K., Beebe D.J.* // Lab Chip. 2005. V. 5. № 11. P. 1229.
17. *Beresnev I.A., Vigil R.D., Li W., Pennington W.D., Turpening R.M., Iassonov P.P., Ewing R.P.* // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. № 13. P. L13303.
18. *Bouquey M., Loux C., Muller R., Bouchet G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. № 1. P. 482.
19. *Loux C., Bouchet G., Bouquey M., Muller R.* // Polym. Eng. Sci. 2014. V. 54. № 9. P. 2046.
20. *Vinogradov G.V., Krasnikova N.P., Dreval V.E., Kotova E.V., Plotnikova E.P., Pelzbauer Z.* // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 1982. V. 9. № 3–4. P. 187.
21. *Tavanaie M.A., Shoushtari A.M., Goharpey F.* // J. Macromol. Sci. Part B: Physics. 2010. V. 49. № 1. P. 163.
22. *Zargar M.R.H., Ghaffarian A., Ebrahimzade A., Shoushtari A.M.* // Fibers and Polymers. 2020. V. 21. № 12. P. 2753.
23. *Weller H.G., Tabor G., Jasak H., Fureby C.* // Computers in Physics. 1998. V. 12. № 6. P. 620.
24. *Hirt C.W., Nichols B.D.* // J. Comput. Phys. 1981. V. 39. № 1. P. 201.
25. *Brackbill J.U., Kothe D.B., Zemach C.* // J. Comp. Phys. 1992. V. 100. № 2. P. 335.
26. *Harvie D.J.E., Davidson M.R., Cooper-White J.J., Rudman M.* // Chem. Eng. Sci. 2006. V. 61. № 15. P. 5149.
27. *Zhang Z., Chen X., Xu J.* // Biomicrofluidics. 2015. V. 9. № 2. P. 024108.
28. *Hoang V.T., Lim J., Byon C., Park J.M.* // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 176. № 2. P. 59.
29. *Zhang Z., Xu J., Drapaca C.* // Microfluid. Nanofluid. 2018. V. 22. № 10. P. 120.

УДК 544.72:544.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА ЛЬДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СМАЧИВАНИЕМ

© 2022 г. Е. В. Чулкова¹, *, К. А. Емельяненко¹,
А. М. Емельяненко¹, Л. Б. Бойнович¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект 31, г. Москва, 119071 Россия

*e-mail: chulkova_liza@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 26.02.2022 г.

В настоящей работе представлен новый подход к исследованию прочности адгезионного контакта, позволяющий получать статистически надежные результаты и основанный на измерении центробежной силы, приводящей к сдвигу льда на твердой поверхности. Разработанная экспериментальная установка применена для исследования влияния температуры среды и длительности выдержки льда после кристаллизации на измеренную адгезионную прочность для образцов с различным смачиванием. Для гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных образцов алюминиевого сплава была обнаружена заметная температурная зависимость сдвиговой прочности адгезионного контакта льда к твердой поверхности. Также установлено, что для супергидрофобных поверхностей характерны значительно меньшие значения сдвиговой прочности адгезии, которые уменьшаются с увеличением времени релаксации льда.

Ключевые слова: адгезия, лед, смачивание, супергидрофобная, гидрофильная и гидрофобная поверхности.

DOI: 10.31857/S0023291222020033

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатирующиеся в открытых атмосферных условиях металлические материалы и конструкции часто подвержены воздействию атмосферных осадков, что, несомненно, влияет на их функциональные свойства. Наибольшее влияние на долговечность свойств металлических материалов оказывает накопление на их поверхности льда или мокрого снега. Адгезия льда может вызывать критические повреждения важных элементов инфраструктуры, таких как самолеты, морские и речные суда, высоковольтные линии электропередач, телекоммуникационное оборудование, ветроэлектрические установки и множество других систем. Следствием этого могут быть не только большие экономические потери, но и человеческие жертвы.

Последние десятилетия очень остро стоит проблема предотвращения обледенения наружных металлических конструкций. В настоящий момент можно отметить несколько основных путей ее решения [1]: пассивные противобледенительные покрытия, механические методы, термические методы, химические и электрические методы. Наиболее привлекательным способом

сокращения накоплений льда на металлических поверхностях является применение противобледенительных покрытий, в первую очередь, благодаря тому, что не требуется эксплуатационное обслуживание таких материалов. Экологичность и экономичность производства также являются преимуществами таких покрытий по сравнению с другими широко распространенными методами. В литературе было отмечено [2], что лучшими льдофобными свойствами обладают покрытия с низкой поверхностной энергией. Перечисленными свойствами поверхности обладают гидрофобные и супергидрофобные покрытия.

Тем не менее, в литературе можно найти множество противоречивых сообщений о противобледенительных свойствах гидрофобных и супергидрофобных покрытий и влиянии шероховатости на прочность адгезионного контакта льда к поверхности [3–5]. Как было отмечено в работах [6, 7], на прочность адгезионного контакта льда к поверхности, помимо шероховатости, влияют множество параметров, в том числе способ формирования межфазной границы, тип льда и скорость соударения капель с поверхностью, поэтому сравнение различных результатов нужно прово-

дить с осторожностью. Кроме того, неоднозначные данные о льдофобных свойствах супергидрофобных и гидрофобных покрытий могут быть вызваны недостаточной точностью используемых в исследованиях методов оценки прочности адгезионного контакта, что приводит к зависимости результатов измерений от применяемого метода. Так, например, экспериментальные данные по прочности адгезионного контакта льда к различным видам поверхностей для методов со схожим способом формования льда, представленные в литературе, указывают на существующий разброс значений в одной экспериментальной серии от 15 до 30% [3, 5, 6, 8]. Поэтому многие фундаментальные вопросы как о величине прочности адгезии льда на разных поверхностях, так и ее зависимости от различных факторов остаются нерешенными.

Основные методы измерения адгезии льда основаны на создании напряжений нормального отрыва или сдвига в зоне трехфазного контакта лед–подложка–воздух под действием приложенной нагрузки. Как было отмечено в работах [6, 9], характерными проблемами большинства активно используемых в настоящее время методов измерения прочности адгезионного контакта являются значительная вероятность когезионного разрыва льда в ходе эксперимента и большой разброс полученных экспериментальных данных. В связи с этим литературные данные о прочности адгезионного контакта при сдвиге и ее зависимости от температуры противоречивы и не позволяют провести точное сравнение различных покрытий, изготовленных в разных лабораториях.

Из всего многообразия существующих методов оценки адгезии своей точностью и информативностью выделяются те, что основаны на анализе центробежных сил [10]. Однако представленные в литературе вариации этого метода не позволяют получать статистически надежные значения адгезии из-за небольшого числа образцов, используемых в одном эксперименте, и ненадежного контроля и поддержания температуры, как образца, так и окружающей среды [11]. Кроме того, применяемые методы для оценки величины центробежной силы использовали не прямое измерение скорости вращения образца в момент отрыва от него льда, а расчет скорости, основанный на величине задаваемого ускорения центрифуги с образцом [11, 12].

Одной из основных задач данной работы было создание экспериментальной установки, в которой можно было бы точно контролировать температуру образца со льдом на всех этапах эксперимента, от формирования ледяной втулки на образцах с различным смачиванием до момента ее отрыва от образца. Кроме того, необходимо было разработать метод, позволяющий одновременно работать с большим числом образцов, что увели-

чивает статистическую достоверность получаемых результатов, и точно измерять центробежную силу непосредственно в момент отрыва каждого из образцов. Наконец, разрабатываемая установка должна была позволять исследовать влияние времени выдержки льда при целевых отрывающих температурах на прочность адгезионного контакта. До настоящего времени ни одна из описанных в литературе методик и установок не позволяли одновременно решать все поставленные задачи.

Также представляло большой практический интерес сравнение адгезии льда на образцах с различной шероховатостью и смачиванием при одинаковых экспериментальных условиях и надежное определение влияния температуры на сдвиговую прочность адгезионного контакта для образцов с разным смачиванием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследовалась сдвиговая прочность адгезионного контакта льда, получаемого кристаллизацией дистиллированной воды внутри втулки из полистирола, к поверхности исследуемого образца. Три типа образцов с различным смачиванием – гидрофильные, гидрофобные и супергидрофобные – были изготовлены из пластин алюминиевого сплава АМg2М размера $80 \times 10 \times 3$ мм³. В каждом эксперименте адгезия льда изучалась одновременно к 12 образцам.

Гидрофильное состояние поверхности алюминиевых пластин достигалось с помощью их полировки до появления зеркального отражения. Для изготовления гидрофобных образцов, пластины с гидрофильной поверхностью обрабатывались озоном и ультрафиолетовым излучением в установке “Bioforce UV cleaner” для увеличения концентрации поверхностных хемосорбционно-активных центров. Далее образцы помещались в закрытый контейнер с парами $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ и выдерживались при температуре 105°C в течение 1 ч. На следующем этапе образцы подвергались температурной обработке в сушильном шкафу при температуре 150°C для формирования двумерного кросс-сшитого слоя хемосорбированного фтороксисилана. Методика изготовления супергидрофобных покрытий на алюминии в сплаве была детально описана в наших недавних работах [13, 14]. Вкратце, процедура изготовления заключалась в лазерной наносекундной обработке поверхности образца для придания многомодальной шероховатости поверхности с последующим нанесением фтороксисилана из паров, аналогично тому, как это описано выше для гидрофобных образцов.

Для измерения углов смачивания использовалась описанная ранее [15, 16] установка, основан-

Таблица 1. Углы смачивания и скатывания/соскальзывания на гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных образцах, исследуемых в данной работе

| Образец | Угол смачивания, ° | Угол скатывания/соскальзывания, ° |
|------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Гидрофильные | 75 ± 1.5 | Нет |
| Гидрофобные | 110 ± 1.5 | 40 ± 5 |
| Супергидрофобные | 171.9 ± 0.9 | 1.9 ± 0.5 |

ная на цифровой обработке видеоизображений сидящих капель и оптимизационном подборе параметров уравнения Лапласа, описывающего форму капель. Для измерения углов скатывания сидящие капли помещали на образец, прикрепленный к вращающемуся держателю. После установления равновесной формы капли держатель подложки плавно наклоняли до тех пор, пока капля не начинала катиться по поверхности. Как углы смачивания, так и углы скатывания были измерены для капель объемом 15 мкл по меньшей мере в десяти различных местах на поверхности для каждого образца. Результаты измерения углов смачивания и скатывания на полученных образцах представлены в табл. 1.

Для исследования прочности адгезионного контакта льда с полученными образцами была разработана установка, фотография и принципиальная схема которой представлены на рис. 1а и 1б. В рабочее пространство климатической камеры 13 (Binder MK53, Binder, Германия) помещается серводвигатель 1 (EMJ-010ASA, Estun, Китай), установленный в защитный кожух 2. На вертикально ориентированной оси серводвигателя закреплен вращающийся диск 3 диаметром 250 мм. На поверхности диска сделаны резьбовые отверстия для крепления исследуемых образцов 4, с возможностью их размещения на разном расстоянии от центра диска. Для регистрации температуры поверхности диска с образцами на стадиях охлаждения и установления постоянной температуры используется термодатчик 6 (iButton DS1922L F5, Maxim Integrated, США) с точностью измерения температуры 0.5°C . Светодиодный стробоскоп 7 (Testo 477, Testo, США) применяется для освещения вращающегося диска импульсами, синхронизированными с вращением диска. Таким образом, цифровая видеокамера 8 фиксирует изображение диска с образцами, как неподвижное. Частота вращения отображается на цифровом дисплее блока управления 12 (Servo EP-4, Estun, Китай) и фиксируется другой видеокамерой 9. Видеопотоки с обеих камер сохраняются на жестком диске 10 и отображаются на мониторе 11. Внутри рабочей зоны климатической камеры установлена демпфирующая обшивка 14, предназначенная для защиты стенок климатической камеры от повреждения оторвавшимися втулками со льдом в процессе работы устройства.

Разработанная экспериментальная установка позволяет одновременно проводить измерения адгезионной прочности для 24 втулок со льдом в одинаковых температурных условиях. Вкратце опишем процедуру экспериментальных измерений. Двенадцать исследуемых металлических образцов фиксировались по периметру вращающегося диска на одинаковом расстоянии от центра. Полипропиленовые втулки помещались на образцы, по две на каждый образец, в них заливалось по 250 мкл воды. В случае с гидрофильными и гидрофобными образцами, чтобы вода не вытекала из втулок в процессе их заполнения, образцы были предварительно охлаждены до -30°C . После заполнения втулок водой климатическую камеру закрывали и температуру в ней понижали до -40°C , выдерживали до момента кристаллизации воды, после чего температуру в камере устанавливали на целевую для конкретного эксперимента. Время выдержки льда при заданной температуре отсчитывалось с момента кристаллизации последнего образца.

Поскольку объем заливаемой жидкости составлял 0.25 мл, т.е., кристаллизация происходила в объемной воде, времена кристаллизации в разных втулках различались не более чем на 7 минут. Прочность адгезионного контакта льда равна центробежной силе F_c приложенной к единице площади втулки со льдом в момент отрыва льда. Эта сила для каждого образца рассчитывалась по измеренной частоте вращения центрифуги, соответствующей моменту отрыва каждой из втулок со льдом, по соотношению $F_c = (2\pi v)^2 mR/S$. Здесь R — это расстояние между центром втулки и осью вращения, m — масса втулки со льдом, v — частота вращения в соответствующий момент отрыва, S — площадь контакта между льдом и образцом. По окончании эксперимента поверхность исследуемых образцов тщательно проверялась на отсутствие остатков льда, а случаи когезионного разрыва льда были исключены из обработки статистических данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ

С применением описанного выше экспериментального метода были получены температурные зависимости адгезии льда к гладким гидрофильным, гладким гидрофобным и шероховатым

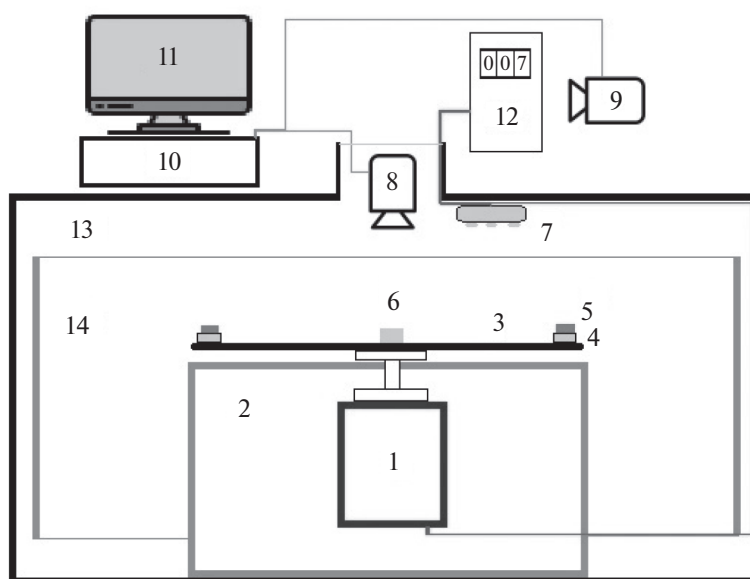


Рис. 1. Фотографии (а) и схема (б) экспериментальной установки.

супергидрофобным образцам. Результаты измерения для гидрофильных образцов показаны на рис. 2. Черными квадратами на графике отмечены точки, которые были получены усреднением по 24 образцам льда, отрывающимся в одном цикле измерений при соответствующей температуре после двухчасовой выдержки льда при постоянной температуре. Как видно из полученных данных, разброс средних значений прочности адгезии в одном цикле измерений значительно меньше, чем изменение средних значений на всем

исследованном температурном интервале, что указывает на заметную температурную зависимость адгезии льда к гидрофильным образцам. Стоит отметить, что анализ многочисленных экспериментальных данных, полученных в разных лабораториях и на разных установках, выполненный в [6], из-за очень большого разброса данных не позволил сделать надежные выводы об изменении прочности адгезионного контакта при понижении температуры. Полученная нами зависимость прочности адгезионного контакта льда с

гидрофильными образцами однозначно соответствует росту адгезии со снижением температуры и имеет линейный вид. Такая зависимость определяется температурной зависимостью поверхностных сил, плотностью дефектов на границе раздела лед-твердое тело и толщины квазижидкого слоя [9]. Для выявления влияния релаксации межфазного слоя лед/подложка при различных отрицательных температурах, нами были измерены прочности адгезионного контакта после длительной выдержки льда на образцах при целевой температуре. *Серыми треугольниками* отмечены результаты измерения прочности адгезионного контакта льда, выдержанного при постоянной температуре 15–17 часов. Хотя некоторая тенденция увеличения прочности контакта со временем наблюдается и согласуется с выводами, сделанными в работе [17], из-за значительного разброса измеряемых величин для каждого цикла измерений, эти данные все же не могут однозначно подтвердить рост адгезии при низкотемпературной релаксации межфазных дефектов и старении льда на границе с гидрофильными образцами.

Для гидрофобных образцов измеренная температурная зависимость сдвиговой адгезионной прочности от температуры льда, выдерживаемого в течение 2 часов, представлена на рис. За *черными квадратами*. Полученные данные также свидетельствуют о возрастании адгезионной прочности контакта лед–гидрофобный образец при снижении температуры. Однако, стоит подчеркнуть два факта. Во-первых, нанесение гидрофобного агента на гладкую металлическую поверхность при одинаковой температуре значительно уменьшает прочность адгезионного контакта льда, по сравнению с гидрофильными образцами. Во-вторых, температурный градиент адгезионной прочности для гидрофильных образцов значительно больше. *Серыми кружками* показаны результаты измерения прочности адгезионного контакта, полученные при времени выдержки льда 14–24 часа. Эти данные указывают на отсутствие значимого влияния времени релаксации. Для того чтобы удостовериться в правильности сделанных выводов, была детально исследована зависимость прочности адгезионного контакта с гидрофобными гладкими образцами от времени выдержки льда при постоянной температуре -10°C (см. рис. 3б). Как следует из полученных данных, релаксация льда на гладких гидрофобных образцах практически не влияет на величину сдвиговой прочности адгезионного контакта.

Представляло интерес изучение влияния режима смачивания гидрофобных образцов на величину прочности адгезионного контакта со льдом. Для этого была проведена серия экспериментов с супергидрофобными образцами, имеющими тот же химический состав поверхностного

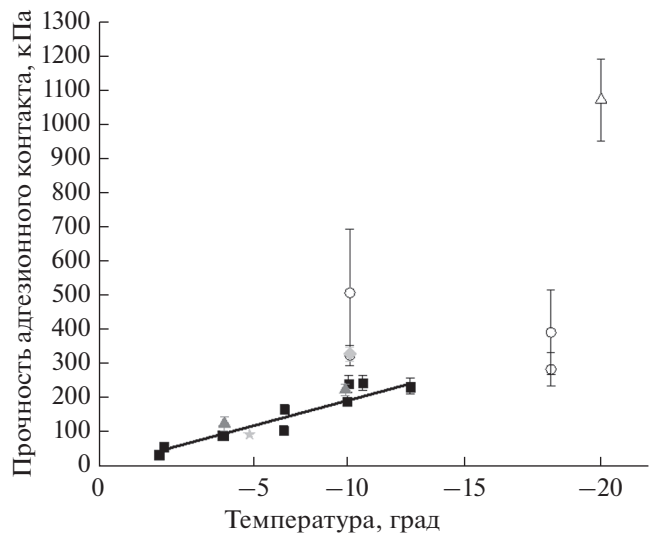


Рис. 2. Температурная зависимость сдвиговой прочности адгезионного контакта льда к гладкой гидрофильной поверхности (черные квадраты). Экспериментальные данные прочности адгезионного контакта льда к чистому алюминию, представленные в литературе: светло-серая звезда [20], светло-серый ромб [21], незаполненные кружки [9], незаполненный треугольник [5].

слоя, что и гидрофобные образцы, но отличающимися режимом смачивания. Так, благодаря многомодальной шероховатости поверхности [18], гомогенный режим смачивания, наблюдающийся на гидрофобных образцах, переходит в гетерогенный режим на супергидрофобных подложках. Температурное изменение прочности адгезионного контакта льда к супергидрофобным подложкам показано на рис. 4. Обращает на себя внимание резкое снижение прочности адгезионного контакта при переходе от гомогенного контакта льда с гидрофильными и гидрофобными подложками к гетерогенному контакту для супергидрофобных подложек. Так, прочность контакта с супергидрофобным образцом при -25°C оказывается того же порядка, что и прочность контакта для гидрофильного образца при $\approx -9^{\circ}\text{C}$. Сравнение значений прочности адгезионного контакта льда, выдержанного в течение 2 часов при постоянной температуре -10°C на трех типах исследуемых образцов, представлено в табл. 2. Видно, что придание поверхности гидрофобных и супергидрофобных свойств снижает прочность адгезионного контакта льда к твердой поверхности почти в 2 и 4 раза соответственно.

Помимо значительно более низких значений адгезии льда после двух часов выдержки при исследуемой температуре (*черные квадраты*) обнаружилось сильное влияние времени выдержки после кристаллизации льда на величину адгезии. На рис. 4 также показаны значения сдвиговой

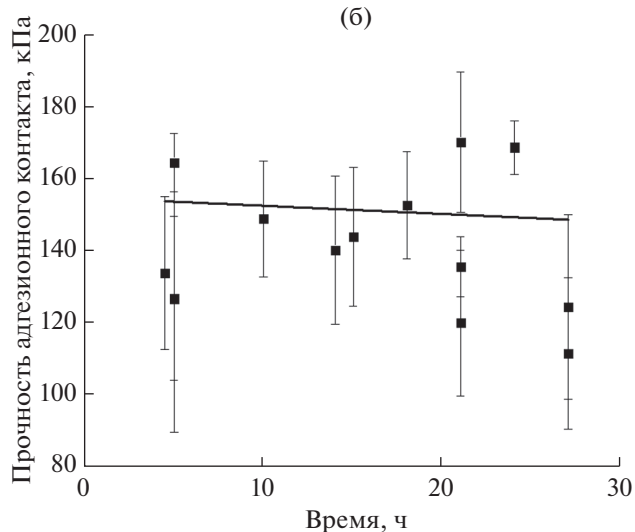
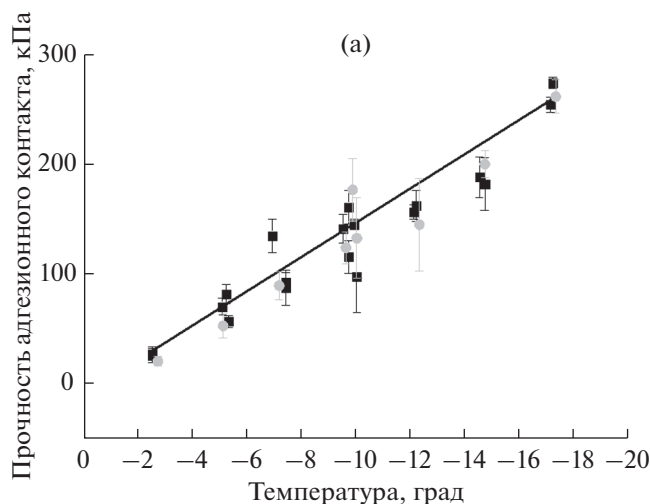


Рис. 3. (а) Температурная зависимость сдвиговой прочности адгезионного контакта льда к гладкой гидрофобной поверхности; (б) Зависимость прочности адгезионного контакта льда к гладкой гидрофобной поверхности от времени выдержки льда при постоянной температуре -10°C .

прочности адгезионного контакта после 14 (*серые круги*) и 30 (*незаполненные круги*) часов выдержки при температуре -25°C . Представленные данные показывают снижение прочности контакта при низких отрицательных температурах более чем вдвое за 30 часов выдержки. При этом значение

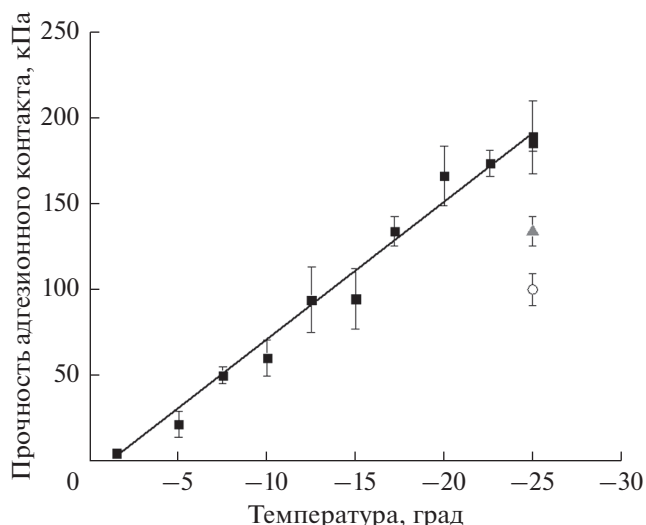


Рис. 4. Температурная зависимость сдвиговой прочности адгезионного контакта льда к супергидрофобной поверхности.

прочности контакта оказывается уже достаточно низким, чтобы способствовать самопроизвольному удалению льда под действием, например, воздушного потока или приложенных вибраций. Таким образом, полученные данные позволяют с оптимизмом оценивать возможность самопроизвольного удаления льда со временем на элементах инфраструктуры, эксплуатирующихся в открытых атмосферных условиях.

Линии на представленных графиках представляют собой линейную аппроксимацию экспериментальных значений с помощью метода наименьших квадратов (МНК), выполненную в программе Origin. Обработка экспериментальных данных с помощью МНК позволила получить линейные аппроксимации зависимости адгезионной прочности льда от температуры среды для гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных образцов, а также проанализировать влияние времени выдержки льда при постоянной температуре на величину адгезии льда к гидрофобным образцам.

Таблица 2. Сравнение измеренных значений сдвиговой прочности адгезии льда к поверхностям с различным смачиванием при постоянной температуре -10°C

| Прочность адгезионного контакта, кПа | | |
|--------------------------------------|------------------|------------------|
| гидрофильные | гидрофобные | супергидрофобные |
| 242.6 ± 24 | 140.7 ± 18.5 | 60.3 ± 10.5 |

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в данной работе более низкие значения прочности адгезионного контакта льда к гидрофобным и супергидрофобным поверхностям по сравнению с гидрофильной поверхностью определяются множеством факторов. На адгезию льда к твердым телам, как гладким, так и шероховатым, влияют поверхностные силы, наличие квазижидкого слоя и структура приповерхностного слоя льда [9].

Прежде всего, гидрофобный агент на поверхности создает диэлектрический слой и вызывает экранирование ван-дер-ваальсовых и электростатических сил взаимодействия между твердым телом и льдом, что приводит к ослаблению адгезии льда к поверхности гладкого гидрофобного образца, по сравнению с гидрофильным.

Большое влияние на прочность адгезионного контакта льда с различными поверхностями оказывает квазижидкий слой воды, существующий между льдом и твердым телом при отрицательных температурах. Экспериментальные данные, представленные в некоторых источниках [9], свидетельствуют о влиянии смачиваемости поверхности на толщину и температуру кристаллизации квазижидкого слоя воды. Согласно этим данным, толщина квазижидкого слоя, при заданной температуре, больше у более гидрофобных твердых тел, и температура замерзания этого слоя тем ниже, чем гидрофобнее поверхность. Квазижидкий слой на поверхности гидрофобных и супергидрофобных материалов выступает в роли смазки, снижая сопротивление скольжению льда по поверхности и значительно облегчает его удаление, то есть способствует снижению адгезионной прочности контакта льда.

Наконец, супергидрофобные поверхности из-за многомодальной шероховатости и низкой поверхностной энергии имеют меньшую площадь, реально контактирующую с водой. Этот фактор также снижает измеряемую адгезию за счет частичного сохранения гетерогенного режима смачивания при кристаллизации воды и меньшей площади контакта льда с твердым телом.

Однако, супергидрофобные подложки, легко сохраняющие гетерогенный режим смачивания при переохлаждении воды, могут переходить в гомогенный режим даже при не очень значительных пересыщениях водяных паров. Это приводит к увеличению доли смоченной площади. В таком случае ожидается образование замороженного гало и мениска вокруг области контакта капли с подложкой и внутри микропористой текстуры под каплей, при этом в нанотекстуре вода будет находиться в переохлажденном состоянии. Перечисленные процессы, конечно, могут приводить к увеличению прочности адгезионного контакта льда с подложкой, как за счет увеличения площа-

ди реального контакта лед/твердое тело, так и за счет механического сцепления льда с элементами текстуры. Однако на супергидрофобных противобледенительных покрытиях закристаллизовавшиеся в нанопористой текстуре мениски воды и гало вокруг основания капли, образующиеся на квазиadiaбатической стадии кристаллизации воды, находятся в метастабильном состоянии [19]. Это вызывает самопроизвольную сублимацию воды/льда как из пористой текстуры, так и из замерзшего гало после того, как температура воды/льда примет значение температуры окружающей среды и давление паров вокруг мениска станет равновесным. Хотя этот процесс может занимать несколько часов, он способствует снижению фактической прочности адгезионного контакта льда к супергидрофобной поверхности и может быть эффективно использован на практике для облегчения очистки поверхности ото льда.

ВЫВОДЫ

Новая экспериментальная установка, разработанная в данной работе, позволила получить статистически надежные значения прочности адгезионного контакта льда к поверхностям гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных подложек в широком интервале температур. Представленные экспериментальные данные показали существование заметной температурной зависимости для всех исследуемых типов образцов. Также установлено, что придание поверхности гидрофобных и супергидрофобных свойств в разы снижает прочность адгезионного контакта льда к твердой поверхности. Помимо значительно более низких значений прочности адгезии льда к супергидрофобным образцам, обнаружилось, что для них также характерно уменьшение этих значений с увеличением времени релаксации льда. Наблюдаемое явление может быть объяснено образованием метастабильных ледяных менисков внутри бороздок шероховатой поверхности во время квазиadiaбатической стадии замерзания воды с последующей их сублимацией при релаксации межфазной зоны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-29-13011).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Makkonen L.* // Journal of Adhesion Science and Technology. 2012. V. 26. № 4–5. P. 413–445.
2. *Menini R., Farzaneh M.* // Journal of Adhesion Science and Technology. 2011. V. 25. № 9. P. 971–992.
3. *Chen J., Liu J., He M. et al.* // Applied Physics Letters. 2012. V. 101. № 11. P. 111603.
4. *Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K. et al.* // Langmuir. 2011. T. 27. № 1. P. 25–29.
5. *Bharathidasan T., Vijay Kumar S., Bobji M.S. et al.* // Applied Surface Science. 2014. V. 314. P. 241–250.
6. *Work A., Lian Y.* // Progress in Aerospace Sciences. 2018. V. 98. P. 1–26.
7. *Rønneberg S., He J., Zhang Z.* // Journal of Adhesion Science and Technology. 2020. V. 34. № 3. P. 319–347.
8. *Laforte C., Laforte J.L., Carrière J.C.* // Proceedings of the International Workshop on Atmospheric Icing of Structures, IWAIS. 2002. V. 6.
9. *Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* // Coatings. 2020. V. 10. № 7. P. 648.
10. *Rønneberg S., Zhuo Y., Laforte C. et al.* // Coatings. 2019. V. 9. № 10. P. 678.
11. *Laforte C., Beisswenger A.* // Proceedings of the 11th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures, IWAIS, Montreal, QC, Canada, 2005. P. 12–16.
12. *Höhne S., Hoch C., Böhm C. et al.* // Langmuir. 2020. V. 36. P. 4465–4476.
13. *Чулкова Е.В., Емельяненко А.М., Емельяненко К.А. и др.* // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 436–442.
14. *Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2022. V. 606. P. 556–566.
15. *Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 2. С. 178–193.
16. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* // Inorganic Materials. 2011. V. 47. P. 1667–1675.
17. *Work A.H.* // AIAA Aviation 2020 Forum. 2020. P. 2801.
18. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
19. *Boinovich L., Emelyanenko A.M.* // Langmuir. 2014. V. 30. № 42. P. 12596–12601.
20. *Wang F., Lv F., Liu Y. et al.* // Journal of Adhesion Science and Technology. 2013. V. 27. № 1. P. 58–67.
21. *Zou M., Beckford S., Wei R. et al.* // Applied surface science. 2011. V. 257. № 8. P. 3786–3792.

УДК 667.6,667.7

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЗОКРАСИТЕЛЯ АМАРАНТА НА РИСОВОЙ ЛУЗГЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ БРОМИДОМ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ, В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г. S. Chowdhury¹, P. Ghosh¹, Md. T. R. Joy², S. Karmaker¹, T. K. Saha¹, *¹Department of Chemistry, Jahangirnagar University,
Savar, Dhaka 1342, Bangladesh²Department of Chemistry, Jashore University of Science and Technology,
Jashore 7408, Bangladesh

*e-mail: tksaha_ju@yahoo.com

Поступила в редакцию 09.05.2021 г.

После доработки 07.10.2021 г.

Принята к публикации 16.10.2021 г.

Для удаления анионоактивного азокрасителя амаранта из водного раствора был предложен экологически безопасный эффективный адсорбент – рисовая лузга, модифицированная бромидом гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ-РЛ). Синтезированный адсорбент ЦТАБ-РЛ был охарактеризован с помощью Фурье инфракрасной спектроскопии (FTIR). Для ЦТАБ-РЛ определена точка нулевого заряда, соответствующая значению pH 5.85. Адсорбция амаранта на ЦТАБ-РЛ была подтверждена данными сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) и энергодисперсионного анализа с применением рентгеновского излучения (EDX). Эксперименты по кинетике адсорбции красителя проводились при различных временах контакта с раствором, pH раствора, концентрации красителя в растворе, ионной силе и температуре. Максимальная адсорбция красителя наблюдалась при pH 2. Кинетические данные адсорбции амаранта соответствовали кинетической модели псевдотортого порядка. Данные равновесной адсорбции описывались изотермой Ленгмюра с максимальной адсорбционной способностью красителя 125 мкмоль/г ЦТАБ-РЛ при 45°C. Было определено, что энергия активации (E_a) процесса адсорбции красителя равна 18.71 кДж/моль. Термодинамический анализ показал, что адсорбция красителя амаранта на ЦТАБ-РЛ представляет собой спонтанный эндотермический процесс. Десорбцию амаранта адсорбентом ЦТАБ-РЛ из раствора красителя проводили в растворах NaOH при pH 13. Наконец, показано, что после рециклирования ЦТАБ-РЛ можно использовать без существенной потери его адсорбционной способности.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, термодинамика, десорбция, гексадецилтриметиламмоний бромид, рисовая лузга.

DOI: 10.31857/S0023291222020021

1. ВВЕДЕНИЕ

Стремление человечества к повышению индустриализации всех областей жизнедеятельности приводит к увеличению количества загрязнения и в настоящее время загрязнение воды является острой проблемой для многих стран. Большое количество органических загрязнителей поступает из текстильной, красильной и пищевой промышленности. Неочищенные стоки этих производств, как правило, смешиваются с открытой водой и загрязняют водную среду. Исследователи постоянно пытаются решить эту жизненно важную проблему. Удалить вредные красители из водного раствора можно с помощью наиболее признанного и экономичного метода адсорбции [1–3]. Различные природные и модифицированные адсорбен-

ты, такие как хитозан [4], опилки и модифицированные опилки [5–9], обработанное джутовое волокно [10], отходы хлопка, активированного угля [11], пыль кокосовой койры [12], биокompозит косточки манго [13], порошок, полученный из банановой кожуры [14], обработанная кислотой кожура банана [15], скорлупа древесного яблока [16], активированные стебли хлопка [17], катионно-модифицированный порошок апельсиновой корки [18], натуральный и модифицированный жмых сахарного тростника [19, 20] использовались для удаления красителей из водного раствора. Однако адсорбционная способность этих адсорбентов по красителям незначительна. Поэтому исследователи пытаются разработать новые адсорбенты с

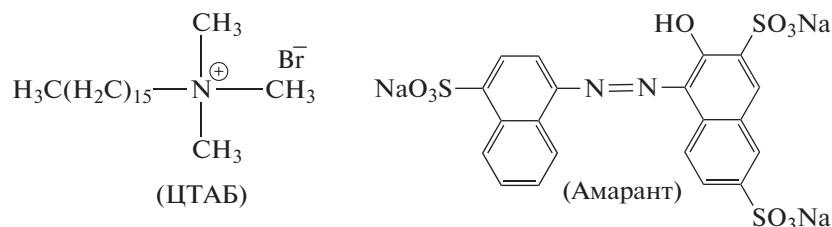


Рис. 1. Структура бромида гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ; слева) и амарантового красителя (справа).

лучшей адсорбционной способностью по отношению к красителям.

Рисовая лузга является дешевым побочным продуктом, производимым в больших количествах в сельском хозяйстве рисоперерабатывающей промышленностью в нашей стране, Бангладеш. Обзор литературы показывает, что натуральная рисовая лузга, зола рисовой шелухи и модифицированная рисовая лузга использовались для удаления различных загрязняющих веществ, таких как фенол [21], прямые красители [21], метилвиолет 10В [23], индигокармин [24], метиленовый синий [21, 25, 26], родамин Б [27, 28], малахитовый зеленый [29, 30], эриохром черный-Т [31], эозин Y и красный X-GRL [32], амарант [33] и Конго красный [34] из водного раствора. Однако удаление амарантового красителя (рис. 1 справа) из водного раствора с помощью рисовой лузги, модифицированной катионным поверхностно-активным веществом бромидом гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ-РЛ, рис. 1 слева), ранее не исследовалось. Амарант является важной моделью синтетического азокрасителя и широко используется для придания привлекательного красного цвета сиропам, напиткам и сладостям [35]. Сообщается, что амарант может вызывать многочисленные неблагоприятные последствия для здоровья, такие как высокая генотоксичность, цитостатичность и цитотоксичность [36].

Недавно мы обнаружили, что опилки, обработанные бромидом гексадецилпиридиния, являются эффективным адсорбентом для удаления красного пищевого красителя (Allura Red AC) из водной среды [5]. Этот значительный результат вдохновил нас на разработку ЦТАБ-РЛ для удаления красителя амаранта из водной среды. Здесь мы детально описываем синтез ЦТАБ-РЛ с целью улучшения адсорбционной способности адсорбента по отношению к анионным красителям. Полученный ЦТАБ-РЛ был охарактеризован с помощью Фурье-ИК спектроскопии пропускания. Адсорбция красителя амаранта на ЦТАБ-РЛ исследовалась с помощью полевой эмиссионной электронной микроскопии (FE-SEM) в сочетании с энергодисперсионным анализом (EDX). Влияние времени контакта, pH раствора, концентрации амарантового красителя, ионной силы и температуры раствора на кинетику адсорбции

красителя изучали в порционных экспериментах. Кроме того, равновесная адсорбция амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в водной среде исследовалась при различных температурах. Данные по кинетике адсорбции анализировали с использованием кинетических моделей псевдопервого и псевдвторого порядка, моделей Эловича, пленочной диффузии и внутримолекулярной диффузии. Данные равновесной адсорбции красителя исследовали с помощью моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Также было исследовано повторное использование ЦТАБ-РЛ для извлечения красителя из водного раствора. Наконец, были определены термодинамические параметры процесса адсорбции.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

Катионоактивное ПАВ бромид гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ) и азокраситель амарант (Sigma-Aldrich, Германия) использовали без дополнительной очистки. Химическая структура амаранта и ЦТАБ представлена на рис. 1. Остальные реагенты, использованные в этом эксперименте, были марки "ХЧ". Во всех экспериментах использовалась дистиллированная и деионизированная вода.

2.2. Приготовление и характеристика адсорбента

Рисовая лузга (РЛ) была приобретена на региональном рынке Савара, Дакка, Бангладеш. Неочищенную РЛ многократно очищали дистиллированной водой от грязи и сушили на воздухе. Обезвоженную РЛ измельчали в порошок и промывали петролевым эфиром для удаления красящих компонентов и других загрязнений. Обесцвеченную РЛ обрабатывали горячей дистиллированной водой (60°C), затем сушили при 80°C в течение 24 часов в печи. Обезвоженный порошок РЛ отделяли с помощью различных калиброванных сеток, а затем РЛ с размером частиц менее 75 мкм сохраняли в эксикаторе для использования.

Для приготовления ЦТАБ-РЛ рисовую лузгу (15 г; размер частиц: 0–75 мкм) переносили в химический стакан на 500 мл, содержащий 200 мл

1% (вес/объем) раствора ЦТАБ. Смесь перемешивали магнитной мешалкой при 120 об./мин и комнатной температуре (30°C) в течение 24 часов. Отделяя ЦТАБ-РЛ от смеси, ее повторно промывали деионизированной водой для удаления удерживаемого на поверхности ЦТАБ до тех пор, пока не переставали определяться бромид-ионы при добавлении к фильтрату 0.1 моль/л раствора AgNO_3 . После этого ЦТАБ-РЛ высушивали при 110°C в течение 12 часов и хранили в запечатанной стеклянной бутылке для дальнейшего использования.

Для измерения Фурье спектров пропускания для РЛ и РЛ, модифицированной ЦТАБ, порошок запрессовывали в таблетки с КВг. Спектры в частотном интервале 4000–400 см^{-1} измеряли на Фурье-ИК спектрометре (IRPrestige-21, Shimadzu, Japan). Потенциал нулевого заряда (pH_{pzc}) ЦТАБ-РЛ рассчитывался методом дрейфа рН [37].

Поверхностную морфологию и элементы рисовой лузги, модифицированной ЦТАБ, изучали до и после адсорбции амарантового красителя, используя полевую эмиссионную растровую электронную микроскопию (РЭМ) совместно с энергодисперсионным анализом рентгеновских лучей (EDX) на сканирующем растровом электронном микроскопе с катодом Шоттки (JSM-7610F, JEOL Ltd., Япония).

2.3. Порционные эксперименты по адсорбции

Чтобы охарактеризовать адсорбцию амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в водном растворе, были проведены порционные эксперименты по адсорбции в течение длительного времени. Этот эксперимент выполнялся в 125 мл закупоренных флаконах с адсорбентом (0.1 г) и 100 мкмоль/л раствора амаранта (25 мл) [38]. Для поддержания фиксированного значения рН, который измеряли с помощью рН-метра (Adwa AD8000), в раствор красителя добавляли либо 1 моль/л раствор HCl , либо 1 моль/л раствор NaOH . Для обеспечения равновесной адсорбции флаконы с образцами встряхивали в термостатируемом шейкере при комнатной температуре ($30 \pm 0.2^\circ\text{C}$) со скоростью 120 об./мин. Крышки на каждой бутылке позволяли значительно снизить испарение при высоких температурах. Для анализа концентрации красителя в растворе, через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора и центрифугировали при 4000 об./мин в течение 5 мин. Концентрацию амарантового красителя в супернатанте определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония) при $\lambda_{\text{max}} = 521$ нм (для рН 1–10) и 502 нм (для рН 11–13). Расчетная молярная абсорбционная способность амарантового красителя составила 20.9×10^3 л/моль см при 521 нм и 13.0×10^3 л/моль см при 502 нм соответственно. Коли-

чество красителя, адсорбированного на ЦТАБ-РЛ в произвольный момент времени t , q_t (мкмоль/г) и в момент равновесия, q_e (мкмоль/г), рассчитывали по следующим уравнениям:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

и

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (2)$$

где C_0 , C_t и C_e , измеряемые в мкмоль/л, — концентрации красителя в растворе в начальный момент времени, в момент времени t и при равновесии, соответственно; V (л) — объем раствора красителя, а m (г) — вес сухого адсорбента.

Также исследовали кинетику адсорбции при различных концентрациях растворов красителей (от 200 до 1200 мкмоль/л), ионной силе (от 0.01 до 0.20 моль/л) и температурах (30, 35, 40 и 45°C). Для контроля ионной силы раствора красителя использовали раствор KCl (1 моль/л). Исследования адсорбционного равновесия проводили при различных температурах (30, 35, 40 и 45°C) и рН 2. Для эксперимента по десорбции в качестве растворителя использовали раствор NaOH с концентрацией 0.1 моль/л (рН 13). После первой адсорбции насыщенный амарантовым красителем адсорбент ЦТАБ-РЛ собирали и сушили при комнатной температуре (30°C) в течение 12 часов. Высушенный адсорбент переносили в 25 мл 0.1 моль/л раствора NaOH , встряхивали в течение 420 мин и оценивали степень десорбции. Все данные, представленные в этой статье, являются средними значениями по двум измерениям.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеризация адсорбента

FTIR спектры пропускания для РЛ и ЦТАБ-РЛ показаны на рис. 2. Спектр РЛ (рис. 2а) демонстрирует типичные полосы колебаний при 3390 см^{-1} (широкая полоса) для валентных колебаний О–Н групп, 1687 см^{-1} для карбонильной группы (C=O) карбоксилата, 2935 см^{-1} для валентных С–Н колебаний, 1461 см^{-1} для деформационных колебаний CH_2 групп, 1380 см^{-1} для деформационных колебаний CH_3 групп, 1238 см^{-1} для валентных С–О колебаний, 1076 и 1060 см^{-1} для валентных колебаний связей Si–O–Si. Эти полосы в основном являются следствием наличия целлюлозы, лигнина и кремнезема в РЛ. Пики групп ОН и C=O указывают на присутствие –COOH в РЛ [39]. Полосы 785 и 463 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей Si–H свежей РЛ.

На Фурье спектре пропускания ЦТАБ-РЛ (рис. 2б) наблюдается несколько пиков, характерных для немодифицированной РЛ, такие, как

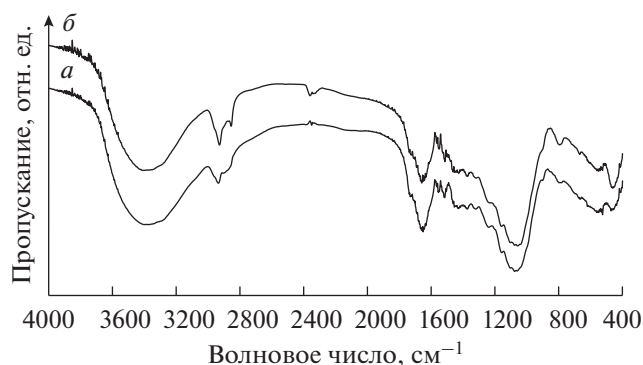


Рис. 2. Фурье-спектры пропускания РЛ (а) и ЦТАБ-РЛ (б), запрессованных в таблетку КВг.

широкий пик при 3400 см^{-1} , относящийся к валентным колебаниям О–Н групп, полосы 1659 см^{-1} карбонильной группы (С=О) карбоксилата, 1074 и 1053 см^{-1} для валентных колебаний связей Si–O–Si, 788 и 459 см^{-1} для валентных колебаний Si–H. Дополнительные пики при 2928 и 2855 см^{-1} связаны с валентными С–Н колебаниями соответственно концевых групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ алифатического хвоста ПАВ [40]. Таким образом, подтверждается наличие ЦТАБ на поверхности модифицированного РЛ. Добавление ЦТАБ к РЛ приводит к образованию адмицелл на поверхности частиц РЛ, как это было замечено ранее для нанокристаллов целлюлозы, модифицированной ЦТАБ [41]. Формирование адмицелл в [41] объясняется гидрофобным притяжением между гидрофобными хвостами адсорбированных и свободных молекул ПАВ.

Значение pH_{pzc} для ЦТАБ-РЛ было оценено в 5.85. Это означает, что поверхность ЦТАБ-РЛ будет положительно заряженной при $\text{pH} < 5.85$, что благоприятно для адсорбции отрицательно заряженных молекул адамантанового красителя. Напротив, поверхность ЦТАБ-РЛ становится отрицательно заряженной при увеличении pH раствора выше 5.85, противодействуя адсорбции молекул красителя.

3.2. Подтверждение адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ методами РЭМ и EDX

Сканирующая электронная микроскопия является очень функциональным инструментом для исследования морфологии поверхности адсорбентов. Морфологию поверхности образцов наблюдали с помощью автоэмиссионного расторового электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией при ускоряющем напряжении 5 кВ. На рис. 3 показаны FE-SEM изображения поверхности ЦТАБ-РЛ до и после адсорбции красителя. Видно, что поверхность ЦТАБ-РЛ является ше-

роховатой и нерегулярной (рис. 3а), что, возможно, обеспечивает больше пространства для адсорбции молекул красителя. После адсорбции амарантового красителя поверхность СТАВ-РН стала более шероховатой (рис. 3б). Видно, что некоторые частицы прилипли к поверхности ЦТАБ-РЛ, что свидетельствует о присутствии молекул амаранта на поверхности ЦТАБ-РЛ [5].

Энергодисперсионный анализ поверхности ЦТАБ-РЛ показывает, что основными химическими компонентами до адсорбции красителя являются С, О и N (рис. 3в). Пик S появился на EDX спектре поверхности ЦТАБ-РЛ после адсорбции амарантового красителя (рис. 3г). Кроме того, массовый процент N увеличился с 7.2 до 9.4%. Поскольку молекула амаранта имеет в своей структуре атомы N и S (рис. 1), можно сказать, что данные EDX еще раз подтверждают, что молекулы амаранта адсорбировались на поверхности ЦТАБ-РЛ [5].

3.3. Влияние времени контакта

Влияние времени взаимодействия на адсорбцию амаранта на ЦТАБ-РЛ проверяли в водной среде ($\text{pH} 2$) при 30°C . Результаты показали, что поглощение ультрафиолетового излучения с длиной волны 521 нм раствором амарантового красителя постепенно снижалось с увеличением времени контакта. Это означает, что адсорбция красителя из раствора на поверхности ЦТАБ-РЛ со временем постепенно увеличивалась. Влияние времени взаимодействия на величину адсорбции амарантового красителя (q_t) на ЦТАБ-РЛ показано на рис. 4. Наблюдается, что краситель интенсивно адсорбируется на ЦТАБ-РЛ в течение первых 15 мин, а затем скорость адсорбции красителя постепенно снижается со временем и по истечении 120 мин практически наступает адсорбционное равновесие. Однако степень адсорбции красителя мониторируют до 180 мин, чтобы подтвердить равновесную адсорбцию. Высокая скорость адсорбции красителя на начальном этапе является следствием адсорбции молекул красителя на развитой периферийной поверхности ЦТАБ-РЛ. При полном насыщении периферийной поверхности молекулами красителя скорость адсорбции снижается. На последующем этапе молекулы красителя начинают диффундировать в полости частиц адсорбента с меньшей скоростью адсорбции [42]. Поэтому в последующих исследованиях использовали время контакта 180 мин.

3.4. Влияние pH раствора

На адсорбцию амаранта на СТАВ-РН сильно влияет pH раствора, поскольку заряд поверхности адсорбента контролируется pH раствора [43]. В данной работе мы изучили кинетику адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в водном

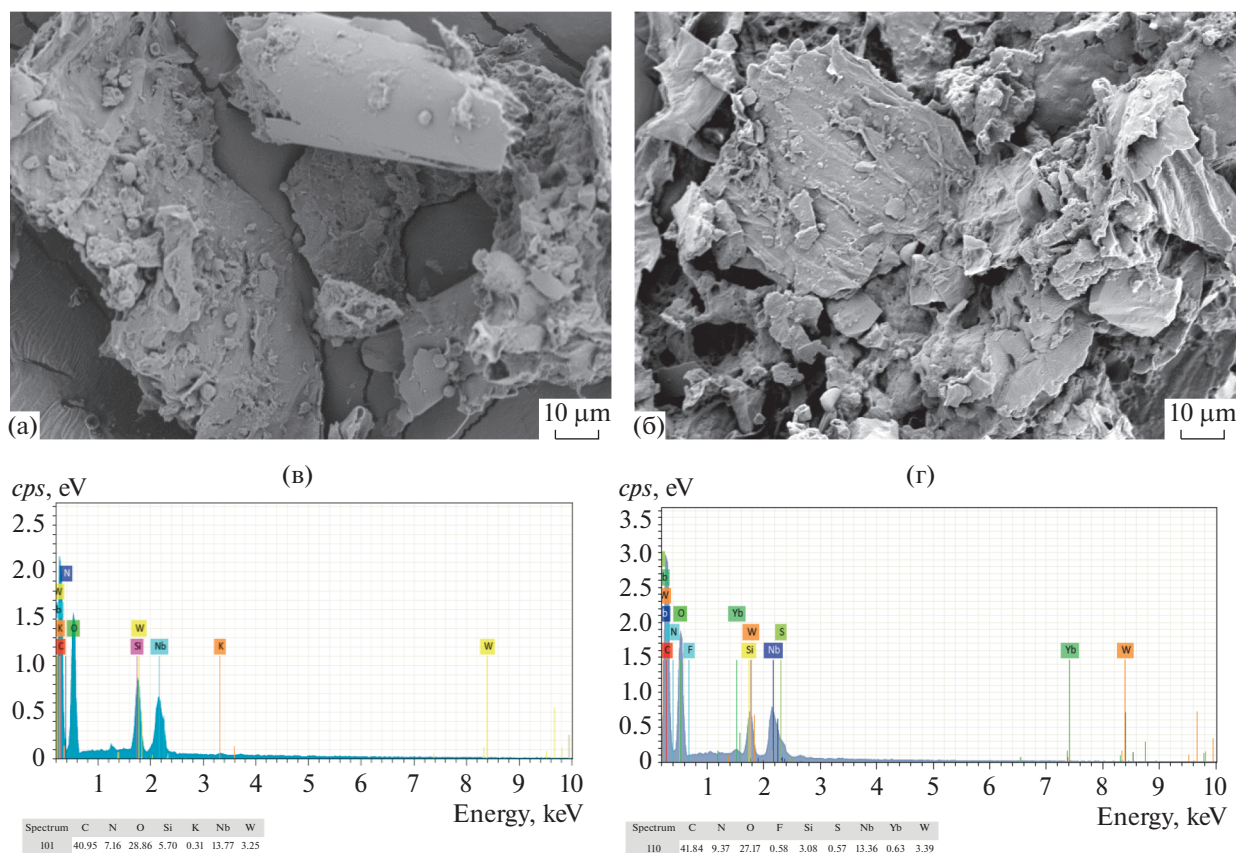


Рис. 3. Электронно-микроскопические (FE-SEM) изображения и результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) до (а, в) и после (б, г) адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ.

растворе при pH 2–10 с фиксированной концентрацией красителя (100 мкмоль/л) в растворе и дозировкой адсорбента (0.1 г) в течение 180 мин. Величина адсорбции амаранта на ЦТАБ-РЛ в зависимости от времени контакта при различных pH раствора показана на рис. 5I. Начальная скорость адсорбции красителя, h (мкмоль/(г мин)), значительно уменьшалась с ростом pH раствора (табл. 1). Из рис. 5 видно, что зависимость равновесного количества адсорбированного красителя q_e от pH раствора имеет характер, аналогичный наблюдаемому для начальной скорости адсорбции красителя (табл. 1). Расчетное максимальное количество адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ составило 24.84 мкмоль/г при pH раствора 2.

Было обнаружено, что pH_{pzc} ЦТАБ-РЛ составляет 5.85. При pH 2 поверхности ЦТАБ-РЛ становились положительно заряженными, что притягивало молекулы анионного красителя, повышая скорость адсорбции. Наоборот, при повышении pH раствора выше pH_{pzc} поверхности частиц ЦТАБ-РЛ превращались в отрицательно заряженные, что приводило к электростатическому отталкиванию между ЦТАБ-РЛ и молекулами амарантового красителя [44], что в конечном итоге

приводило к меньшей адсорбции красителя на ЦТАБ-РЛ. Аналогичный результат был отмечен и при адсорбции красителя Allura Red AC на опилках, обработанных бромидом гексадецилпиридиния [5]. Поэтому, все остальные кинетические

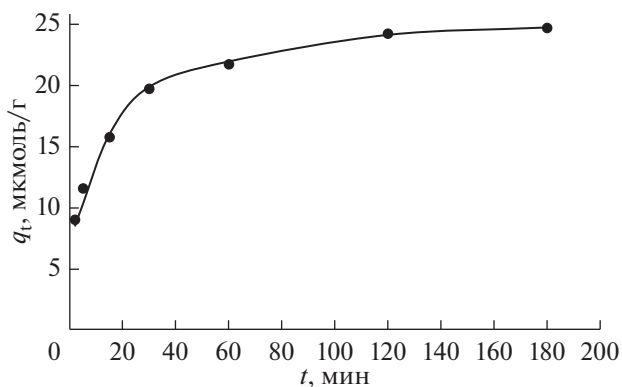


Рис. 4. Изменение количества адсорбированного на поверхность ЦТАБ-РЛ амарантового красителя (q_t) со временем контакта (t). pH раствора 2; размер частиц ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 100 мкмоль/л; объем раствора 25 мл; загрузка адсорбента 0.1 г; температура 30°C.

Таблица 1. Кинетические параметры, полученные при применении различных кинетических моделей для описания адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в водных средах

| Варьируемый параметр | Кинетическая модель псевдопервого порядка | | | | Кинетическая модель псевдотортого порядка | | | | Кинетическая модель Еловича | | | | | | |
|---|---|--------------------------|---------------|-------|---|--------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------|------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------|-------|------------------|
| | $q_e^{(exp)}$, мкмоль/г | $q_e^{(cal)}$, мкмоль/г | k_1 , 1/мин | R^2 | Δq_t , % | $q_e^{(cal)}$, мкмоль/г | k_2 , г/мкмоль·мин | h , мкмоль/г·мин | R^2 | Δq_t , % | $q_e^{(cal)}$, мкмоль/г | α , мкмоль/г·мин | β , г/мкмоль | R^2 | Δq_t , % |
| Варьируемый параметр: рН раствора (1-я колонка); размер частиц: ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 100 мкмоль/л; температура 30°C | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | 24.84 | 14.76 | 0.029 | 0.979 | 4.26 | 25.71 | 0.005 | 3.47 | 0.999 | 1.25 | 27.86 | 3.80×10^1 | 0.27 | 0.990 | 2.33 |
| 3 | 23.99 | 19.62 | 0.046 | 0.979 | 2.90 | 25.06 | 0.005 | 3.23 | 0.999 | 1.44 | 24.58 | 1.57×10^1 | 0.27 | 0.985 | 1.07 |
| 4 | 23.66 | 19.37 | 0.037 | 0.997 | 2.92 | 25.00 | 0.004 | 2.59 | 0.999 | 1.63 | 24.89 | 6.03×10^0 | 0.22 | 0.981 | 1.56 |
| 5 | 21.62 | 16.54 | 0.041 | 0.978 | 3.48 | 23.09 | 0.004 | 2.21 | 0.999 | 1.87 | 23.69 | 5.62×10^0 | 0.23 | 0.964 | 2.22 |
| 6 | 20.89 | 14.47 | 0.033 | 0.946 | 4.04 | 22.27 | 0.004 | 2.05 | 0.999 | 1.87 | 22.58 | 5.23×10^0 | 0.24 | 0.971 | 2.08 |
| 7 | 20.56 | 13.86 | 0.029 | 0.941 | 4.20 | 21.88 | 0.004 | 1.97 | 0.999 | 1.86 | 21.91 | 4.45×10^0 | 0.24 | 0.990 | 1.88 |
| 8 | 19.91 | 17.87 | 0.041 | 0.997 | 2.39 | 21.55 | 0.004 | 1.65 | 0.999 | 2.14 | 20.92 | 4.15×10^0 | 0.25 | 0.978 | 1.68 |
| 9 | 19.42 | 19.13 | 0.048 | 0.996 | 0.92 | 21.14 | 0.004 | 1.57 | 0.999 | 2.25 | 21.04 | 4.28×10^0 | 0.25 | 0.975 | 2.19 |
| 10 | 18.31 | 17.15 | 0.042 | 0.991 | 1.96 | 20.16 | 0.003 | 1.31 | 0.999 | 2.48 | 21.53 | 4.84×10^0 | 0.25 | 0.978 | 3.27 |
| Варьируемый параметр: начальная концентрация красителя (1-я колонка, мкмоль/л); рН раствора 2; размер частиц: ≤ 75 мкм; температура 30°C | | | | | | | | | | | | | | | |
| 200 | 49.37 | 22.02 | 0.029 | 0.979 | 3.53 | 50.51 | 0.004 | 10.91 | 0.999 | 0.72 | 51.42 | 1.30×10^2 | 0.16 | 0.982 | 0.97 |
| 500 | 80.99 | 52.70 | 0.038 | 0.990 | 2.19 | 84.75 | 0.002 | 12.12 | 0.999 | 0.80 | 84.12 | 5.81×10^1 | 0.08 | 0.966 | 0.73 |
| 700 | 99.88 | 66.76 | 0.034 | 0.992 | 1.92 | 104.17 | 0.001 | 12.64 | 0.999 | 0.69 | 104.89 | 5.01×10^1 | 0.06 | 0.965 | 0.75 |
| 800 | 103.76 | 70.86 | 0.039 | 0.991 | 1.84 | 107.53 | 0.001 | 15.04 | 0.999 | 0.62 | 103.86 | 1.14×10^2 | 0.07 | 0.977 | 0.10 |
| 1000 | 106.22 | 33.80 | 0.013 | 0.845 | 2.67 | 107.53 | 0.002 | 23.15 | 0.999 | 0.36 | 101.61 | 3.61×10^3 | 0.11 | 0.989 | 0.67 |
| 1200 | 106.34 | 31.98 | 0.028 | 0.845 | 2.70 | 107.53 | 0.003 | 38.46 | 0.999 | 0.34 | 113.12 | 1.28×10^4 | 0.11 | 0.989 | 0.82 |
| Варьируемый параметр: ионная сила раствора (1-я колонка, моль/л); | | | | | | | | | | | | | | | |
| рН раствора 2; размер частиц: ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 300 мкмоль/л; температура 30°C | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0.01 | 74.69 | 29.38 | 0.050 | 0.969 | 2.15 | 75.19 | 0.013 | 71.43 | 0.999 | 0.32 | 74.04 | 1.26×10^3 | 0.14 | 0.966 | 0.36 |
| 0.05 | 74.67 | 29.90 | 0.043 | 0.984 | 1.37 | 76.34 | 0.004 | 24.27 | 1.000 | 0.58 | 75.61 | 1.57×10^3 | 0.14 | 0.973 | 0.43 |
| 0.10 | 74.41 | 27.93 | 0.031 | 0.963 | 2.47 | 75.76 | 0.004 | 20.58 | 0.999 | 0.52 | 78.05 | 1.09×10^3 | 0.13 | 0.980 | 0.85 |
| 0.15 | 74.35 | 28.31 | 0.026 | 0.963 | 2.44 | 75.76 | 0.004 | 18.25 | 0.999 | 0.53 | 74.80 | 7.14×10^2 | 0.13 | 0.984 | 0.30 |
| 0.20 | 74.33 | 25.41 | 0.024 | 0.950 | 2.34 | 75.76 | 0.003 | 16.86 | 0.999 | 0.54 | 78.38 | 5.63×10^2 | 0.12 | 0.986 | 0.90 |
| Варьируемый параметр: температура (1-я колонка, °C); рН раствора 2; размер частиц: ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 500 мкмоль/л | | | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | 80.99 | 43.81 | 0.023 | 0.852 | 2.51 | 80.73 | 0.001 | 9.47 | 0.999 | 0.21 | 92.70 | 2.41×10^1 | 0.06 | 0.969 | 1.41 |
| 35 | 83.92 | 44.90 | 0.025 | 0.903 | 2.48 | 83.35 | 0.001 | 11.17 | 1.000 | 0.30 | 96.78 | 3.08×10^1 | 0.06 | 0.968 | 1.42 |
| 40 | 87.44 | 44.94 | 0.027 | 0.922 | 2.49 | 86.87 | 0.002 | 13.50 | 1.000 | 0.29 | 91.82 | 4.91×10^1 | 0.07 | 0.957 | 0.80 |
| 45 | 89.79 | 43.91 | 0.026 | 0.968 | 2.51 | 89.87 | 0.002 | 15.75 | 0.999 | 0.11 | 47.80 | 3.18×10^0 | 0.08 | 0.987 | 2.41 |

эксперименты проводились в водном растворе при pH 2.

3.5. Влияние начальной концентрации красителя

Величина адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в зависимости от времени контакта при различной концентрации красителя в растворах (pH 2) и при температуре 30°C показана на рис. S2. Начальная скорость адсорбции красителя h (мкмоль/г мин) увеличивалась с увеличением концентрации красителя в растворе (табл. 1), что свидетельствует о том, что адсорбция амаранта на ЦТАБ-РЛ зависит от концентрации красителя в растворе. С увеличением концентрации красителя от 200 до 1200 мкмоль/л величина равновесной адсорбции красителя также увеличивалась с 49.37 до 106.34 мкмоль/г (табл. 1). Высокая концентрация красителя в растворе обеспечивает подавление сопротивления массопереносу молекул между жидкой и твердой фазами [38]. Аналогичные явления отмечались и при адсорбции красителей реактивный синий 4 и реактивный черный 5 на хитозан в водном растворе [4, 45].

3.6. Влияние ионной силы

Изменение количества адсорбированного красителя амаранта на ЦТАБ-РЛ в зависимости от времени контакта исследовали в водном растворе (pH 2) при различной ионной силе раствора и начальной концентрации амарантового красителя 300 мкмоль/л при 30°C. Результаты представлены на рис. S3. Установлено, что равновесная адсорбция красителя на ЦТАБ-РЛ постепенно снижается с ростом ионной силы раствора красителя (табл. 1). Эти результаты могут быть объяснены конкурентным эффектом между анионами красителя и ионами хлора (из KCl) за активные сорбционные центры ЦТАБ-РЛ, что было замечено ранее при адсорбции реактивного оранжевого 13 (RO13) на хлопьях семян джекфрута [46] и реактивного желтого 145 (RY145) при адсорбции на хитозан [47] в водной среде. Это также свидетельствует о наличии электростатических взаимодействий между молекулами красителя и частицами адсорбента.

3.7. Влияние температуры

Кинетику адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ исследовали в водном растворе (pH 2) при различных температурах с фиксированной начальной концентрацией красителя 500 мкмоль/л в течение 180 мин. Результаты представлены на рис. S4. Видно, что скорость адсорбции красителя и степень равновесной адсорбции красителя увеличивались с повышением температуры раствора от 30 до 45°C (табл. 1). Следовательно, молекулы красителя амаранта более

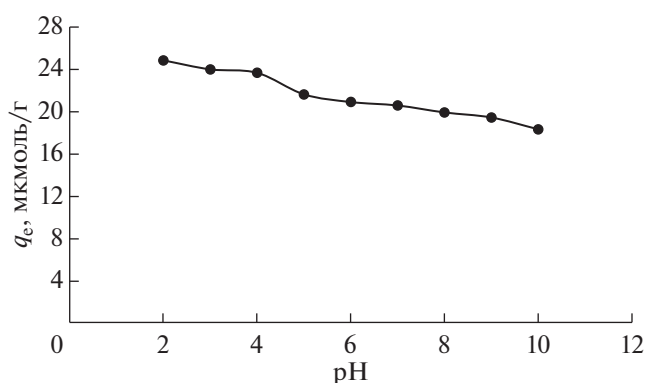


Рис. 5. Влияние pH на величину равновесной адсорбции (q_e) амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ из водного раствора.

эффективно взаимодействовали с функциональными группами ЦТАБ-РЛ при более высокой температуре из-за повышенной гибкости молекул красителя при более высокой температуре. Предполагается, что более высокая температура раствора может вызывать эффект растяжения во внутренней конфигурации ЦТАБ-РЛ [48], как это наблюдается при адсорбции амаранта на кожуре граната [49], реактивного черного 5 и RY145 на хитозане [45, 47] из водного раствора.

3.8. Кинетическое моделирование

Для описания механизма адсорбции красителя данные, полученные в ходе порционных исследований адсорбции, обрабатывались в рамках кинетических моделей псевдопервого [50] и псевдovторого [51] порядка, моделей Эловича [52], пленочной диффузии [53] и внутричастичной диффузии [54]. Кинетическая модель псевдопервого порядка выражается уравнением (3) [50]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.0303} t, \quad (3)$$

где k_1 (1/мин) – константа скорости сорбции псевдопервого порядка, определенная из наклона зависимости $\lg(q_e - q_t)$ от t .

Нелинейная форма кинетической модели псевдovторого порядка описывается уравнением (4) [51]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)}, \quad (4)$$

где k_2 (г/мкмоль мин) – константа скорости сорбции псевдovторого порядка. Значения k_2 и q_e рассчитывались из наклона и отсекаемого на оси ординат отрезка для линейной аппроксимации зависимости $\frac{t}{q_t}$ от t . Начальная скорость адсорбции h (мкмоль/г мин) рассчитывалась по соотношению (5):

$$h = k_2 q_e^2. \quad (5)$$

Кинетическая модель Еловича описывается уравнением (6) [52]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t, \quad (6)$$

где α (мкмоль/г мин) обозначает начальную скорость адсорбции красителя, а β (г/мкмоль) – константа десорбции, используемая для оценки воздействия на поверхность и энергии активации хемосорбции. Константы Еловича определяли из графика зависимости q_t от $\ln t$.

Значимость и достоверность каждой модели можно проверить с помощью нормализованного стандартного отклонения (Δq_e %) [55], которое можно определить следующим соотношением:

$$\Delta q_e (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [(q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{cal})}) / q_{e(\text{exp})}]^2}{N - 1}}, \quad (7)$$

где N – количество экспериментальных точек, $q_{e(\text{exp})}$ (мкмоль/г) и $q_{e(\text{cal})}$ (мкмоль/г) – соответственно экспериментальная и расчетная адсорбция красителя в равновесии.

Кинетические параметры вместе с коэффициентами корреляции (R^2) и нормализованным стандартным отклонением (Δq_e), рассчитанные по различным кинетическим моделям, показаны в табл. 1. Стоит отметить, что значения R^2 , полученные для кинетической модели псевдвторого порядка (≥ 0.999), были значительно лучше, чем полученные для моделей псевдопервого порядка (≤ 0.997) и Еловича (≤ 0.990). Значения Δq_e , полученные для кинетической модели псевдвторого порядка, были меньше по сравнению со значениями, полученными для кинетических моделей псевдопервого порядка и Еловича (табл. 1). Более того, значения $q_{e(\text{cal})}$, рассчитанные по кинетической модели псевдвторого порядка, очень близки к экспериментальным значениям $q_{e(\text{exp})}$ (табл. 1), что свидетельствует о хорошем совпадении с кинетикой адсорбции псевдвторого порядка. Похожее согласие было обнаружено ранее для адсорбции RB5 и RY145 на хитозане в водной среде [45, 47].

Модель пленочной диффузии описывается уравнением (8) [53]:

$$\ln(1 - F) = -k_{fd} t, \quad (8)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e}, \quad (9)$$

где k_{fd} (1/мин) – константа скорости пленочной диффузии, F – достигнутая доля равновесной адсорбции. Константа скорости пленочной диффузии рассчитывалась из графика зависимости $\ln(1 - F)$ от t . Вычисленные значения k_{fd} и соот-

ветствующие величины коэффициента детерминации R^2 приведены в табл. 2.

Модель внутричастичной диффузии характеризуется уравнением (10) [54]:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + I, \quad (10)$$

где k_{id} (мкмоль/г мин^{0.5}) представляет собой константу скорости внутричастичной диффузии, а I (мкмоль/г) обозначает отсекаемый отрезок.

Типичные графики зависимости q_t от $t^{0.5}$ для адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ при различных исходных концентрациях красителя показаны на рис. S5. На каждом графике наблюдается по два линейных участка, что свидетельствует о двух явлениях в процессе адсорбции. Первое из них связано с быстрой внешней диффузией адсорбата к поверхности адсорбента с константой скорости k_{id1} , а второе – с медленной внутренней диффузией адсорбента с константой скорости k_{id2} [47]. Значения k_{id1} и k_{id2} , представленные в табл. 2, были определены по наклону соответствующих линий на рис. S5. Стоит отметить, что ни одна из прямых не проходит через начало координат (рис. S5), что свидетельствует о многогранности механизмов адсорбции данного красителя. Механизмы поверхностной адсорбции и внутричастичной диффузии могут быть ответственны за суммарный процесс сорбции, как это отмечалось для адсорбции красителя RY145 на хитозане в водной среде [47].

3.10. Параметры энергии активации

Значения k_2 , представленные в табл. 1 для различных температур, были использованы для расчета энергии активации адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в водной среде. Энергия активации (E_a), константа скорости (k_2) и температура (T) связаны соотношением (11) [56]:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + \text{constant}, \quad (11)$$

где $R = 8.314$ Дж/моль К – газовая постоянная. По представленным здесь данным, величина E_a была оценена в 18.71 кДж/моль по наклону графика $\ln k_2$ в зависимости от $1/T$ ($R^2 = 0.999$). Близкие по величине значения энергии активации в 25.52 кДж/моль наблюдались для адсорбции ремазола бриллиантового фиолетового на хитозане 10B [38], 25.40 кДж/моль для адсорбции красителя реактивного оранжевого 13 на хлопьях семян джекфрута [46] и 19.72 кДж/моль для адсорбции RY145 на хитозане [47]. Величина E_a отражает характер процесса адсорбции. Обычно она составляет 5–40 кДж/моль для процесса физической сорбции и 40–800 кДж/моль для процесса хемосорбции [57]. Таким образом, полученное здесь значение (18.71 кДж/моль) указывает на то, что

Таблица 2. Значения констант скорости диффузии в диффузионных моделях адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ

| Варьируемый параметр | Модель пленочной диффузии | | Модель внутричастичной диффузии | | | |
|---|---------------------------|-------|---|-------|---|-------|
| | k_{fd} , 1/мин | R^2 | k_{id1} , мкмоль/г мин ^{0.5} | R^2 | k_{id2} , мкмоль/г мин ^{0.5} | R^2 |
| Варьируемый параметр: рН раствора (1-я колонка); размер частиц ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 100 мкмоль/л; температура 30°C | | | | | | |
| 2 | 0.030 | 0.973 | 2.634 | 0.998 | 0.542 | 0.911 |
| 3 | 0.046 | 0.979 | 2.438 | 0.998 | 0.394 | 0.830 |
| 4 | 0.037 | 0.999 | 2.840 | 0.997 | 0.381 | 0.885 |
| 5 | 0.041 | 0.978 | 3.049 | 0.999 | 0.146 | 0.929 |
| 6 | 0.033 | 0.946 | 2.933 | 0.996 | 0.187 | 0.996 |
| 7 | 0.030 | 0.941 | 2.909 | 0.987 | 0.230 | 0.999 |
| 8 | 0.041 | 1.000 | 2.766 | 0.996 | 0.290 | 0.866 |
| 9 | 0.048 | 0.998 | 2.810 | 0.996 | 0.225 | 0.844 |
| 10 | 0.042 | 0.999 | 2.796 | 0.989 | 0.256 | 0.862 |
| Варьируемый параметр: начальная концентрация красителя (1-я колонка, мкмоль/л); рН раствора 2; размер частиц ≤ 75 мкм; температура 30°C | | | | | | |
| 200 | 0.029 | 0.979 | 4.782 | 0.965 | 0.603 | 0.950 |
| 500 | 0.038 | 0.990 | 9.053 | 0.987 | 1.074 | 0.813 |
| 700 | 0.034 | 0.992 | 11.072 | 0.983 | 1.808 | 0.889 |
| 800 | 0.039 | 0.991 | 9.731 | 0.991 | 1.710 | 0.854 |
| 1000 | 0.013 | 0.854 | 7.068 | 0.989 | 0.989 | 0.890 |
| 1200 | 0.013 | 0.854 | 6.432 | 0.960 | 1.056 | 0.935 |
| Варьируемый параметр: ионная сила раствора (1-я колонка, моль/л); рН раствора 2; размер частиц ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 300 мкмоль/л; температура 30°C | | | | | | |
| 0.01 | 0.050 | 0.969 | 5.010 | 0.982 | 0.125 | 0.909 |
| 0.05 | 0.043 | 0.983 | 4.886 | 0.980 | 0.257 | 0.912 |
| 0.10 | 0.031 | 0.963 | 4.834 | 0.975 | 0.468 | 0.988 |
| 0.15 | 0.026 | 0.950 | 4.990 | 0.971 | 0.629 | 1.000 |
| 0.20 | 0.024 | 0.946 | 5.048 | 0.981 | 0.746 | 0.997 |
| Варьируемый параметр: температура (1-я колонка, °C); рН раствора 2; размер частиц ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 500 мкмоль/л | | | | | | |
| 30 | 0.023 | 0.852 | 12.369 | 0.957 | 1.013 | 0.924 |
| 35 | 0.026 | 0.903 | 12.064 | 0.932 | 1.029 | 0.994 |
| 40 | 0.027 | 0.922 | 12.316 | 0.963 | 1.253 | 0.987 |
| 45 | 0.026 | 0.968 | 9.168 | 0.937 | 1.253 | 0.987 |

адсорбция амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ определяется явлением физической сорбции.

Для рассматриваемой адсорбционной системы изменение энтальпии активации (ΔH^\ddagger), энтропии активации (ΔS^\ddagger) и свободной энергии Гиббса активации (ΔG^\ddagger) определяли по уравнениям (12) и (13) [58, 59]:

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \ln\frac{k_B}{h_p} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (12)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (13)$$

где $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, $h_p = 6.626 \times 10^{-34}$ Дж с – постоянная План-

ка. Значения ΔH^\ddagger (16.13 кДж/моль) and ΔS^\ddagger (–132.12 Дж/моль К) были рассчитаны по наклону и точке пересечения с осью ординат графика $\ln(k_2/T)$ от $1/T$ ($R^2 = 0.918$). Такое значение ΔH^\ddagger свидетельствует о слабом взаимодействии амаранта с ЦТАБ-РЛ. Отрицательное значение ΔS^\ddagger указывает на то, что анионы амаранта более организованы в активированном состоянии и на границе раздела, чем в объемной фазе раствора [60]. Аналогичные эффекты были обнаружены при адсорбции реактивного красного красителя 239 (RR239) на хитозане 8В в водной среде [61]. Вычисленное значение $|T_{av}\Delta S^\ddagger|$ составляет 41.02 кДж/моль, где T_{av} представляет собой сред-

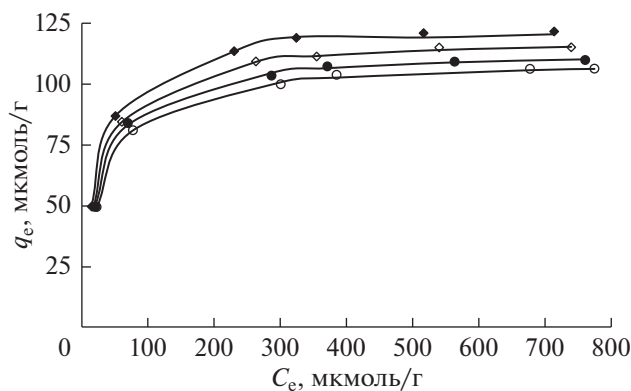


Рис. 6. Изотермы адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ при различных температурах: ○ 30°C; ● 35°C; ◇ 40°C; ◆ 45°C. pH раствора 2; размер частиц ≤75 мкм; начальная концентрация красителя 200–1200 мкмоль/л; объем раствора 25 мл; загрузка адсорбента 0.1 г. Линиями показаны расчетные изотермы Ленгмюра (16), а определенные значения параметров a_L и K_L для разных температур приведены в табл. 3.

нее значение четырех исследованных температур. Величина ΔH^\ddagger оказалась меньше, чем $|T_{av}\Delta S^\ddagger|$, что указывает на энтропийно-управляемый процесс активации [60, 61]. Оцененные значения ΔG^\ddagger составили 56.16, 56.82, 57.48 и 58.15 кДж/моль при 30, 35, 40 and 45°C соответственно. Такие значения ΔG^\ddagger указывают на наличие энергетического барьера в процессе адсорбции [47, 61].

3.11. Изотермы адсорбции

Различные модели изотерм использовались для оценки данных по изотермам равновесной адсорбции, чтобы понять взаимодействие, происходящее между адсорбатом и адсорбентом. Графики зависимости величины равновесной адсорбции амаранта q_e от соответствующей равновесной концентрации раствора красителя C_e при различных температурах раствора показаны на рис. 6. Было обнаружено, что адсорбция исследованного красителя является эндотермическим процессом, поскольку величина q_e увеличивается с повышением температуры раствора от 30 до 45°C. Для интерпретации данных равновесной адсорбции, полученных при различных температурах, использовались модели изотерм Фрейндлиха [62], Темкина [63] и Ленгмюра [64]. Уравнения использованных моделей приведены ниже.

Модель Фрейндлиха

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

Модель Темкина

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (15)$$

Модель Ленгмюра

$$q_e = \frac{K_L C_e}{(1 + a_L C_e)}, \quad (16)$$

где K_F ((мкмоль/г)(мкмоль/л) $^{-1/n}$) и n – параметры изотермы Фрейндлиха, показывающие емкость и степень зависимости адсорбции, соответственно; K_T (мкмоль/л) – постоянная изотермы Темкина, параметр b (Дж/моль) характеризует теплоту адсорбции; K_L (л/г) – постоянная изотермы Ленгмюра, а a_L (л/мкмоль) представляет собой константу связывания Ленгмюра. Максимальную адсорбцию красителя на ЦТАБ-РЛ q_m (мкмоль/г) (емкость ленгмюровского монослоя) определяли как отношение K_L/a_L . В табл. 3 сведены значения параметров, определенных для разных моделей изотерм. Все изотермы равновесной адсорбции лучше описываются с помощью модели изотермы Ленгмюра, чем моделями изотерм Фрейндлиха и Темкина, на что указывают самые высокие значения коэффициентов корреляции R^2 (табл. 3). Рассчитанные значения q_m составили 110 мкмоль/г при 30°C и 125 мкмоль/г при 45°C.

Значения максимальной адсорбции амарантового красителя q_m на ЦТАБ-РЛ коррелируют с данными для других адсорбентов, о которых сообщалось в литературе (табл. 4). При этом оказалось, что ЦТАБ-РЛ адсорбирует большее количество амарантового красителя по сравнению с другими адсорбентами, такими как рисовая шелуха [33], кожура граната [49], скорлупа стручков тамаринда [65], смектитовая глина [66], шелуха арахиса [67], зольный остаток и обезжиренная соя [68], полистирол, армированный оксидом алюминия [69]. Следовательно, СТАВ-РН можно использовать в качестве экологически чистого и высокоэффективного адсорбента для удаления амарантового красителя из водных растворов.

3.12. Термодинамические характеристики адсорбции

Определение термодинамических характеристик процесса адсорбции необходимо для выявления направления спонтанных процессов в системе. Термодинамические параметры, такие как изменение свободной энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль), энтальпии (ΔH , кДж/моль) и энтропии (ΔS , Дж/моль К), оценивали по следующим уравнениям [70]:

$$\Delta G = -RT \ln a_L, \quad (17)$$

$$\ln a_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (18)$$

Наклон и отсекаемый на оси ординат отрезок зависимости $\ln a_L$ от $1/T$ ($R^2 = 0.992$) использовались для расчета значений ΔH и ΔS , приведенных в табл. 3. Положительное значение ΔH свидетель-

Таблица 3. Значения параметров для различных изотерм и термодинамические характеристики адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в водном растворе при pH 2

| Модель изотермы | Параметр | Температура, °C | | | |
|-----------------|---|-----------------|--------|--------|--------|
| | | 30 | 35 | 40 | 45 |
| Фрейндлиха | $K_F, (\text{мкмоль/г})(\text{ммоль/л})^{-1/n}$ | 42.89 | 43.84 | 44.34 | 44.72 |
| | n | 7.13 | 7.00 | 6.66 | 6.25 |
| | R^2 | 0.971 | 0.975 | 0.977 | 0.963 |
| Темкина | $K_T, \text{ммоль/л}$ | 40.07 | 39.62 | 31.22 | 23.22 |
| | $b, \text{Дж/моль}$ | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.005 |
| | R^2 | 0.943 | 0.950 | 0.954 | 0.933 |
| Ленгмюра | $K_L (\text{л/г})$ | 3.96 | 4.44 | 4.94 | 5.71 |
| | $a_L, \text{л/мкмоль}$ | 0.036 | 0.039 | 0.042 | 0.046 |
| | $q_m, \text{мкмоль/г}$ | 109.89 | 113.64 | 119.05 | 125.00 |
| | R^2 | 0.996 | 0.996 | 0.996 | 0.995 |
| | $\Delta G, \text{кДж/моль}$ | -26.46 | -27.12 | -27.73 | -28.37 |
| | $\Delta H, \text{кДж/моль}$ | 12.44 | | | |
| | $\Delta S, \text{Дж/моль К}$ | 128.20 | | | |
| R^2 | 0.992 | | | | |

Таблица 4. Сравнение адсорбционной емкости различных адсорбентов по отношению к амарантовому красителю в водных растворах

| Адсорбент | Размер частиц, мкм | pH | Температура, °C | $q_m, \text{мкмоль/г}$ | Источник |
|---|--------------------|----|-----------------|------------------------|------------|
| ЦТАБ-РЛ | ≤ 75 | 2 | 30 | 109.89 | Эта работа |
| Рисовая лузга | — | 2 | 30 | 39.84 | [33] |
| Кожура граната | — | 3 | 25 | 5.70 | [49] |
| Скорлупа стручков тамаринда | — | 2 | — | 107.59 | [65] |
| Смектитовая глина | 8 | 2 | — | 3.05 | [66] |
| Шелуха арахиса | 150–180 | 2 | 20 | 24.65 | [67] |
| Зольный остаток | ≤ 300 | 2 | 30 | 11.58 | [68] |
| Обезжиренная соя | ≤ 300 | 2 | 30 | 46.32 | [68] |
| Полистирол, армированный оксидом алюминия | 150–300 | 2 | 30 | 13.69 | [69] |

ствует об эндотермическом характере адсорбции. Положительный знак ΔS подтверждает повышенную разупорядоченность красителя на границе твердое тело–жидкость [61]. Термодинамические данные показывают, что $\Delta H < T\Delta S$ при всех температурах (табл. 3), что свидетельствует о том, что процесс адсорбции контролируется больше энтропийным, чем энтальпийным фактором. Рассчитанное изменение свободной энергии Гиббса составило от -26.5 до -28.4 кДж/моль при температуре от 30 до 45°C (табл. 3). Отрицательный знак и увеличение абсолютного значения ΔG с повышением температуры означает, что процесс адсорбции является самопроизвольным и ему благоприятствуют более высокие температуры.

3.13. Регенерация ЦТАБ-РЛ

Регенерируемость адсорбентов очень важна в промышленности для создания экономичных установок по очистке сточных вод. На рис. 7 показана типичная картина цикла адсорбции-десорбции-адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ. На этапе адсорбции I раствор красителя с концентрацией 1200 мкмоль/л (при pH 2) взаимодействовал с 0.1 г ЦТАБ-РЛ в течение 180 мин при 30°C. Измеренное значение q_e составило 106.34 мкмоль/г. Высвобождение красителя из ЦТАБ-РЛ, наполненного амарантовым красителем, измеряли в 0.1 моль/л растворе NaOH (pH 13) в течение 420 мин при 30°C. На этапе десорбции скорость высвобождения амарантового красителя была наиболее высокой в течение пер-

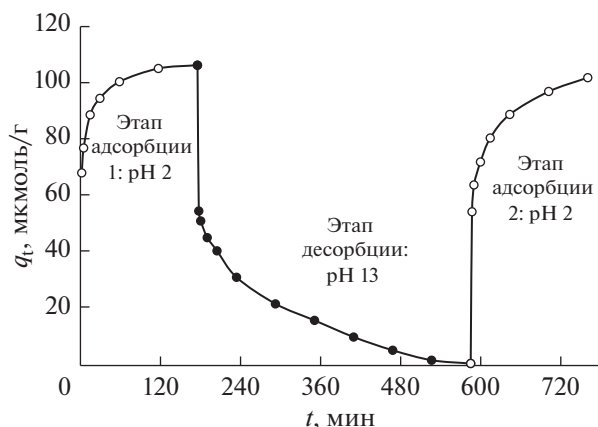


Рис. 7. Кинетические зависимости адсорбции-десорбции-адсорбции амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ в водном растворе при 30°C (размер частиц РЛ ≤ 75 мкм; начальная концентрация красителя 1200 мкмоль/л; объем раствора 25 мл; загрузка адсорбента 0.1 г).

вых 15 минут; в целом, 99.34% амарантового красителя было выделено из наполненного красителем ЦТАБ-РЛ в течение 420 мин. Отметим, что молекулы анионного амарантового красителя легко высвобождаются из насыщенного красителем ЦТАБ-РЛ в сильнощелочном растворе (pH 13). На этапе адсорбции 2 регенерированный ЦТАБ-РЛ снова использовали для адсорбции раствора красителя с концентрацией 1200 мкмоль/л при pH 2 в течение 180 мин. Была отмечена картина адсорбции красителя, аналогичная обнаруженной на этапе 1. Расчетное значение q_e составило 102.87 мкмоль/г для регенерированного ЦТАБ-РЛ. Эти результаты показывают, что ЦТАБ-РЛ можно использовать в качестве эффективного регенерируемого адсорбента для удаления амарантового красителя из водного раствора.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом исследовании рисовая лузга, модифицированная бромидом гексадецилтриметиламмония (ЦТАБ-РЛ), использовалась для удаления амарантового красителя из водного раствора. Адсорбент ЦТАБ-РЛ был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Было определено, что значение pH в точке нулевого заряда для ЦТАБ-РЛ равно 5.85. Адсорбция амаранта на ЦТАБ-РЛ была подтверждена наблюдениями методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX). Кинетику адсорбции красителя изучали в водных растворах в зависимости от времени контакта, pH раствора, концентрации красителя в растворе, ионной силы раствора и температуры. Адсорбционная спо-

собность ЦТАБ-РЛ повышалась с увеличением времени контакта, исходной концентрации красителя в растворе и температуры и уменьшалась с увеличением ионной силы в растворе красителя. Максимальная адсорбция амарантового красителя на ЦТАБ-РЛ наблюдалась в водном растворе при pH 2. Кинетика адсорбции успешно описывалась в рамках кинетической модели псевдвторого порядка, в то время как внутримолекулярная диффузия играла значительную роль на стадии снижения скорости адсорбции. Изотермы равновесной адсорбции лучше описываются моделью Ленгмюра, чем моделями Фрейндлиха и Темкина. Максимальная адсорбционная способность ЦТАБ-РЛ по отношению к амарантовому красителю составила 110 мкмоль/г при 30°C. Значения энергии активации ($E_a = 18.71$ кДж/моль) и термодинамических параметров ($\Delta H = 12.44$ кДж/моль; $\Delta S = 128.2$ Дж/моль К и ΔG от -26.46 до -28.37 кДж/моль) показывают, амарантовый краситель самопроизвольно физически адсорбируется в эндотермическом процессе. Насыщенный красителем адсорбент ЦТАБ-РЛ высвобождает амарантовый краситель в 0.1 М растворе NaOH (pH 13), а регенерированный ЦТАБ-РЛ может быть повторно использован для адсорбции красителя. В целом представленная работа подтверждает, что ЦТАБ-РЛ можно использовать в качестве эффективного регенерируемого адсорбента для удаления амарантового красителя из водного раствора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Министерству науки и технологий и правительству Народной Республики Бангладеш за предоставление научного гранта профессору доктору Тапану Кумару Саха для выполнения настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karthik V., Saravanan K., Bharath P., Dharanya V., Meenaraj C. // J. Chem. Pharm. Sci. 2014. V. 7. P. 301.
2. Katheresan V., Kansedo J., Lau S.Y. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 4676.
3. Sharma S., Kaur A. // Indian J. Sci. Technol. 2018. V. 11. P. 1.
4. Karmake, S., Nag A.J., Saha T.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. P. 2349.
5. Saha T.K., Bishwa, R.K., Karmaker S., Islam Z. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 13358.
6. Banerjee S., Chattopadhyaya M.C. // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. S1629.
7. Pinto T.F., Bezerra C.W.B., Silva D.S.A., Silva Filho E.C.D., Vieira A.P., Airolidi C., Melo J.C. P.D., Silva H.A.S.,

- Santana S.A.A.* // An. Acad. Bras. Ciênc. 2016. V. 88. P. 1212.
8. *Agarwal S., Tyagi I., Gupta V.K., Ghasemi N., Shahivand M., Ghasemi M.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 218. P. 208.
 9. *Sun L., Chen D., Wan S., Yu Z.* // Bioresour. Technol. 2015. V. 198. P. 300.
 10. *Attya R., Zohdy M., Rabie A.G.* // Arab J. Nucl. Sci. Appl. 2019. V. 52. P. 237.
 11. *Ekrami E., Dadashian F., Arami M.* // Desalination Water Treat. 2016. V. 57. P. 7098.
 12. *Etim U.J., Umore, S.A., Eduok U.M.* // J. Saudi Chem. Soc. 2016. V. 20. P. S67.
 13. *Shoukat S., Bhatti H.N., Iqbal M., Noreen S.* // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 239. P. 180.
 14. *Munagapati V.S., Yarramuthi V., Kim Y., Lee K.M., Kim D.S.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018. V. 148. P. 601.
 15. *Oyekanmi A.A., Ahmad A., Hossain K., Rafatullah M.* // PLoS One. 2019. V. 14. P. e0216878.
 16. *Sartape A.S., Mandhare A.M., Jadhav V.V., Raut P.D., Anuse M.A., Kolekar S.S.* // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. P. S3229.
 17. *Özdemir M., Durmuş Ö., Şahin Ö., Saka C.* // Desalination Water Treat. 2016. V. 57. P. 18038.
 18. *Munagapati V.S., Kim D.S.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 220. P. 540.
 19. *Tahir H., Sultan M., Akhtar N., Hameed U., Abid T.* // J. Saudi Chem. Soc. 2016. V. 20. P. S115.
 20. *Fideles R.A., Ferreira G.M.D., Teodoro F.S., Adarme O.F.H., da Silva, L.H.M., Gil L.F., Gurgel L.V.A.* // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 515. P. 172.
 21. *Daffalla S.B., Mukhtar H., Shaharun M.S.* // J. Applied. Sci. 2010. V. 10. P. 1060.
 22. *Abdelwahab O., Nemr A.E., Sikaily A.E., Khaled A.* // Egypt. J. Aquat. Res. 2005. V. 31. P. 1.
 23. *Barbosa T.R., Foletto E.L., Dotto G.L., Jahn S.L.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 416.
 24. *Arenas C.N., Vasco A., Betancur M., Martínez J.D.* // Process Saf. Environ. Prot. 2017. V. 106. P. 224.
 25. *Chandrasekhar S., Pramada P.N.* // Adsorption. 2006. V. 12. P. 27.
 26. *Franco D.S., Tanabe E.H., Dotto G.L.* // Chem. Eng. Commun. 2017. V. 204. P. 625.
 27. *Suc N.V., Chi D.K.* // J. Dispersion Sci. Technol. 2017. V. 38. P. 216.
 28. *Ding L., Zou B., Gao W., Liu Q., Wang Z., Guo Y., Wang X., Liu Y.* // Colloids Surf. A. 2014. V. 446. P. 1.
 29. *Bhatti H.N., Jabeen A., Iqbal M., Noreen S., Naseem Z.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 237. P. 322.
 30. *Mobarak M., Mohamed E.A., Selim A.Q., Eissa M.F., Selim M.K.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 273. P. 68.
 31. *Sohrabnezhad S., Daraie Mooshangaie S.* // Mater. Sci. Eng. B. 2019. V. 240. P. 16.
 32. *Shafeii Darabi S.F., Bahramifar N., Khalilzadeh M. A.* // J. Appl. Res. Wat. Wast. 2018. V. 9. P. 392.
 33. *Chowdhury S.* // American Int. J. Research in Formal, Applied & Nat. Sci. 2015. V. 13. P. 55.
 34. *Bamroongwongdee C., Suwannee S., Kongsomsaksiri M.* // J. Sci. Technol. 2019. V. 41. P. 1076.
 35. *Wang P., Hu X., Cheng Q., Zhao X., Fu X., Wu K.* // J. Agric. Food Chem. 2010. V. 58. P. 12112.
 36. *Mpountoukas P., Pantazaki A., Kostareli E., Christodoulou P., Kareli D., Poliliou S., Mourelatos C., Lambropoulou V., Lialiaris T.* // Food Chem. Toxicol. 2010. V. 48. P. 2934.
 37. *Kosmulski M.* // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 337. P. 439.
 38. *Karmaker S., Nag A.J., Saha T.K.* // Cellulose Chem. Technol. 2019. V. 53. P. 373.
 39. *Pathiraja G.C., De Silva D.K., Dhanapala L., Nanayakara N.* // Desalination Water Treat. 2015. V. 54. P. 547.
 40. *Mathurasa L., Damrongsiri S.* // Int. J. Recycl. Org. Waste Agric. 2018. V. 7. P. 143.
 41. *Ranjbar D., Raeiszadeh M., Lewis L., MacLachlan M.J., Hatzikiriakos S.G.* // Cellulose. 2020. V. 27. P. 3211.
 42. *Rahman M.M., Akter N., Karim M.R., Ahmad N., Rahman M.M., Siddiquey I.A., Bahadur N.M., Hasnat M.A.* // J. Environ. Chem. Eng. 2014. V. 2. P. 76.
 43. *Ai L., Zhang C., Liao F., Wang Y., Li K., Meng L., Jiang J.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 198. P. 282.
 44. *Saha T.K., Karmaker S., Ichikawa H., Fukumori Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 433.
 45. *Saha T.K., Bhoomik N.C., Karmaker S., Ahmed M.G., Ichikawa H., Fukumori Y.* // Clean—Soil, Air, Water. 2011. V. 39. P. 984.
 46. *Karmaker S., Uddin M.N., Ichikawa H., Fukumori Y., Saha T.K.* // J. Environ. Chem. Eng. 2015. V. 3. P. 583.
 47. *Karmaker S., Sen T., Saha T.K.* // Polym Bull. 2015. V. 72. P. 1879.
 48. *Bhattacharyya K.G., Sharma A.* // Dyes Pigm. 2003. V. 57. P. 211.
 49. *Ali A.H., Egzar H.K., Kamal N.M., Abdulsahab N., Mashkour M.S.* // Int. J. Basic. Appl. Sci. 2013. V. 13. P. 34.
 50. *Lagergren S., Sven K.* // Vetenskapsakad. Handl. 1898. V. 24. P. 1.
 51. *Ho Y.S., McKay G.* // Process Biochem. 1999. V. 34. P. 451.
 52. *Elovich S.Y., Larinov O.G.* // Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk. 1962. V. 2. P. 209.
 53. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers Jr.L.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836.
 54. *Weber W.J., Morris J.C.* // J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng. 1963. V. 89. P. 31.
 55. *Abdelhay A., Bsoul A.A., Al-Othman A., Al-Ananzeh N.M., Jum'h I., Al-Taani A.A.* // Adsorp. Sci. Technol. 2018. V. 36. P. 46.
 56. *Ho Y.S., McKay G.* // Chem. Eng. J. 1998. V. 70. P. 115.
 57. *Wu C.H.* // J. Hazard. Mater. 2007. V. 144. P. 93.
 58. *Petrolekas P.D., Maggenakis* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. 46. P. 1326.
 59. *Miyahara M., Okazaki M.* // J. Chem. Eng. Jpn. 1993. V. 26. P. 510.
 60. *Eren E.* // Clean—Soil, Air, Water. 2010. V. 38. P. 758.
 61. *Karmaker S., Sintaha F., Saha T.K.* // Adv. Biol. Chem. 2019. V. 9. P. 1.
 62. *Freundlich H.* // Z. Phys. Chem. 1906. V. 57. P. 384.
 63. *Temkin M.I., Pyzhev V.* // Acta Physicochim. URSS. 1940. V. 12. P. 327.
 64. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
 65. *Ahalya N., Chandraprabha M.N., Kanamadi R.D., Ramachandra T.V.* // J. Biochem. Technol. 2012. V. 3. P. 189.
 66. *Nanganoa L.T., Ketcha J.M., Ndi J.N.* // Res. J. Chem. Sci. 2014. V. 4. P. 7.
 67. *Gong R., Ding Y., Li M., Yang C., Liu H., Sun Y.* // Dyes Pigm. 2005. V. 64. P. 187.
 68. *Mittal A., Kurup (Krishnan) L., Gupta V.K.* // J. Hazard. Mater. 2005. V. 117. P. 171.
 69. *Ahmad R., Kumar R.* // Clean—Soil, Air, Water. 2011. V. 39. P. 74.
 70. *Liu Y.* // Colloid Surf. A. 2006. V. 274. P. 34.

УДК 544.774+536.223+532.133

ВЯЗКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НАНОЖИДКОСТЕЙ КОБАЛЬТА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ОПТИМАЛЬНОЙ СМЕСИ ГЛИЦЕРИНА И ВОДЫ¹

© 2022 г. Т. R. Prasad¹, К. R. Krishna², К. V. Sharma¹, N. Mantravadi², *¹Center for Energy Studies, JNTUH College of Engineering, Hyderabad, India²Department of Mechanical Engineering, Koneru Lakshmaiah Education Foundation, Vaddeswaram, India

*e-mail: nageshsarma@kluniversity.in

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 15.12.2021 г.

Принята к публикации 23.12.2021 г.

Исследованы смеси глицерина и воды для использования в качестве базовой жидкости с оптимальным по вязкости весовым соотношением компонентов. Наночастицы кобальта диаметром 80 нм и диоксида кремния диаметром 50 нм были диспергированы в выбранной базовой жидкости. Получены стабильные наножидкости без использования ПАВ с максимальной объемной концентрацией кобальта и диоксида кремния 0.18 и 0.675% соответственно. Стабильность наножидкостей оценивали по величине дзета-потенциала наночастиц. Показано, что для максимальной концентрации наночастиц в наножидкостях с кобальтом и диоксидом кремния при температуре 70°C имеет место повышение пиковой теплопроводности на 16.4 и 31.5% по сравнению с базовой жидкостью. Также в этих дисперсиях при максимальной концентрации частиц при 30°C получено увеличение вязкости на 13.1 и 47.4% по сравнению с базовой жидкостью. Рост теплопроводности для кобальтовых наножидкостей более значителен при выбранной концентрации и температуре, тогда как наножидкости диоксида кремния показывают более существенное возрастание вязкости. Согласно коэффициенту улучшения свойств, наножидкости на основе смеси глицерин–вода лучше заменяют традиционные жидкости-теплоносители.

Ключевые слова: глицериново-водная смесь, наножидкость кобальта и диоксида кремния, стабильность, дзета-потенциал, теплопроводность, вязкость.

DOI: 10.31857/S0023291222020094

ОБОЗНАЧЕНИЯ

| | |
|----|-------------------------------------|
| BF | Базовая жидкость |
| G | Глицерин |
| K | Теплопроводность |
| M | Молекулярная масса базовой жидкости |
| m | Масса |
| N | Число Авогадро |
| T | Температура |
| U | Погрешность |

Греческие символы

| | |
|--------|------------------|
| μ | Вязкость |
| ϕ | Весовая доля |
| ψ | Объемный процент |
| ϕ | Объемная доля |

| | |
|--------|------------------|
| ρ | Плотность |
| bf | Базовая жидкость |
| nf | Наножидкость |
| p | Наночастица |
| R | Отношение |

1. ВВЕДЕНИЕ

Такие жидкости как вода, этиленгликоль, глицерин широко используют для переноса тепла в различных устройствах. Системы достигли предела своей эффективности, поэтому исследования направлены на создание новых жидкостей для теплопередачи. Одно из направлений заключается в создании “наножидкостей”, которые представляют собой стабильные дисперсии твердых наноразмерных частиц в подходящей базовой жидкости, демонстрирующие более высокую

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222020094 для авторизованных пользователей.

скорость теплопередачи по сравнению с традиционными жидкостями. Основные, решаемые исследователями в настоящее время задачи связаны с определением свойств наножидкостей в различных базовых жидкостях, изучением влияния состава материалов, размера частиц, рабочей температуры, стабильности наножидкостей для использования в широком спектре теплообменных устройств. Ранние исследования были, в основном, направлены на определение таких свойств наножидкостей на водной основе, как плотность, вязкость, теплопроводность и удельная теплоемкость. Отметим, что из-за низкой температуры кипения воды, наножидкости на водной основе можно использовать только для применения в теплообменниках при температурах ниже 100°C. При добавлении этиленгликоля к воде, снижается температура замерзания и повышается температура кипения композиции, что позволяет использовать составы на основе этиленгликоля в более широком диапазоне температур. Например, 40 об. % смесь этиленгликоля с водой имеет температуру замерзания – 23.5°C и точку кипения 104.4°C. Поэтому на территориях с отрицательными температурами окружающей среды, в автомобильных радиаторах используют водный раствор этиленгликоля. Поскольку этиленгликоль имеет более высокую вязкость, чем вода, смесь также более вязкая [1]. Таким образом, использование смеси в качестве базовой жидкости повышает кинетическую стабильность наножидкости, поскольку движение наночастиц подвергается воздействию силы вязкого трения, что замедляет их седиментацию [2].

Талиб и др. [3] исследовали теплопроводность и вязкость наножидкостей SiO₂ в различных смесях базовых жидкостей этиленгликоля и воды с различным соотношением компонентов по объему, таким как, 40 : 60, 50 : 50 и 60 : 40. Интересно отметить рост теплопроводности и уменьшения вязкости при снижении содержания этиленгликоля в смеси. Это можно связать с влиянием вязкости базовой жидкости на броуновское движение наночастиц, поскольку увеличение вязкости замедляет хаотичное движение частиц в наножидкости. Джанг и Чой [4], исследовавшие влияние броуновского движения на наночастицы на наноуровне, пришли к выводу, что броуновская активность отвечает за высокий уровень теплопроводности в наножидкостях. Поскольку этиленгликоль более вязкий, чем вода, увеличение количества этиленгликоля в смеси снижает броуновское движение взвешенных частиц, замедляя теплоперенос. Акилу и др. [5] предложили аналогичное объяснение снижению теплопроводности из-за увеличения вязкости базовой жидкости. Вазли и др. [6] исследовали несоответствие теплофизических характеристик и стабильности трех типов наножидкостей с использованием частиц

SiC в качестве дисперсной фазы. Воду, 35% водные растворы этиленгликоля и пропиленгликоля использовали в качестве базовых жидкостей. При добавлении 0.5% SiC к базовым жидкостям плотность и вязкость тестируемых наножидкостей возрастали. В исследуемом диапазоне температур не было выявлено существенного различия в теплопроводности этих трех наножидкостей. SiC в гликолевых дисперсиях более стабилен, чем SiC, диспергированный в воде. Эти данные показывают, что увеличение вязкости базовой жидкости улучшает стабильность наножидкостей.

Глицерин является потенциальной заменой этиленгликоля из-за его более низкой стоимости, более широкого диапазона рабочих температур и экологичности. Безводный глицерин не летуч в атмосферных условиях, а давление паров практически равно нулю. При низких температурах он обладает высокой вязкостью и более низкой теплопроводностью, чем вода [5, 7]. Однако исследования с глицерином в качестве базовой жидкости очень ограничено представлены в литературе. Акилу и др. [5] анализировали теплопроводность и распределение SiO₂, диспергированного в этиленгликоле и глицерине, в диапазоне концентраций 0.5–2.0 об.% и диапазоне температур 30–80°C. Результаты показывают, что с ростом концентрации и температуры теплопроводность увеличивается. Для наножидкости с 2.0 об. % концентрацией SiO₂ в базовых жидкостях этиленгликоля и глицерина при 60°C, сообщается о максимальном увеличении теплопроводности на 6.1 и 11.5% соответственно, по сравнению с базовой жидкостью. Реологические результаты показывают, что обе наножидкости являются ньютоновскими в диапазоне рабочих условий. Падение вязкости для SiO₂ было более существенным в глицерине, чем в этиленгликоле, примерно на 95 и 80% соответственно. Согласно выводам авторов, увеличение теплопроводности частиц SiO₂ больше в этиленгликоле, чем в глицерине при выбранной температуре. По мнению авторов, глицерин более вязкий и препятствует броуновскому движению дисперсных частиц SiO₂, замедляя передачу тепловой энергии.

Шарифпур и др. [7] провели эксперименты по определению теплопроводности в диапазоне температур от 20 до 45°C наножидкости Al₂O₃ на основе глицерина. В экспериментах использовали частицы с различными диаметрами 31, 55 и 134 нм. Наножидкости с частицами меньшего диаметра продемонстрировали значительное увеличение теплопроводности из-за дополнительных прямых столкновений более мелких частиц в базовой жидкости. Рост теплопроводности на 19.5% был зафиксирован для жидкости с 4 об. % наночастиц Al₂O₃ размером 31 нм. Температура практически не влияет на коэффициент теплопроводности,

однако Акилу и др. [5] обнаружили, что коэффициент теплопроводности растет с температурой. Авторы предполагают, что коэффициент теплопроводности полностью определяется материалами, используемыми для приготовления наножидкости. Чиманга и др. [8] сообщают, что коэффициент теплопроводности линейно увеличивается с объемной долей наночастиц MgO при выбранной температуре. Исследователи использовали частицы размерами 21.1, 103.7 и 123.7 нм. По их данным, повышение теплопроводности сильнее для частиц меньшего размера, что согласуется с исследованиями Шарифпура и др. [7]. Отмечается максимальное увеличение примерно на 19% при объемной доле 0.04 для наночастиц MgO в глицерине. Согласно данным Шарифпура и др. [7], коэффициент теплопроводности остается стабильным при изменении температуры. Назарабад и др. [9] исследовали влияние структуры частиц на транспортные характеристики наножидкости оксида вольфрама в глицерине. Частицы многоугольной формы приводят к более высокому увеличению вязкости, чем сферические частицы. Этот результат объясняется тем, что суспензии полигональных вытянутых частиц имеют более высокую вязкость из-за структурно ограниченного броуновского движения. Также отмечается, что наножидкости, содержащие сферические частицы, имеют наиболее значительное увеличение теплопроводности, за счет большего отношения поверхности к объему, по сравнению с другими формами частиц. Частицы с большим отношением поверхности к объему могут инициировать межфазные эффекты на поверхности, что повышает эффективность теплопроводности наножидкости.

Гохаршади и др. [10] исследовали реологию наножидкостей на основе глицерина с квантовыми точками графена при различных концентрациях. К своему удивлению, авторы обнаружили, что увеличение концентрации снижает вязкость наножидкости. Было высказано предположение, что это происходит из-за того, что квантовые точки графена действуют как смазка после диспергирования в глицерине. Сообщается, что добавление графеновых квантовых точек размером 20 нм снижает вязкость глицерина на 49.97% при концентрации 2.0 об. %. Акилу и др. [11] измеряли вязкость и теплопроводность наножидкости диоксида кремния в соотношении смеси глицерин/этиленгликоль 60:40 при концентрации частиц от 1.0 до 4.0 об. % в диапазоне температур 20–80°C. Обнаружено линейное увеличение коэффициента теплопроводности с температурой, которое авторы связали с усилением броуновского движения частиц в жидкости.

Для улучшения теплопроводности с температурой Назарабад и др. [9] использовали аналогичный подход для наножидкостей с оксидом вольфрама.

Заметное увеличение теплопроводности происходит при повышенных температурах с наибольшим значением в 13% при 4 об. % оксида вольфрама и 60°C. Другие исследователи наблюдали характерное увеличение вязкости с концентрацией частиц и постоянство вязкости при различных температурах [5]. Рост вязкости при увеличении концентрации SiO₂ от 1.0 до 4.0 об. % составил около 85%, в температурном диапазоне от 20 до 80°C. Харикришнан и др. [12] оценили теплофизические свойства наножидкостей на основе водно-глицериновой смеси, содержащих частицы CuO. В качестве базовой жидкости использовали смесь глицерина с водой в соотношении 20 : 80 по весу. При низких концентрациях частиц увеличение теплопроводности носит линейный характер, но при более значительных концентрациях зависимость становится нелинейной. Это может быть связано с возможной агломерацией частиц при значительных концентрациях, что существенно влияет на свойства переноса тепла. Максимальное увеличение теплопроводности на 40.24% зафиксировано при наполнении наножидкости наночастицами до 1 мас. %. В этой работе отмечается, что по мере увеличения концентрации наночастиц вязкость наножидкостей увеличивается и значительно падает при повышении рабочей температуры. Представленные авторами данные о вязкости соответствуют общей концепции, согласующейся с данными других исследователей [3, 5].

Глицерин хорошо смешивается с водой, что приводит к изменению вязкости и теплопроводности. Анализ, проведенный Такамура и др. [13], показывает, что растворы глицерин/вода обеспечивают изменение вязкости водной фазы более чем на три порядка. Повышение вязкости смеси глицерин/вода носит сильно нелинейный характер с увеличением процентного содержания глицерина. Резкое увеличение вязкости смесей глицерин/вода можно лучше понять из исследований База и др. [14] и Йенсена и др. [15]. Когда содержание глицерина в смеси повышается, водородные связи “вода–вода” заменяются водородными связями “глицерин–вода”, что приводит к значительному увеличению сдвиговой вязкости. Для демонстрации такого поведения Баз и др. [14] использовали моделирование методом молекулярной динамики. Полученные в работе [14] результаты согласуются с данными Йенсена и др. [15], которые использовали спектроскопические механические сдвига для исследования смесей глицерин/вода при молярных долях глицерина в диапазоне от 1 (чистый глицерин) до 0.3. Авторы предположили, что вода выполняет роль в этих смесях выполняет роль смазки, ослабляя водородные связи в глицериновой матрице.

Ченг [16] предложил экспоненциальное соотношение для оценки вязкости водного раствора в

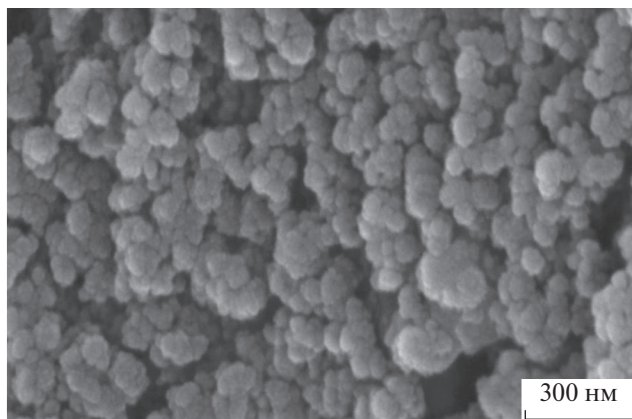


Рис. 1. Микрофотография автоэмиссионной растровой электронной микроскопии (РЭМ) наночастиц SiO_2 .

диапазоне концентраций 0–100 мас. % и диапазоне температур 0–100°C, с отклонением от экспериментальных данных менее 5%. Зависимость между теплопроводностью и физико-химическими свойствами, справедливая в интервале температур от 15 до 90°C была сформулирована Филипповым для 83 различных растворов [17]. В работе описаны девять существенно новых экспериментальных методов измерения теплопроводности. Была предложена линейная зависимость теплопроводности от массовой концентрации для прогнозирования наблюдаемых значений теплопроводности с максимальным отклонением 3%.

Подбор наножидкостей, обладающих хорошей дисперсионной устойчивостью и химической инертностью, необходим для обеспечения подходящих свойств. Увеличение вязкости базовой жидкости может улучшить стабильность наножидкости, ограничивая при этом перенос тепла за счет снижения теплопроводности. Соответственно, чтобы предотвратить экранирование теплового преимущества наножидкости, следует выбирать соответствующий процент глицерина в воде для использования в качестве базовой жидкости.

Исследования показали, что добавление воды к глицерину уменьшает вязкость и повышает теплопроводность смеси. Определение оптимального соотношения глицерина и воды будет полезно для получения наножидкостей с требуемыми функциональными свойствами. В представленном исследовании оптимальное соотношение глицерина и воды определено путем сравнения вязкости и теплопроводности смесей с разным соотношением компонентов. Насколько известно авторам, ранее о таких исследованиях в литературе не сообщалось.

Кроме того, предполагается определить влияние концентрации частиц и температуры на теп-

лопроводность и вязкость наножидкостей, содержащих диоксид кремния и кобальта, приготовленных с использованием водного раствора глицерина оптимального состава. Наножидкости недавно были исследованы на предмет их потенциального использования для охлаждения электронных схем [18]. В электронных устройствах создаются магнитные и электрические поля. Потенциально, магнитное поле может оказывать влияние на теплоперенос в наножидкостях, содержащих магнитные частицы кобальта. Теплопроводность и вязкость наножидкости влияют на теплоперенос, и данное исследование направлено на выявление этого влияния. Когда наножидкость течет в трубе теплообменника, согласно исследованию Шарма и др. [19], частицы с более высокой плотностью мигрируют к оси, а частицы с более низкой плотностью – к стенке. Поэтому, разработка гибридной наножидкости из кобальта и частиц более низкой плотности, позволит получить равномерное распределение композитных частиц по поперечному сечению трубки. Равномерное распределение твердых частиц в протекающем потоке способствует улучшению теплопередачи. Наночастицы диоксида кремния были выбраны наряду с кобальтом из-за низкой плотности. Кроме того, большинство базовых жидкостей инертны по отношению к наночастицам SiO_2 [5]. Предполагается определить улучшение свойств приготовленных наножидкостей для дальнейшего улучшения теплообмена в турбулентном диапазоне течений.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Материалы

Наноразмерный диоксид кремния (SiO_2) размером 50 нм и степенью чистоты 99.5% был получен от Nano Research Lab, Джемшедпур, Индия.

Изображение автоэмиссионной растровой электронной микроскопии (РЭМ) наночастиц SiO_2 приведено на рис. 1. Кобальтовая наножидкость со средним размером частиц 80 нм и концентрацией 1.5 мас. % в выбранном соотношении смеси глицерин/вода произведена в Nanopowings, Хаммам, Индия. Изображение автоэмиссионной РЭМ наночастиц кобальта приведено на рис. 2.

Глицерин лабораторного качества и чистоты 99.5% произведен Pon Pure Chemicals, Ченнаи, Индия. Свойства закупленных частиц SiO_2 и Co приведены в табл. 1.

Изображения, демонстрирующие морфологию наночастиц SiO_2 и Co, получены с помощью автоэмиссионного растрового электронного микроскопа (FEI Teneo LV SEM) и представлены на рис. 1 и 2. На микрофотографиях РЭМ видно, что наночастицы SiO_2 и Co имеют сферическую фор-

му. Согласно данным производителя, средний диаметр наночастиц SiO_2 и Co составляет 50 нм. Однако определенный по изображениям РЭМ размер наночастиц кобальта оказался равен 80 нм.

2.2. Приготовление образцов смесей глицерин/вода

Процедура предназначена для определения оптимального соотношения смеси глицерина и воды в качестве базовой жидкости. Выбор был сделан на основе измеренных данных вязкости смесей глицерин/вода (ГВ) при различном процентном содержании глицерина по массе. Были приготовлены девять образцов смеси базовых жидкостей с содержанием глицерина, в пределах от 10 до 90% с шагом 10%. Образцы смеси имеют маркировку 10ГВ, 20ГВ, 30ГВ, ... 90ГВ, с номером, указывающим на весовую долю глицерина в смеси.

2.3. Приготовление наножидкостей, оценка стабильности

Наножидкости с SiO_2 получали двухстадийным способом [5] с массовыми концентрациями 0.25, 0.5, 1.0 и 1.5%. Относительные массы наночастиц SiO_2 и базовой жидкости для приготовления выбранной массовой концентрации определяли по формуле:

$$\phi = \frac{m_p}{m_p + m_{bf}} \times 100, \quad (1)$$

где ϕ , m_p , и m_{bf} – массовая доля, масса наночастиц и масса базовой жидкости, соответственно. Массу наночастиц и базовой жидкости определяли с помощью электронных весов. Наножидкость кобальта с концентрацией 1.5 мас. % разбавляли до 1.0 и 0.5 мас. % путем смешения с необходимым количеством базовой жидкости. Для сравнения экспериментальных данных массовые концентрации приготовленных наножидкостей SiO_2 и Co были переведены в объемные концентрации по формуле:

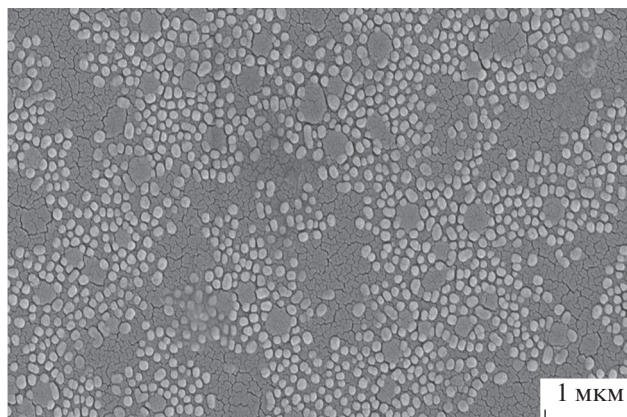


Рис. 2. Микрофотография автоэмиссионной растровой электронной микроскопии (РЭМ) наночастиц Co .

$$\psi = \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_{bf}}{\rho_{bf}}} \times 100, \quad (2)$$

где ψ , ρ_p и ρ_{bf} – объемная доля, плотность частиц и плотность базовой жидкости соответственно. Полученные объемные концентрации приведены в табл. 2.

Каждый образец наножидкости перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут. Ультразвуковая обработка наносuspензий обеспечивает однородность дисперсии за счет разрушения кластеров частиц [5]. Многие исследователи используют метод обработки ультразвуком для приготовления стабильных наносuspензий [2, 20]. Джамшиди и др. [21] установили, что 60 мин ультразвуковой обработки наножидкости позволяют получить устойчивую, хорошо гомогенизированную суспензию. Поэтому в представленном исследовании образцы наножидкостей SiO_2 и Co обрабатывали ультразвуком в течение 60 мин с использованием ультразвуковой ванны (Sonomix 2000.2).

Таблица 1. Свойства наночастиц диоксида кремния и кобальта

| Свойство | Значение | |
|-----------------------|----------------------------|-----------------------------|
| | диоксид кремния | кобальт |
| Форма | Сферическая | Сферическая |
| Размер | 50 нм | 80 нм |
| Плотность | 2400 кг/м ³ [7] | 8862 кг/м ³ [22] |
| Теплопроводность | 1.38 Вт/(м К) [7] | 69.8 Вт/(м К) [22] |
| Удельная теплоемкость | 745 Дж/(кг К) [7] | 389 Дж/(кг К) [22] |

Таблица 2. Концентрации наножидкостей диоксида кремния и кобальта

| | Наножидкости диоксида кремния | Наножидкости кобальта |
|------------------|-------------------------------|-----------------------|
| массовая доля, % | объемная доля, % | объемная доля, % |
| 0.5 | 0.225 | 0.06 |
| 1.0 | 0.450 | 0.12 |
| 1.5 | 0.675 | 0.18 |

Таблица 3. Проверка точности реометра Brookfield и KD2 Pro. Температура измерений 30°C

| Вязкость, сП | | | Теплопроводность, Вт/(м К) | | |
|-------------------|-----------------------|---------------|----------------------------|-----------------------|---------------|
| измеренные данные | справочные данные [5] | отклонение, % | измеренные данные | справочные данные [5] | отклонение, % |
| 0.618 | 0.612 | 0.97 | 0.282 | 0.285 | -1.06 |
| 0.604 | | -1.32 | 0.287 | | 0.69 |
| 0.608 | | -0.65 | 0.288 | | 1.04 |
| 0.620 | | 1.29 | 0.283 | | -0.70 |

В представленном исследовании улучшение стабильности наножидкости осуществляли путем регулирования поверхностного заряда за счет изменения pH. Суспендированные наночастицы с большим поверхностным зарядом интенсивно отталкиваются друг от друга. Для определения этой силы отталкивания определяли дзета-потенциал наножидкостей [2]. Начальное значение pH, приготовленных наножидкостей SiO₂ и Co при их максимальной концентрации, составляет 8.0 и 7.3 соответственно. Пять образцов с pH в диапазоне от 1.5 до 12.5 были приготовлены с использованием наножидкостей 0.675 об. % SiO₂ и 0.18 об. % Co. Основанием для выбора наибольшей концентрации наножидкостей является более высокая вероятность нестабильности из-за агрегации. При более высоких концентрациях агрегации способствует уменьшение расстояния между частицами [2]. Растворы электролитов HCl или NaOH обычно используют [22] для изменения pH наножидкостей. Значение pH изменяли до 1.5, 4.5, 7.5, 9.5 и 12 путем добавления нескольких капель HCl или NaOH с последующим перемешиванием. Данные дзета-потенциала получали с помощью анализатора размеров и зарядов частиц Zetasizer (Nano ZS 90, Malvern Panalytical Inc) при 30°C. Дзета-потенциал образца измеряли в день приготовления и повторяли через 30 дней. Повторяемость результатов теста гарантирует стабильность наножидкостей в течение указанного периода времени.

2.4. Измерение вязкости и теплопроводности наножидкостей

Вязкость смесей глицерин/вода, а также наножидкостей SiO₂ и Co измеряли с помощью реометра Brookfield LVDV III Ultra, а KD2 Pro использовали для измерения теплопроводности. Реометр Brookfield LVDV III Ultra может измерять широкий диапазон вязкости от 1 до 6×10^6 сП. Образец жидкости для измерения наливали в мерный контейнер объемом около 16 мл и подсоединяли к прибору. Температура испытуемой жидкости поддерживалась постоянной с помощью водяной бани. Для задания выбранных значений скорости сдвига и температуры, а также определения вязкости использовали встроенное программное обеспечение Rheocal [23]. Расчет вязкости повторяли пять раз для каждого образца, а в таблицу заносили среднее значение.

При использовании нестационарного источника тепла прибор KD2 Pro позволяет получить данные по теплопроводности. Устройство имеет портативный блок управления и игольчатый датчик. Водяная баня используется для поддержания желаемой температуры тестовой жидкости с точностью до 0.10°C. Для каждого образца выполняли не менее пяти измерений и заносили в таблицу среднее значение. Теплопроводность и вязкость чистого глицерина были протестированы для проверки точности реометра Brookfield и KD2 Pro. В измерениях, направленных на проверку точности прибора (табл. 3) было обнаружено, что максимальное наблюдаемое отклонение находится в пределах 2%.

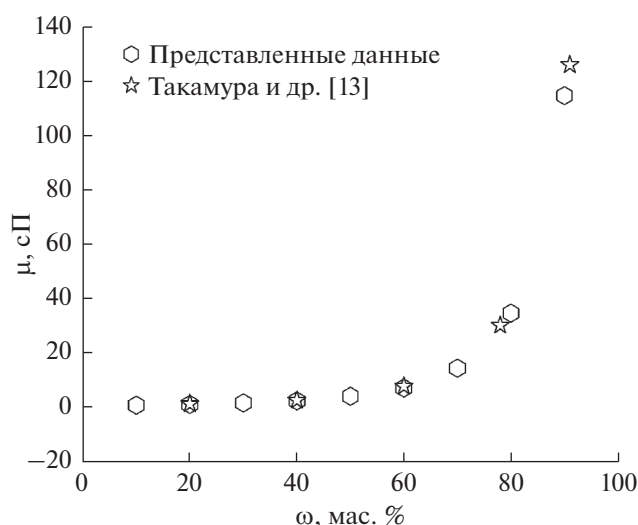


Рис. 3. Вязкость смесей глицерин–вода в зависимости от массовой доли глицерина.

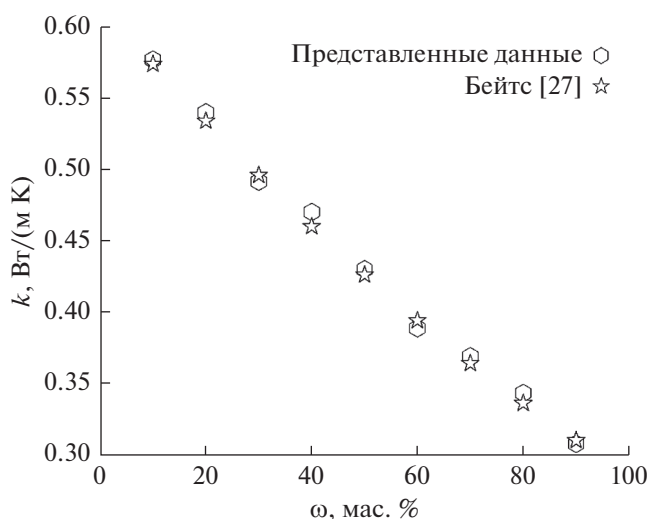


Рис. 4. Теплопроводность смесей глицерин–вода в зависимости от массовой доли глицерина.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Выбор базовой жидкости

Вязкость и теплопроводность смесей глицерин/вода измеряли при 30°C. Как и ожидалось, вязкость смесей глицерин/вода увеличивается с ростом процентного содержания глицерина (рис. 3). Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с ранее полученным результатом, опубликованным Такамура и др. [13], при среднем отклонении менее 5%.

Экспериментальные значения теплопроводности от процентного содержания глицерина в смеси показаны на рис. 4. Наблюдается снижение теплопроводности смеси глицерин/вода с увеличением процентного содержания глицерина. Измеренные данные теплопроводности близки к значениям, сообщенным Бейтсом [27]. Среднее расхождение между экспериментальными и опубликованными данными теплопроводности для смесей глицерин/вода составляет менее 1%.

Теплопроводность глицерина составляет 0.281 Вт/(м К), а вязкость 912 сП при 25°C [5]. В свою очередь, при 25°C теплопроводность воды 0.605 Вт/(м К) и вязкость 0.89 сП [24]. Таким образом, повышение процентного содержания глицерина в смеси увеличивает вязкость и снижает теплопроводность жидкости, что можно увидеть на рис. 3 и 4. В табл. 4 приведены значения теплопроводности, вязкости и их градиент для различных процентных содержаний глицерина в воде. Создавать наножидкости с высокими значениями вязкости нецелесообразно, поскольку в дальнейшем это требует увеличения мощности прокачки наножидкости [25].

Кроме того, эффективность теплопередачи снижается из-за уменьшения теплопроводности с увеличением процентного содержания глицерина. Акилу и др. [5] и Цай и др. [26] исследовали влияние вязкости базовой жидкости на общее улучшение теплопроводности наножидкостей, и обнаружили, что повышение вязкости базовой

Таблица 4. Теплопроводность и вязкость смесей глицерин/вода

| Содержание глицерина в смеси, мас. % | Теплопроводность, Вт/(м К) | Вязкость, сП |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------|
| 10 | 0.576 | 1.04 |
| 20 | 0.539 | 1.32 |
| 30 | 0.491 | 1.89 |
| 40 | 0.469 | 2.63 |
| 50 | 0.429 | 4.32 |
| 60 | 0.388 | 7.33 |
| 70 | 0.368 | 14.66 |
| 80 | 0.342 | 34.84 |
| 90 | 0.307 | 114.63 |

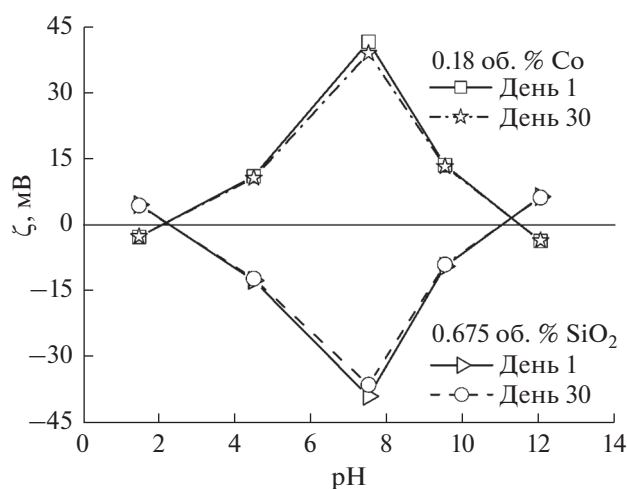


Рис. 5. Зависимость дзета-потенциала наножидкостей SiO_2 и Co от pH.

жидкости подавляет броуновское движение и приводит к снижению роста теплопроводности. Следовательно, оптимальное процентное содержание глицерина в воде выбирается на основе компромисса между вязкостью и теплопроводностью смесей глицерин/вода. Измеренные данные показали, что вязкость и теплопроводность в смеси 30ГВ составляют 1.89 сП и 0.469 Вт/(м К) соответственно. Смесь 30ГВ имеет вязкость примерно в два раза больше, чем у воды, и на 67% более высокую теплопроводность, чем у глицерина. Использование в качестве базовой жидкости раствора 30ГВ приводит к относительному увеличению вязкости и способствует повышению стабильности наножидкости без значительной потери теплопроводности [2]. Поэтому смесь 30ГВ была выбрана в качестве базовой жидкости для приготовления наножидкостей SiO_2 и Co .

3.2. Стабильность наножидкостей Co и SiO_2

На рис. 5 показана зависимость дзета-потенциала от pH для исследованного интервала значений pH. Из рисунка видно, что приготовленная наножидкость с содержанием SiO_2 0.675 об. % при pH 7.5 имеет дзета-потенциал -38.7 и -37.1 мВ на первый и тридцатый день соответственно. Аналогично дзета-потенциал для наножидкости с 0.18 об. % Co при pH 7.5 на первый и тридцатый день составляет 41.2 и 39.6 мВ. Таким образом, в течение 30 дней изменение дзета-потенциала не превышает 5%, что свидетельствует о хорошей стабильности наножидкости в течение рассматриваемого времени. При pH 7.5 приготовленные наножидкости имеют дзета-потенциал более значительный, чем минимально необходимый для стабильности: ± 30 мВ [2, 28]. Поскольку приготовленные наножидкости 0.675 об.

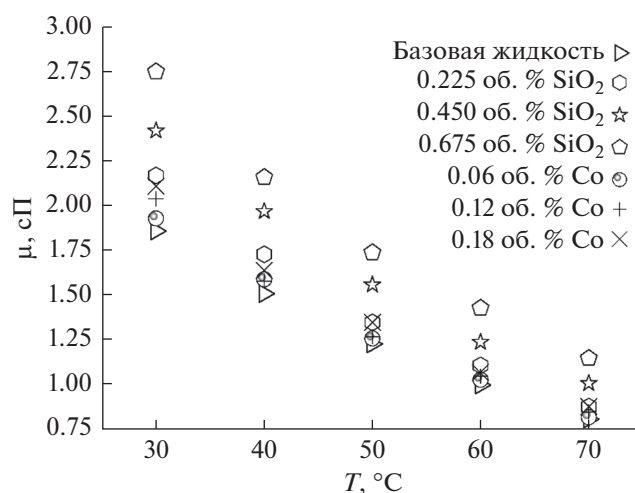


Рис. 6. Зависимость вязкости наножидкостей SiO_2 и Co от температуры.

% SiO_2 и 0.18 об. % Co демонстрируют более высокий дзета-потенциал при pH 7.5, другие смеси также поддерживали при этом pH для хорошей стабильности.

3.3. Вязкость наножидкостей SiO_2 и Co

Вязкость приготовленных наножидкостей SiO_2 и Co на основе базовой жидкости 30ГВ измерена в температурном диапазоне от 30 до 70°C. Изменение вязкости наножидкостей от концентрации и температуры показано на рис. 6. Вязкость приготовленных наножидкостей больше, чем у базовой жидкости, и увеличивается с концентрацией. Более высокое сопротивление течению, вызванное добавлением наночастиц, и взаимодействие между взвешенными частицами и молекулами базовой жидкости приводит к более высокой вязкости наножидкостей, по сравнению с базовыми жидкостями [28, 29]. С ростом числа частиц в жидкости происходит образование более крупных агломератов из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий между частицами. При образовании более крупных агломератов из-за возникновения сдвиговых напряжений внутри агрегата для диспергирования таких агрегатов требуется больше энергии. В результате этого явления вязкость наножидкости повышается с концентрацией [28, 30].

Другой ключевой вывод из рис. 6 заключается в том, что вязкость базовых жидкостей и наножидкостей уменьшается с повышением температуры. Уравнение Аррениуса, представленное ниже как уравнение (3), позволяет предсказать взаимное влияние температуры и вязкости жидкости.

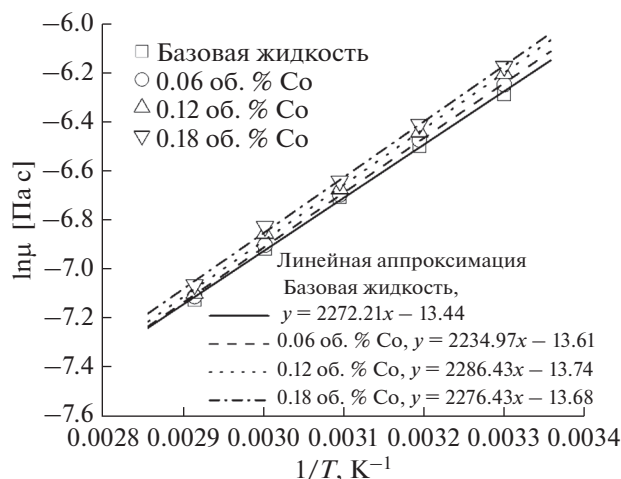


Рис. 7. Зависимость натурального логарифма вязкости наножидкости Co от обратной температуры.

$$\mu = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Из этого уравнения следует, что натуральный логарифм вязкости линейно зависит от величины обратной температуры [29, 30] поскольку это уравнение (3) может быть представлено в форме:

$$\ln(\mu) = \ln(A) + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4)$$

где T^1 , R , E_a и A – абсолютная температура, газовая постоянная, энергия активации и предэкспоненциальный множитель для наножидкости, соответственно. На рис. 7 и 8 приведена зависимость натурального логарифма измеренной вязкости $\ln(\mu)$ от обратной величины абсолютной температуры $1/(T + 273.15)$ для наножидкостей с Co и SiO₂. В согласии с уравнением (4) эта зависимость носит линейный характер. Энергию активации рассчитывали с использованием наклона линий E_a/R , принимая газовую постоянную R равной 8.314 Дж/(моль К). Расчетные значения энергий активации E_a приведены в табл. 5.

Мессаади и др. [31] ранее установили, что для воды $E_a = 15.749$ кДж/моль и для глицерина $E_a = 59.608$ кДж/моль. Джаип [32] утверждает, что высокое значение E_a отражает тот факт, что вязкость жидкости быстро меняется с изменением температуры. Основываясь на полученном значении E_a для смеси 30ГВ, мы можем сделать вывод, что по температурной чувствительности вязкость смеси 30ГВ ближе к вязкости воды. С другой стороны, E_a всех наножидкостей Co и SiO₂ практически совпадает с E_a для смеси 30ГВ, поскольку зависимость вязкости всех исследованных наножидкости от температуры аналогична зависимости для базовой жидкости. Точно также Али и др. [29] обнаружили, что наножидкости с

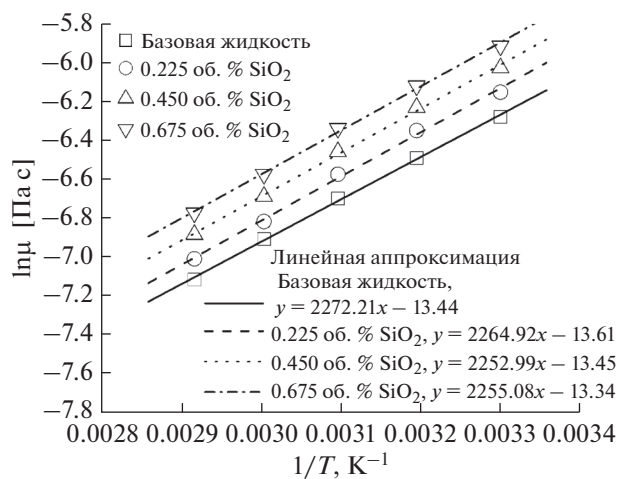


Рис. 8. Зависимость натурального логарифма вязкости наножидкости SiO₂ от обратной температуры.

частицами TiO₂ в смесях этиленгликоль/вода имеют такое же температурное поведение вязкости, как и базовая жидкость. Джаранежад и др. [30] обнаружили аналогичную закономерность для температурной зависимости вязкости базовой жидкости и наножидкостей на водной основе с частицами TiO₂ и Al₂O₃.

Относительная вязкость (μ_R) представляет собой отношение вязкости наножидкости (μ_{nf}) к вязкости базовой жидкости (μ_{bf}), согласно уравнению:

$$\mu_R = \frac{\mu_{nf}}{\mu_{bf}} \quad (5)$$

Изменения относительной вязкости приведены на рис. 9 для наножидкостей SiO₂ и Co. Многие исследователи обращали внимание на изменение коэффициента вязкости наножидкостей [5, 28]. Из рис. 9 видно, что коэффициенты вязкости наножидкостей SiO₂ и Co увеличиваются с концентрацией и незначительно меняются с температурой. Аналогичный вывод был сделан ранее несколькими исследователями [28, 33]. Эти резуль-

Таблица 5. Энергия активации, E_a , базовой жидкости, наножидкостей Co и SiO₂

| Жидкость | E_a , кДж/моль |
|-------------------------|------------------|
| Базовая | 18.89 |
| 0.06% Co | 18.58 |
| 0.12% Co | 19.01 |
| 0.18% Co | 18.92 |
| 0.225% SiO ₂ | 18.83 |
| 0.45% SiO ₂ | 18.73 |
| 0.675% SiO ₂ | 18.74 |

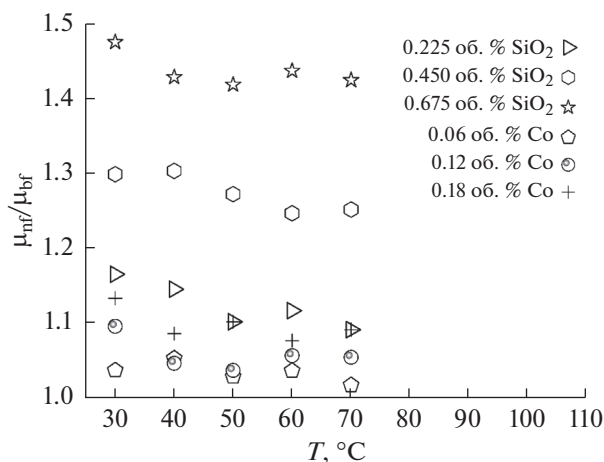


Рис. 9. Изменение относительной вязкости наножидкостей SiO₂ и Co с температурой.

таты означают, что приготовленные наножидкости могут быть эффективны в приложениях, требующих постоянной прокачки при различных температурах. Пиковое увеличение вязкости наножидкости SiO₂ при концентрации 0.675 об. % составляет 47.4%. Максимальное увеличение вязкости для наножидкостей Co составляет 13.1% при концентрации 0.18 об. %. В обеих наножидкостях пиковое повышение наблюдалось при 30°C.

Измеренные вязкости наножидкостей SiO₂ и Co сравнивали со значениями, оцененными по теоретическим моделям. Вязкость наножидкостей можно предсказать с помощью классической корреляции, предложенной Бэтчелором [34]:

$$\mu_{nf} = (1 + 2.5\phi + 6.5\phi^2)\mu_{bf}, \quad (6)$$

где ϕ объемная доля наночастиц. Различные исследователи [5, 33] сообщают, что вязкость, рассчитанная по Бэтчелору имеет сильно заниженные значения, по сравнению с экспериментальными данными. Расхождения между рассчитанными по классическому соотношению (6) и измеренными данными, связаны с исключением из рассмотренного принципа ослабления молекулярных связей [5]. Кроме того, классическая модель учитывает объемную долю наночастиц, тогда как наночастицы образуют кластеры в жидкостях и адсорбируются на поверхностях. Гидродинамический диаметр наночастиц увеличивается за счет кластеризации и поверхностной адсорбции, что приводит к увеличению относительной вязкости [33]. Чтобы исключить существенные теоретические несоответствия в предсказании вязкости наножидкости, Гарузи [35] разработал модель вязкости, которая учитывает температуру, природу, диаметр, форму частиц и природу базовой жидкости. Корреляция может быть выражена следующим соотношением:

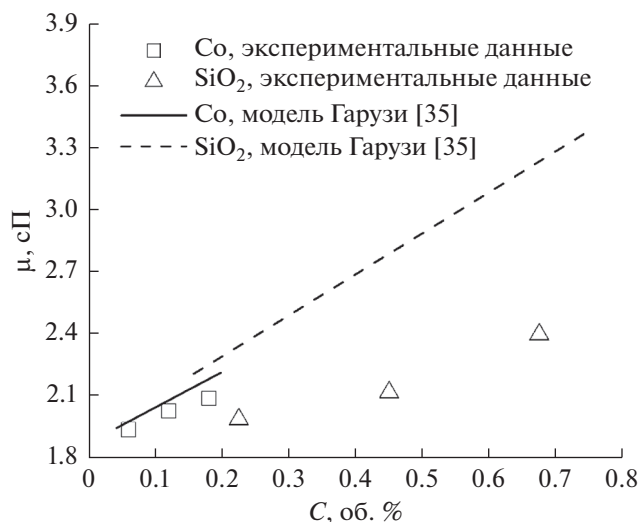


Рис. 10. Сравнение экспериментальных коэффициентов вязкости с теоретическими моделями.

$$\mu_{nf} = \left(1 + 49.6 \left(\frac{d_p}{d_{bf}} \right)^{-0.414} \phi^{0.908} e^{10.8\phi} \right) \mu_{bf}, \quad (7)$$

$$d_{bf} = 0.1 \left(\frac{6M}{N \Pi \rho_{f0}} \right)^{1/3}, \quad (8)$$

где d_p – диаметр наночастиц, d_{bf} – эквивалентный диаметр молекулы базовой жидкости, M – молекулярная масса базовой жидкости, N – число Авогадро, а ρ_{bf} – плотность базовой жидкости при 293 К. На рис. 10 показано, что модель вязкости Гарузи [35] предсказывает данные для наножидкости с частицами Co с максимальной ошибкой менее 5%. С другой стороны, для наножидкости с частицами SiO₂ отклонение оказывается большим, с максимальным значением 34%. Сравнение экспериментальных и расчетных данных выполнено при 30°C. Корреляция Гарузи получена из различных опубликованных практических данных и может не подходить для описания всех типов наножидкостей. Этот факт может объяснить расхождения между измеренными и прогнозируемыми моделью Гарузи данными.

В обзоре [36] Муршед и Эстель описали различные модели для описания вязкости наножидкостей и обнаружили, что большинство этих моделей основаны на результатах измерений определенного типа наножидкости и недостаточны для прогнозирования вязкости других видов наносuspensions. Анализируя экспериментальные значения вязкости наножидкостей с частицами SiO₂ и Co, представленные на рис. 10, можно сделать вывод, что при выбранной концентрации частиц и температуре наножидкости с частицами Co демонстрируют значительно большее увеличение вязкости, чем наножидкости с частицами SiO₂.

Таблица 6. Зависимость вязкости во времени

| Параметр | Вязкость, сП | | | | | |
|---------------------|-----------------|------|------|-------------------------------|------|-------|
| | наножидкость Co | | | наножидкость SiO ₂ | | |
| Концентрация, об. % | 0.06 | 0.12 | 0.18 | 0.225 | 0.45 | 0.675 |
| День 1 | 2.11 | 2.04 | 1.93 | 2.75 | 2.42 | 2.17 |
| День 30 | 2.08 | 1.99 | 1.85 | 2.71 | 2.34 | 2.07 |
| Отклонение, % | 1.42 | 2.45 | 4.14 | 1.45 | 3.3 | 4.6 |

Объяснение этому может быть связано с тем, что частицы Co имеют больший диаметр по сравнению с SiO₂. Об аналогичной зависимости вязкости наножидкостей от размера наночастиц ранее сообщали различные исследователи [37, 38].

В данном исследовании воспроизводимость экспериментальных данных по вязкости наножидкостей использовали для оценки их стабильности в течение 30 дней. Также стабильность дисперсии наножидкостей путем анализа воспроизводимости данных по вязкости была исследована Махбубул и др. [39] и Хагиги и др. [40]. Вязкость наножидкостей с наночастицами SiO₂ и Co измеряли на первый и тридцатый день после приготовления. В табл. 6 представлены измеренные значения вязкости при 30°C. Максимальное отклонение значений вязкости на 30-й день от вязкости в первый день для наножидкостей с частицами SiO₂ и Co составляет 5%, что свидетельствует о хорошей стабильности суспензий в течение 30 дней.

3.4. Теплопроводность наножидкостей SiO₂ и Co

Теплопроводность наножидкостей с частицами SiO₂ и Co на основе базовой жидкости 30ГВ измеряли в диапазоне температур 30–70°C. На рис. 11 показано изменение теплопроводности наножидкостей с частицами SiO₂ и Co в зависимости от концентрации и температуры. Теплопроводность наножидкостей с частицами SiO₂ и Co, увеличивающаяся с температурой и концентрацией, как показано на рис. 11, выше, чем соответствующие значения для базовой жидкости. Как отмечалось ранее, различные исследователи показали, что наножидкости имеют более значительную теплопроводность, чем базовые жидкости [5, 28]. Согласно Рамачандрани и др. [41], статические факторы, связанные с наночастицами, такие как формирование межфазного слоя и связывание частиц, улучшают теплопроводность в наножидкостях. Динамические факторы, которые повышают теплопроводность, включают наноконвекцию и броуновское движение частиц. Молекулы базовой жидкости создают твердopodobный слой на внешней стороне частиц, который работает как энергетический мост, увеличивая передачу энергии между частицей и окружающей

жидкостью. Агрегирование частиц создает более низкое тепловое сопротивление вдоль структуры, формируемой частицами в наножидкости, что приводит к уменьшению сопротивления тепловому потоку и к лучшей теплопередаче. Под действием броуновского движения молекул наночастицы в жидкости всегда находятся в случайном движении, даже если сама жидкость статична. Броуновское движение является вероятным способом передачи тепла в наножидкостях, поскольку самопроизвольное движение частиц в жидкости приводит к их столкновениям. Частица увлекает молекулы базовой жидкости во время броуновского движения, образуя наноконвекции и повышая теплопроводность наножидкости.

По данным Ленина и др. [44], комбинированный эффект объема наночастиц и межфазного слоя может определять улучшение теплопроводности наножидкости. Из-за высокой теплопроводности твердopodobного слоя вокруг частицы, его вклад в теплопроводность жидкости необходимо оценивать вместе с вкладом от частиц, диспергированных в наножидкости. При этом сам межфазный слой также дает вклад в объемную долю частиц и, таким образом, оказывает значительное влияние на концентрационную зависимость теплопроводности. Рост числа частиц в

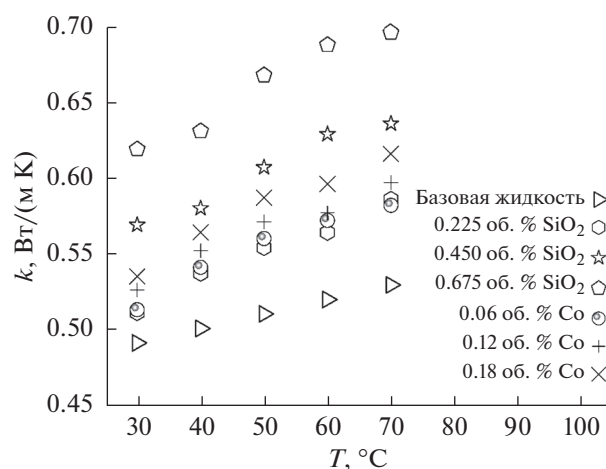


Рис. 11. Изменение теплопроводности наножидкостей SiO₂ и Co с температурой.

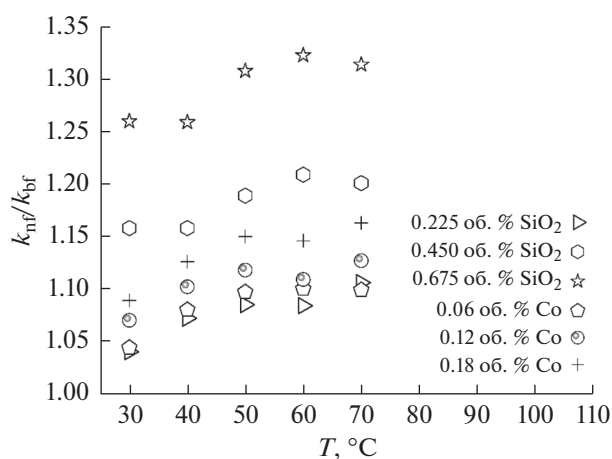


Рис. 12. Изменение коэффициента теплопроводности наножидкостей SiO₂ и Co с температурой.

жидкости приводит к увеличению объемной доли частиц и увеличению доли молекул жидкости, адсорбированных на частицах. Температура влияет на скорость броуновского движения и толщину межфазного слоя, следовательно, теплопроводность наножидкости изменяется с температурой. На плотность адсорбированных молекул на поверхности частицы также влияет температура наножидкости, которая напрямую влияет на толщину межфазного слоя [45]. Согласно Фану и др. [46], толщина нанослоя увеличивается с температурой. Такое поведение объясняется тем, что с повышением температуры связь между молекулами в твердом и жидком слое ослабевает, и молекулы жидкости формируют более разреженную упаковку на поверхности, увеличивая толщину межфазного слоя. По мнению исследователей, увеличение толщины межфазного слоя увеличивает теплопроводность наножидкости. Увеличение теплопроводности за счет адсорбции молекул базовой жидкости на поверхности частиц было исследовано Камалвандом и Карамии [47] при различных температурах. Было обнаружено линейное увеличение теплопроводности с количеством адсорбированных молекул базовой жидкости. Авторы полагают, что уровень адсорбции молекул базовой жидкости увеличивается с повышением температуры наножидкости.

Чтобы лучше характеризовать изменение теплопроводности наножидкостей, удобно использовать коэффициент (k_R) равный отношению теплопроводности наножидкости (k_{nf}) к теплопроводности базовой жидкости (k_{bf}):

$$k_R = \frac{k_{nf}}{k_{bf}}. \quad (9)$$

Коэффициенты теплопроводности наножидкостей были определены в работе [5]. Изменение коэффициента теплопроводности наножидко-

стей с наночастицами SiO₂ и Co в зависимости от температуры и концентрации, полученное в данной работе, показано на рис. 12. Видно существенное увеличение коэффициента теплопроводности наножидкостей SiO₂ и Co с концентрацией наночастиц. Также для коэффициента теплопроводности обнаружено постепенное увеличение с повышением температуры как для наножидкостей Co, так и для SiO₂. Максимальное улучшение теплопроводности на 31.5% для наножидкости с частицами SiO₂ обнаружено при концентрации частиц 0.675%. Для наножидкости с частицами Co улучшение составляет 16.4% при концентрации 0.18%. При одинаковой температуре 70°C обе наножидкости демонстрируют максимальное увеличение теплопроводности.

Для анализа характеристик теплопередачи чистых жидкостей, таких как вода, свойства обычно можно предсказать с помощью эмпирических корреляций. Эти эмпирические корреляции широко доступны для чистых жидкостей. Однако единых эмпирических корреляций для оценки свойств наножидкостей не существует. В результате ряд исследователей работали над установлением этих корреляций. Много десятилетий назад были разработаны классические модели, позволяющие предсказывать коэффициент теплопроводности двухфазных сред, в том числе и наножидкостей. Для оценки коэффициента теплопроводности суспензии, содержащей твердые частицы, взвешенные в жидкости, с использованием теории эффективной среды, Максвелл [48] предложил соотношение:

$$\frac{k_{nf}}{k_{bf}} = \frac{k_p + 2k_{bf} + 2\phi(k_p - k_{bf})}{k_p + 2k_{bf} - \phi(k_p - k_{bf})}, \quad (10)$$

где ϕ — объемная доля частиц. Используя это соотношение, Акилу и др. [5] сравнивали теплопроводность наножидкости с частицами SiO₂ в базовых средах глицерина и этиленгликоля. Авторы [5] отмечают, что уравнение Максвелла предсказывает значения теплопроводности наножидкости со значительным отклонением от экспериментальных данных. К аналогичному результату пришел Суреш и др. [33], который использовал модель Максвелла для предсказания теплопроводности гибридной наножидкости с частицами Al₂O₃—Cu на водной основе и обнаружил существенные различия между предсказанными и измеренными значениями.

По-видимому, к недооценке коэффициента k_R в классической модели по сравнению с экспериментальными данными может приводить неучет образования двойного электрического слоя на поверхности частиц, особенностей поведения дисперсии и влияния диаметра наночастиц на теплопроводность [33]. Поскольку классическая модель Максвелла не может корректно предсказать результаты, Гарузи [35] использовал другую

модель теплопроводности. Полученное им соотношение для расчета k_{nf} учитывает температуру, материал, диаметр, форму частиц и базовую жидкость:

$$k_{nf} = \left(\frac{k_p + 2k_{bf} + 2(k_p - k_{bf})\varphi}{k_p + 2k_{bf} - 2(k_p - k_{bf})\varphi\omega} + 3.762 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{8.661} \left(\frac{d_p}{d_{bf}} \right)^{-0.4351} \left(\frac{k_p}{k_{bf}} \right)^{0.08235} \varphi^{0.64} e^{-5.742\varphi} \right) k_{bf}, \quad (11)$$

где $T_0 = 293$ К, и ω – поправочный коэффициент. На рис. 13 показано сравнение экспериментальных значений теплопроводности при 30°C и расчетных значений по модели Гарузи [35].

Модель теплопроводности Гарузи [35] предсказывает данные наножидкости с наночастицами Co с максимальным отклонением менее 5%. С другой стороны, расхождение для наножидкости с частицами SiO₂ довольно значительное, с максимальным отклонением 15.5% при 30°C. Как обсуждалось Кочча [49], как правило, классические модели теории эффективной среды дают неточные значения теплопроводности для наножидкостей. Согласно анализу, проведенному авторами [49], такое неточное предсказание связано с тем, что явления теплопереноса в наножидкостях не могут быть описаны теорией эффективной среды, рассматривающей в качестве механизма теплопроводности только термодиффузию. Поскольку объединение экспериментальных данных позволяет получить более совершенные теоретические модели, требуются дополнительные исследования и проверка. Важный вывод, который можно сделать из рис. 13, заключается в том, что экспериментальные данные по теплопроводности наножидкостей с частицами SiO₂ и Co указывают на более значительное улучшение теплопроводности для наножидкости с частицами Co, по сравнению с наножидкостью с частицами SiO₂, при данной концентрации и температуре. Наножидкости с частицами Co на основе 30ГВ имеют более высокую теплопроводность, чем наножидкости с частицами SiO₂, поскольку Co является металлом с более высокой теплопроводностью, чем SiO₂. В своем исследовании Аладе и др. [50] обнаружили, что металлические наножидкости демонстрируют более значительное увеличение теплопроводности, чем оксидные наножидкости.

Измеряя свойства с течением времени, можно определить потенциальные проблемы седиментации и стабильности наножидкостей. Садри и др. [51] использовали указанный метод для проверки стабильности суспензии многослойных углеродных нанотрубок в воде, тестируя теплопроводность с интервалом в 4 дня в течение 28 дней. Изменение теплопроводности наножидкостей SiO₂ и Co на первый и тридцатый день после приготовления, использовали в данной работе в ка-

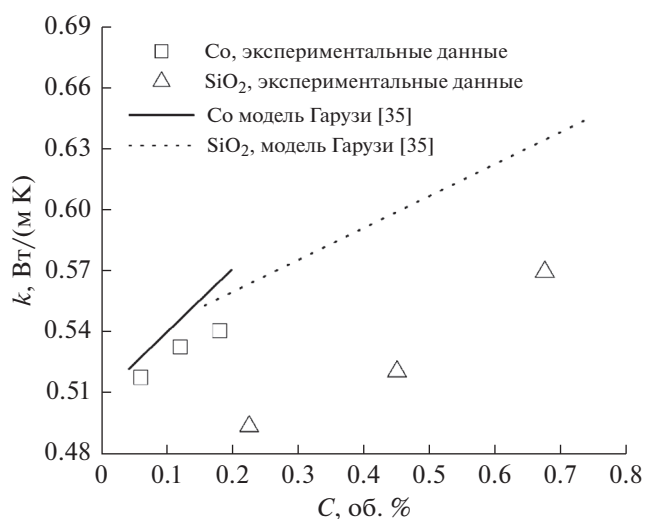


Рис. 13. Сравнение экспериментальных коэффициентов теплопроводности с теоретическими моделями.

честве критерия стабильности в представленном исследовании. В табл. 7 приведены измеренные значения теплопроводности при 30°C. Отклонения общей теплопроводности наножидкостей с частицами Co и SiO₂ составляют менее 4% и 5% за 30 дней соответственно, что позволяет предположить, что приготовленные наножидкости стабильны. Повышенная вязкость базовой жидкости при добавлении глицерина в воду и изменение pH наножидкостей, приводящее к более высокому дзета-потенциалу может объяснить хорошую стабильность наножидкостей SiO₂ и Co.

4. ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЖИДКОСТЕЙ С ЧАСТИЦАМИ SiO₂ И Co

Чтобы оценить преимущество тепловых характеристик наножидкостей, исследователи рассчитывают коэффициент улучшения свойств (property enhancement ratio, PER) [23]. PER представляет собой отношение улучшения вязкости к улучшению теплопроводности, согласно следующему уравнению:

$$PER = \frac{\frac{\mu_{nf}}{k_{nf}} - 1}{\frac{\mu_{bf}}{k_{bf}} - 1}, \quad (12)$$

Гарг и др. [52] указали, что PER наножидкости должен быть ниже 5, для получения значительного теплового преимущества при ее использовании в теплообменниках с турбулентным потоком. На рис. 14 приведен сравнительный график PER наножидкостей с частицами SiO₂ и Co. Оказа-

Таблица 7. Зависимость теплопроводности от времени

| Параметр | Теплопроводность, Вт/(м К) | | | | | |
|---------------------|----------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|-------|
| | наножидкость Co | | | наножидкость SiO ₂ | | |
| Концентрация, об. % | 0.06 | 0.12 | 0.18 | 0.225 | 0.45 | 0.675 |
| День 1 | 0.513 | 0.526 | 0.535 | 0.586 | 0.636 | 0.696 |
| День 30 | 0.506 | 0.514 | 0.518 | 0.576 | 0.615 | 0.667 |
| Отклонение, % | 1.36 | 2.28 | 3.17 | 1.70 | 3.30 | 4.16 |

лось, PER ниже 5 для обеих наножидкостей и уменьшается с температурой. Кроме того, PER для наножидкостей с частицами Co меньше, чем для наножидкостей SiO₂. Наблюдаемые особенности свидетельствуют, что эти наножидкости являются подходящими заменителями традиционных теплоносителей.

5. ПОГРЕШНОСТИ В ОЦЕНКЕ СВОЙСТВ

Оценку погрешностей при измерениях теплопроводности и вязкости наножидкостей SiO₂ и Co осуществляли с учетом ошибок измерений связанных параметров. Погрешности связаны с ошибками измерения в данных массового отношения наночастиц и температуры. Изменение теплопроводности и вязкости в процессе измерения также влияют на погрешность.

Погрешность измерений определяли с учетом точности используемых приборов. Точность используемого измерителя теплопроводности и вискозиметра составляет ±1%. Водяная баня имеет точность поддержания стабильной температуры 0.1°C. Электронные весы, используемые для взвешивания наночастиц, имеют точность 0.01 г. Погрешности в измерении теплопро-

водности и вязкости определяли согласно уравнениям (13) и (14) предложенным Тенгом и др. [53]. Наибольшие погрешности составляют ±2.26% и ±2.25% при измерении теплопроводности и вязкости соответственно.

$$U_k = \sqrt{\left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2}, \quad (13)$$

$$U_\mu = \sqrt{\left(\frac{\Delta \mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2}. \quad (14)$$

6. ВЫВОДЫ

Добавление глицерина к воде увеличивает вязкость и снижает теплопроводность полученной смеси. Для приготовления наножидкостей с частицами SiO₂ и Co в качестве базовой жидкости выбрана смесь 30% глицерина + 70% воды (30ГВ). Измеренные теплофизические характеристики смеси глицерин/вода хорошо согласуются с литературными данными. Дзета-потенциал частиц в процессе приготовления наножидкостей с частицами SiO₂ и Co при разных значениях pH проходит через максимум при pH 7.5. Установлено, что приготовленные наножидкости SiO₂ и Co стабильны в течение 30 дней. Максимальное улучшение теплопроводности для наножидкостей SiO₂ и Co составляет 31.5% при концентрации 0.675 об. % и 16.4% при концентрации 0.18 об. %, соответственно, при 70°C. Максимальное улучшение вязкости наножидкостей SiO₂ и Co составляет 47.4 и 13.1% при концентрациях 0.675 об. % и 0.18 об. % соответственно, при 30°C. При концентрации 0.18 об. % наножидкости диоксида кремния и кобальта демонстрируют улучшение теплопроводности на 8.3 и 16.4% при 70°C соответственно.

Аналогично при концентрации 0.18 об. % и 30°C наножидкость кобальта демонстрирует немного большее увеличение вязкости (13.1%), по сравнению с наножидкостью диоксида кремния (11.8%) при одинаковых условиях. Воспроизводимость данных измерений вязкости и теплопроводности за 30 дней показывает, что отклонение составляет менее 5%. Значения коэффициента усиления свойств (PER) показывают, что наножидкости на основе SiO₂ и Co в базовой жидкости

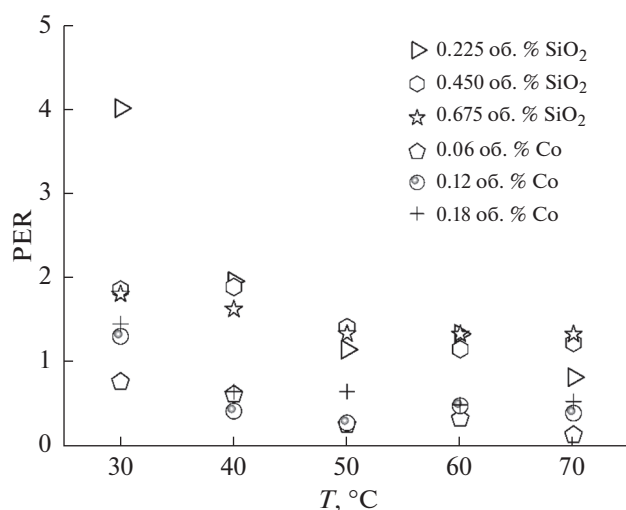


Рис. 14. Изменение коэффициента улучшения свойств (PER) для наножидкостей SiO₂ и Co с температурой.

30ГВ являются потенциальной заменой традиционных жидких теплоносителей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Первый автор благодарит координатора Центра энергетических исследований Инженерного колледжа JNTUH в Хайдарабаде за разрешение провести эксперименты теплопереноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sekrani G., Poncet S.* // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 2311.
2. *Yu F., Chen Y., Liang X., Xu J., Lee C., Liang Q., Tao P., Deng T.* // Prog. Nat. Sci. 2017. V. 27. № 5. P. 531.
3. *Talib S.F.A., Azmi W.H., Zakaria I., Mohamed WANW., Mamat A.M.I., Ismail H., Daud W.R.W.* // Energy Procedia. 2015. V. 79. P. 366.
4. *Jang S.P., Choi S.U.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4316.
5. *Akilu S., Baheta A.T., Minea A.A., Sharma K.V.* // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2017. V. 88. P. 245.
6. *Al-Waeli A.H.A., Chaichan M.T., Sopian K., Kazem H.A.* // Case Stud. Therm. Eng. 2018. V. 13. P. 100340.
7. *Sharifpur M., Tshimanga N., Meyer J.P., Manca O.* // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2017. V. 85. P. 12.
8. *Tshimanga N., Sharifpur M., Meyer J.P.* // Heat Transf. Eng. 2016. V. 37. № 18. P. 1538.
9. *Karimi-Nazarabad M., Goharshadi E.K., Youssefi A.* // J. Mol. Liq. 2016. V. 223. P. 828.
10. *Goharshadi E.K., Niyazi Z., Shafaei M., Moghaddam M.B., Ludwig R., Namayandeh-Jorabchi M.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 831.
11. *Akilu S., Baheta A.T., Sharma K.V., Vandragi S.K.* // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2016. V. 11. № 22. P. 13019.
12. *Harikrishnan S., Roseline A.A., Kalaiselvam S.* // IEEE Trans. Nanotechnol. 2013. V. 12. № 4. P. 629.
13. *Takamura K., Fischer H., Morrow N.R.* // J. Pet. Sci. Eng. 2012. V. 98–99. P. 50.
14. *Baz J., Held C., Pleiss J., Hansen N.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 12. P. 6467.
15. *Jensen M.H., Gainaru C., Alba-Simionesco C., Hecksher T., Niss K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 3. P. 1716.
16. *Cheng N.S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 3285.
17. *Filippov L.P.* // Int. J. Heat Mass Transf. 1968. V. 11. P. 331.
18. *Colangelo G., Favale E., Milanese M., de Risi A., Laforgia D.* // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 127. P. 421.
19. *Sharma K.V., Azmi W.H., Kamal S., Sarma P.K., Vijayalakshmi B.* // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. № 3. P. 565.
20. *Setia H., Gupta R., Wanchoo R.K.* // Mater. Sci. Forum 2013. V. 757. P. 139.
21. *Jamshidi N., Farhadi M., Ganji D.D., Sedighi K.* // Int. J. Eng. Trans. B: Appl. 2012. V. 25. P. 201.
22. *Choudhary R., Khurana D., Kumar A., Subudhi S.* // J. Exp. Nanosci. 2017. V. 12. № 1. P. 140.
23. *Nabil M.F., Azmi W.H., Abdul Hamid K., Mamat R., Hagos F.Y.* // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2017. V. 86. P. 181.
24. *Kothandaraman C.P., Subramanyan S.* Heat and Mass Transfer Data Book, 5th ed., New Delhi: New Age International Publishers, 2004.
25. *Pak B.C., Cho Y.I.* // Exp. Heat Transf. 1998. V. 11. P. 151.
26. *Tsai T.-H., Kuo L.-S., Chen P.-H., Yang C.-T.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 233121.
27. *Bates O.K.* // J. Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. № 4. P. 494.
28. *Akilu S., Baheta A.T., Kadirgama K., Padmanabhan E., Sharma K.V.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 284. P. 780.
29. *Ali A., Ilyas S.U., Garg S., Alsaady M., Maqsood K., Nasir R., Abdulrahman A., Zulfiqar M., Mahfouz A.B., Ahmed A., Ridha S.* // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2020. V. 118. P. 104882.
30. *Jarahnejad. M., Haghghi E.B., Saleemi M.* // Rheol. Acta. 2015. V. 54. P. 411.
31. *Giap S.G.E.* // J. Phys. Sci. 2010. V. 21. № 1. V. 29.
32. *Messaâdi A., Dhouibi N., Hamda H., Belgacem F.B.M., Adbelkader Y.H., Ouerfelli N., Hamzaoui A.H.* // J. Chem. 2015. V. 1015. P. 163262.
33. *Suresh S., Venkitaraj K.P., Selvakumar P., Chandrasekar M.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2011. V. 388. P. 41.
34. *Batchelor G.K.* // J. Fluid Mech. 1977. V. 83. P. 97.
35. *Garooosi F.* // Powder Technol. 2020. V. 366. P. 788.
36. *Murshed S.M.S., Estellé P.* // Renew. Sust. Eng. Rev. 2017. V. 76. P. 1134.
37. *Nguyen C., Desgranges F., Roy G., Galanis N., Mare T., Boucher S., Mintsa H.A.* // Int. J. Heat Fluid Flow. 2007. V. 28. P. 1492.
38. *He Y., Jin Y., Chen H., Ding Y., Cang D., Lu H.* // Int. J. Heat Mass Transf. 2007. V. 50. P. 2272.
39. *Mahbubul I.M., Elcioglu E.B., Amalina M.A., Saidur R.* // Powder Technol. 2019. V. 345. P. 668.
40. *Haghghi E.B., Nikkam N., Saleemi M., Behi M., Mir-mohammadi S.A., Poth H., Khodabandeh R., Toprak M.S., Muhammed M., Palm B.* // Meas. Sci. Technol. 2013. V. 24. P. 105301.
41. *Ramachandran K., Kadirgama K., Awad O.I., Ramasamy D., Samykan M., Azmi W.H.* // Int. Commun. Heat Mass Transf. 2018. V. 98. P. 13.
42. *Leong K.C., Yang C., Murshed S.M.S.* // J. Nanoparticle Res. 2006. V. 8. № 2. P. 245.
43. *Wu C., Cho T.J., Xu J., Lee D., Yang B., Zachariah M.R.* // Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. 2010. V. 81. P. 011406.
44. *Lenin R., Joy P.A., Bera C.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 338. P. 116929.
45. *Eastman J.A., Phillpot S.R., Choi S.U.S., Keblinski P.* // Annu. Rev. Mater. Res. 2004. V. 34. P. 219.
46. *Fan W., Zhong F.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 27972.
47. *Kamalvand M., Karami M.* // Int. J. Therm. Sci. 2013. V. 65. P. 189.
48. *Maxwell J.C.* Treatise on Electricity and Magnetism, 2-nd ed., Oxford: Clarendon Press, 1881.
49. *Coccia C., Tomassetti S., Nicola G.D.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2021. V. 151. P. 111573.
50. *Alade I.O., Oyehan T.A., Popoola I.K., Olatunji S.O., Aliyu B.* // Adv. Powder Technol. 2018. V. 29. № 1. P. 157.
51. *Sadri R., Ahmadi G., Togun H., Dahari M., Kazi S.N., Sadeghinezhad E., Zubir N.* // Nanoscale Res. Lett. 2014. V. 9. P. 151.
52. *Garg J., Poudel B., Chiesa M., Gordon J., Ma J., Wang J., Ren Z., Kang Y., Ohtani H., Nanda J.* // J. App. Phys. 2008. V. 103. № 7. P. 074301.
53. *Teng T.P., Hung Y.H., Teng T.C., Mo H.E., Hsu H.G.* // Appl. Therm. Eng. 2010. V. 30. № 14. P. 2213.

УДК 541.64:541.182.02

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА–БОЛЬЦМАНА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИОНИСТОРА С ЦИЛИНДРИЧЕСКИМИ ПОРАМИ

© 2022 г. S. Zhou¹, *, L.-T. Zhang¹¹*School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha, Hunan, 410083 China***e-mail: chixiayzsq@163.com*

Поступила в редакцию 07.10.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 24.02.2022 г.

Получено приближенное аналитическое решение модифицированного уравнения Пуассона–Больцмана для симметричного электролита в цилиндрической поре. Выведены выражения для отношения плотности поверхностного заряда σ к потенциалу поверхности ψ_s , распределения потенциала и концентрации ионов. Выражение для σ/ψ_s с высокой точностью согласуется с численным решением для всех значений ψ_s и радиусов пор r_{cyl} . На его основе проанализированы электрическая емкость и зависимость плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрических пор ионистора. Полученные данные хорошо согласуются с предыдущими аналитическими и численными результатами. Показано, что влияние объемной молярной концентрации c в основном проявляется в том, что высокие значения c снижают максимальную плотность запасенной энергии E_{sat} и пороговый потенциал электродов U_{sat} , при котором достигается E_{sat} , а также в уменьшении области нулевой энергии вблизи потенциала нулевого заряда. При этом влияние концентрации оказывается важным только в тонких порах. Кроме того, показано, что хотя увеличение размера иона уменьшает E_{sat} , оно также уменьшает и U_{sat} . Более того, оно приводит к переходу от двугорбой к колоколообразной форме кривой дифференциальной емкости. В то же время, увеличение валентности ионов, так же, как и увеличение размеров пор, наоборот, увеличивает и E_{sat} , и U_{sat} .

Ключевые слова: уравнение Пуассона–Больцмана, ионистор, суперконденсатор, электролиты в порах.

DOI: 10.31857/S0023291222020100

1. ВВЕДЕНИЕ

Многие процессы, определяющие поведение биологических и физикохимических систем, такие, как фолдинг белков и макромолекул [1, 2], кристаллизация и устойчивость коллоидных растворов [3, 4], диссоциация ионов [5, 6], ионная селективность в порах [7], электроосмотическое течение в гидрофобных порах [8], а также связывание сильнозаряженных био-полиэлектролитов [9, 10], существенным образом зависят от образования двойных электрических слоев (ДЭС) вблизи заряженных поверхностей. В этих процессах, благодаря своей дальнедействующей природе, неионспецифичные электростатические взаимодействия играют важную роль и, в том числе, в большой степени определяют и сложное ионспецифичное поведение. Процессы, упомянутые выше, коренным образом связаны с concentra-

цией ионов и распределением электростатического потенциала вокруг заряженных поверхностей в водных растворах.

С другой стороны, по мере того, как эффективное хранение электрической энергии становится все более востребованным, особое внимание исследователи уделяют новому подходу по хранению энергии, заключающемуся в использовании электрохимических конденсаторов, называемых также ионисторами, суперконденсаторами и ДЭС-конденсаторами [11–15]. При этом для теоретических расчетов емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода в ионисторах требуется знать взаимосвязь между поверхностным потенциалом и плотностью поверхностного заряда.

Одним из наиболее широко используемых методов для описания поведения растворов электр-

тролитов является приближение среднего поля, опирающееся на уравнение Пуассона–Больцмана (ПБ) [16–24]. В силу простоты и способности эффективно предсказывать термодинамические свойства, подход ПБ широко используется для моделирования распределения ионов вблизи заряженных поверхностей [25–31]. Несмотря на эти результаты, подход ПБ является континуальным подходом с рядом приближений, включающих приближение среднего поля, точечность ионов, термодинамическое равновесие в системе и пренебрежение статистическими корреляциями [32, 33]. Так, хотя этот подход хорошо описывает распределение ионов и результирующие силы для плоских и криволинейных поверхностей, известно, что он существенно переоценивает концентрацию ионов вблизи заряженных поверхностей. Эти недостатки подхода ПБ наиболее ярко проявляются вблизи сильно заряженных поверхностей и для электролитов с мультивалентными ионами.

Необходимо отметить, что подходы статистической механики, такие, как классическая теория функционала плотности (classical density functional theory, CDFT) или модель Изинга, за последние десятилетия существенно продвинулись в описании поля действия поверхностных сил жидкости [33–39]. Статистико-механические подходы широко применяются для систем, где существенным образом проявляются эффекты, не учтенные в теории ПБ: дискретность размера ионов [40–42], перезарядка [43–45], притяжение одинаково заряженных поверхностей [46–51], а также инверсия ион-специфичности [52–53]. Все эти эффекты связаны с высокой плотностью поверхностного заряда, большой концентрацией ионов или присутствием мультивалентных противоионов.

Однако, решения в рамках CDFT подхода исключительно численные. Поэтому старый подход Пуассона–Больцмана [54] по-прежнему используется многими исследователями. Были предложены несколько методов для учета конечности размеров ионов в рамках теории ПБ. Первый из таких подходов основан на модели слоя Штерна – области, окружающей заряженную поверхность, в которую не могут проникать ионы [55, 56]. Этот подход феноменологичен, менее строг, чем статистические методы и оставляет вопросы в определении толщины слоя Штерна. Другие подходы, включают в себя различные модификации уравнений Пуассона–Больцмана (МПБ) [57–62], которые учитывают размеры ионов.

Получение аналитических решений для ПБ и МПБ уравнений имеет важную теоретическую и практическую ценность. Хотя сами уравнения имеют ту же форму для заряженных поверхностей с различной геометрией, сложность и способ их решения существенно различаются для разных

форм поверхности из-за отличий в граничных условиях. В целом, ПБ уравнения для ДЭС, формирующегося вблизи плоских заряженных поверхностей, решаются легко [63–65]. Однако, для криволинейных поверхностей, в силу сложности получающихся цилиндрических и сферических операторов, точных аналитических решений для уравнений ПБ и МПБ часто не существует, что приводит к необходимости получения приближенных аналитических решений [66–71]. Хотя значительное количество исследований направлено на изучение ДЭС, формирующегося вокруг заряженных частиц [72–75], с развитием пористых материалов все больше процессов затрагивают формирование ДЭС в тонких порах [76–79].

Данная работа направлена на решение двух задач. Первая состоит в получении приближенных аналитических решений уравнений МПБ для ДЭС, формирующегося в цилиндрической поре с симметричным $+z/-z$ водным электролитом. Полученные аналитически уравнения для распределения потенциала, концентрации ионов и зависимости между плотностью поверхностного заряда и потенциалом поверхности будут сравнены с результатами численных решений уравнений МПБ. Вторая задача состоит в исследовании, на основе полученных уравнений, емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора.

Статья организована следующим образом. В разделе 2 мы кратко описываем наше аналитическое решение уравнений МПБ. В разделе 3 представлена всесторонняя проверка предложенного решения. Затем полученные аналитические выражения используются для изучения емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора. Выводы работы представлены в разделе 4.

2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МПБ

Для потенциала ψ , создаваемого заряженной поверхностью в симметричном $+z/-z$ электролите, уравнения МПБ записываются следующим образом [57]:

$$\nabla^2 \psi = \frac{2z e c_b}{\epsilon} \frac{\text{sh} \left(\frac{z e \psi}{k_B T} \right)}{1 + 2\phi_0 \text{sh}^2 \left(\frac{z e \psi}{2k_B T} \right)}, \quad (1)$$

где $\phi_0 = 2a^3 c_b$ – полная объемная доля, занимаемая положительными и отрицательными ионами, a – размер иона, c_b – численная концентрация соли, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолют-

ная температура, z – валентность ионов в симметричном электролите, e – элементарный заряд и ε – диэлектрическая проницаемость. По определению, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ где $\varepsilon_0, \varepsilon_r$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума и относительная диэлектрическая проницаемость, соответственно.

Для раствора соли в бесконечно длинной цилиндрической поре радиуса r_{cyl} и равномерно заряженной стенки поры (см. рис. 1) уравнение (1) сводится к

$$\frac{d^2 \Psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Psi}{dr} = \frac{2z e c_b}{\varepsilon} \frac{\text{sh} \left(\frac{ze\Psi}{k_B T} \right)}{1 + 2\phi_0 \text{sh}^2 \left(\frac{ze\Psi}{2k_B T} \right)}. \quad (2)$$

Граничные условия для поры записываются как

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dr} &= 0, \quad r = 0, \\ \frac{d\Psi}{dr} &= \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad r = r_{\text{cyl}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где σ – плотность заряда на внутренней поверхности поры.

Вводя обозначение для приведенного электростатического потенциала $y = \frac{ze\Psi(r)}{k_B T}$ (чтобы избежать путаницы, отметим, что для двух точек, $r = r_{\text{cyl}}$ и $r = 0$, приведенные потенциалы Ψ_s и Ψ_0 обозначаются стандартными символами Ψ_s^* и Ψ_0^* , соответственно) и параметр экранирования (об-

ратная дебаевская длина) $\kappa = \left(\frac{2z^2 e^2 c_b}{\varepsilon k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}$, уравнение (2) с соответствующими граничными условиями (3) может быть записано следующим образом:

$$\frac{d^2 y}{d(\kappa r)^2} + \frac{1}{\kappa r} \frac{dy}{d(\kappa r)} = \frac{\text{sh}(y)}{1 + 2\phi_0 \text{sh}^2 \left(\frac{y}{2} \right)}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\kappa r} &= 0, \quad \kappa r = 0, \\ \frac{dy}{d\kappa r} &= \frac{ze\sigma}{\kappa \varepsilon k_B T} = \sigma^*, \quad \kappa r = \kappa r_{\text{cyl}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где σ и σ^* – соответственно, фактическая и приведенная плотности поверхностного заряда.

Для решения уравнений (4) и (5) мы применяем метод решения уравнений ПБ, впервые предложенный в работе [80] для ДЭС, окружающего цилиндрические и сферические частицы.

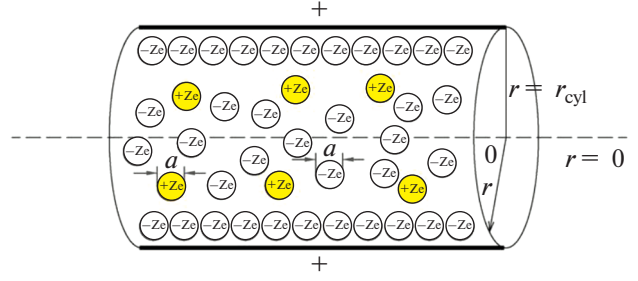


Рис. 1. Схема двойного электрического слоя, сформированного в $+z/-z$ электролите внутри бесконечно длинной поры радиусом r_{cyl} и равномерно заряженной за счет адсорбции положительных ионов поверхностью.

Уравнение (4) может быть приведено к следующему виду:

$$\frac{d^2 y}{d(\kappa r)^2} + \frac{1}{\kappa r} \frac{dy}{d\kappa r} = f(y) \frac{df(y)}{dy}, \quad (6)$$

где $f(y) = \text{sign}(y_s) 2 \sqrt{\frac{1}{2\phi_0} \ln(H(y))}$ ($\text{sign}(\Psi_s^*)$ равен $+1$ если Ψ_s^* положителен, и -1 если отрицателен), и $H(y) = 1 + 2\phi_0 \text{sh}^2 \left(\frac{y}{2} \right)$.

Проводя замену переменной $x = \frac{K_0(\kappa r_{\text{cyl}})}{K_0(\kappa r)}$ (где K_n – модифицированная функция Бесселя второго рода n -ного порядка), уравнение 6 можно записать как

$$\begin{aligned} x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} &= f(y) \frac{df(y)}{dy} - \\ - \left[1 + \left\{ \frac{K_0(\kappa r)}{K_1(\kappa r)} \right\}^2 \right] &\left[f(y) \frac{df(y)}{dy} + x \frac{dy}{dx} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

С соответствующими граничными условиями

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= 0, \quad x \rightarrow 0, \\ \frac{dy}{dx} &= \beta \sigma^*, \quad x = 1, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\beta = \frac{K_0(\kappa r_{\text{cyl}})}{K_1(\kappa r_{\text{cyl}})}$.

Для $x \rightarrow 0$, уравнение (7) сводится к

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} = f(y) \frac{df(y)}{dy}. \quad (9)$$

Умножая обе части (9) на $\frac{dy}{dx}$ и производя интегрирование, получаем:

$$\left(x \frac{dy}{dx}\right)^2 = f^2(y) - f^2(\psi_0^*). \quad (10)$$

Определим $f(y, \psi_0^*) = 2\sqrt{\frac{1}{2\phi_0} \ln\left(\frac{H(y)}{H(\psi_0^*)}\right)}$ (отме-

тим, что $f(y)$ и $f(y, \psi_0^*)$ – разные функции). Тогда уравнение (10) записывается в следующей форме:

$$x \frac{dy}{dx} = \pm f(y, \psi_0^*). \quad (11)$$

Предполагая, что поверхность заряжена положительно, имеем:

$$x \frac{dy}{dx} = f(y, \psi_0^*). \quad (12)$$

Подставляя уравнение (12) в уравнение (7) и заменяя κr на κr_{cyl} , получаем

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} = f(y) \frac{df(y)}{dy} - (1 + \beta^2) \left[f(y) \frac{df(y)}{dy} + f(y, \psi_0^*) \right]. \quad (13)$$

Для уменьшения погрешности, связанной с применяемым приближением, мы используем корректирующий множитель C , т.е. используем $\alpha = C(1 + \beta^2)$ вместо $1 + \beta^2$ в (13) и получаем:

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} = f(y) \frac{df(y)}{dy} - \alpha \left[f(y) \frac{df(y)}{dy} + f(y, \psi_0^*) \right]. \quad (14)$$

Умножая обе части (14) на $\frac{dy}{dx}$, получаем:

$$\frac{1}{2} d \left(x \frac{dy}{dx} \right)^2 = (1 - \alpha) f(y) df(y) - \alpha \left[f(y, \psi_0^*) dy \right]. \quad (15)$$

Интегрирование (15) с учетом граничных условий (8) дает

$$x \frac{dy}{dx} = F(y, \psi_0^*), \quad (16)$$

где $F(y, \psi_0^*) = f(y, \psi_0^*) \left[1 - \alpha - \frac{2\alpha}{f^2(y, \psi_0^*)} \times \int_{\psi_0^*}^y f(u, \psi_0^*) du \right]^{\frac{1}{2}}$.

$$\times \int_{\psi_0^*}^y f(u, \psi_0^*) du \right]^{\frac{1}{2}}.$$

С учетом граничных условий и уравнения (16) соотношение между σ^* и ψ_s^* запишется следующим образом:

$$\sigma^* = \frac{1}{\beta} f(\psi_s^*, \psi_0^*) \times \left[1 - \alpha - \frac{2\alpha}{f^2(\psi_s^*, \psi_0^*)} \int_{\psi_0^*}^{\psi_s^*} f(u, \psi_0^*) du \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (17)$$

Интегрирование уравнения (16) дает трансцендентное выражение для связи между переменной x и приведенным потенциалом y :

$$\int_y^{\psi_s^*} \frac{dy}{F(y, \psi_0^*)} = -\ln x. \quad (18)$$

Учитывая определение x , уравнение (18) дает неявное выражение для распределения электростатического потенциала $y(\kappa r)$. В рамках МПБ, равновесная плотность ионов $c^\pm(r)$ связана с электростатическим потенциалом $y(\kappa r)$ следующим образом:

$$c^\pm(\mathbf{r}) = \frac{c_b e^{\mp \frac{ze\psi}{k_B T}}}{1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2\left(\frac{ze\psi}{2k_B T}\right)}. \quad (19)$$

Выражение для равновесной плотности ионов $c^\pm(r)$ можно получить, подставляя $y(\kappa r)$ в уравнение (19).

3. ПРОВЕРКА И ПРИМЕНЕНИЕ В СЛУЧАЕ ИОНИСТОРА

В большинстве аналитических решений для ДЭС, формирующегося внутри пор различной геометрии, предполагается, что потенциал в центре поры равен нулю. Однако такое предположение оправдано только для больших пор. Для тонких пор это в общем случае неверно, поскольку малый размер не позволяет потенциалу снизиться от потенциала стенки до нуля в центре поры. Предложенный метод решения не требует $\psi(r=0) = 0$, что соответствует рассмотрению общего случая. Однако, решение требует, чтобы потенциал в центре поры был задан. В нашей работе мы определяем $\psi(r=0)$, или ψ_0^* , из условия электронейтральности:

$$\int_0^{r_{cyl}} 2\pi r \rho_{ele}(r) dr + 2\pi r_{cyl} \sigma = 0. \quad (20)$$

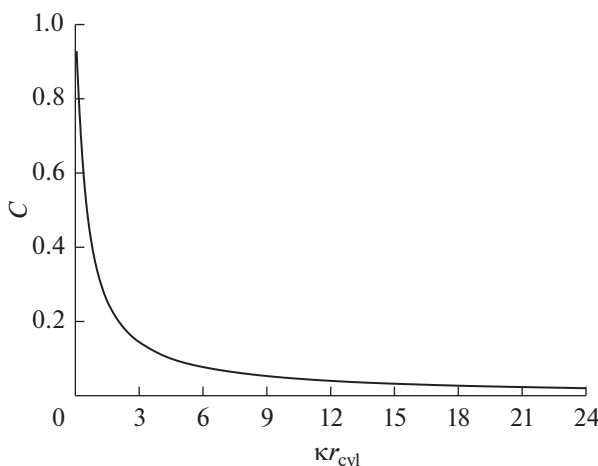


Рис. 2. Зависимость корректирующего фактора C как функция приведенного (с учетом параметра экранирования κ) радиуса поры κr_{cyl} .

Плотность объемного заряда $\rho_{\text{ele}}(r)$ связана с равновесным распределением концентрации ионов $c^{\pm}(r)$:

$$\rho_{\text{ele}}(r) = ze(c^{+} - c^{-}). \quad (21)$$

Другой проблемой является определение корректирующего множителя C . Если бы значение C необходимо было подгонять для каждого набора κr_{cyl} , σ^{*} и ψ_s^{*} , то ценность предложенного решения была бы сомнительна. Однако, как показывают вычисления, представленные ниже, значения C , соответствующие конкретной комбинации κr_{cyl} , σ^{*} и ψ_s^{*} подходят и для других σ^{*} и ψ_s^{*} при тех же κr_{cyl} . Иными словами, величина C зависит только от κr_{cyl} . Таким образом, можно определить функцию $C(\kappa r_{\text{cyl}})$ путем сравнения с численными расчетами σ^{*} для конкретных κr_{cyl} и ψ_s^{*} . Полученная таким образом $C(\kappa r_{\text{cyl}})$ представлена на рис. 2. Было обнаружено, что функция ведет себя гладко и для получения значения C при конкретном κr_{cyl} можно использовать интерполяцию. Отметим, что для описанного выше метода определения $C(\kappa r_{\text{cyl}})$ необходимо знание величины ψ_0^{*} , возникающей в уравнении (17). Мы для этой величины использовали значение ψ_0^{*} , полученное при численном решении уравнений МПБ.

Проверку корректности аналитического решения можно разделить на три части: проверка электростатического потенциала $y(\kappa r)$, распре-

деление концентрации ионов $c^{\pm}(r)$ и соотношения между σ^{*} и ψ_s^{*} . Сравнение предложенных аналитических выражений с точным численным решением представлено на рис. 3–6 для $y(\kappa r)$, рис. 7–12 для $c^{\pm}(r)$, и рис. 13–14 для соотношения между σ^{*} и ψ_s^{*} . Численное решение МПБ уравнений было получено с использованием функции DBVPMS из пакета IMSL включенного в Visual Fortran Professional Edition. Для безразмерных уравнений МПБ все величины, описывающие систему, можно сгруппировать в несколько безразмерных параметров: радиус цилиндрической поры κr_{cyl} , плотность поверхностного заряда σ^{*} или потенциал поверхности ψ_s^{*} , объемная доля ϕ_0 . Соответственно, один набор безразмерных величин κr_{cyl} , ψ_s^{*} и ϕ_0 может соответствовать набору разных реальных систем. Во всех представленных примерах используются только безразмерные величины. В то же время, для некоторых случаев, в основном для высоких потенциалов ψ_s^{*} и малых κr_{cyl} , численные методы не сходятся и для них численные результаты не представлены.

На основе анализа рис. 3–14 можно сформулировать следующие закономерности предложенных аналитических выражений. а) Соотношение между σ^{*} и ψ_s^{*} всегда точно соответствует численному результату, вне зависимости от величины κr_{cyl} . Позитивным является тот факт, что хотя в расчетах используется подгоночный параметр C ,

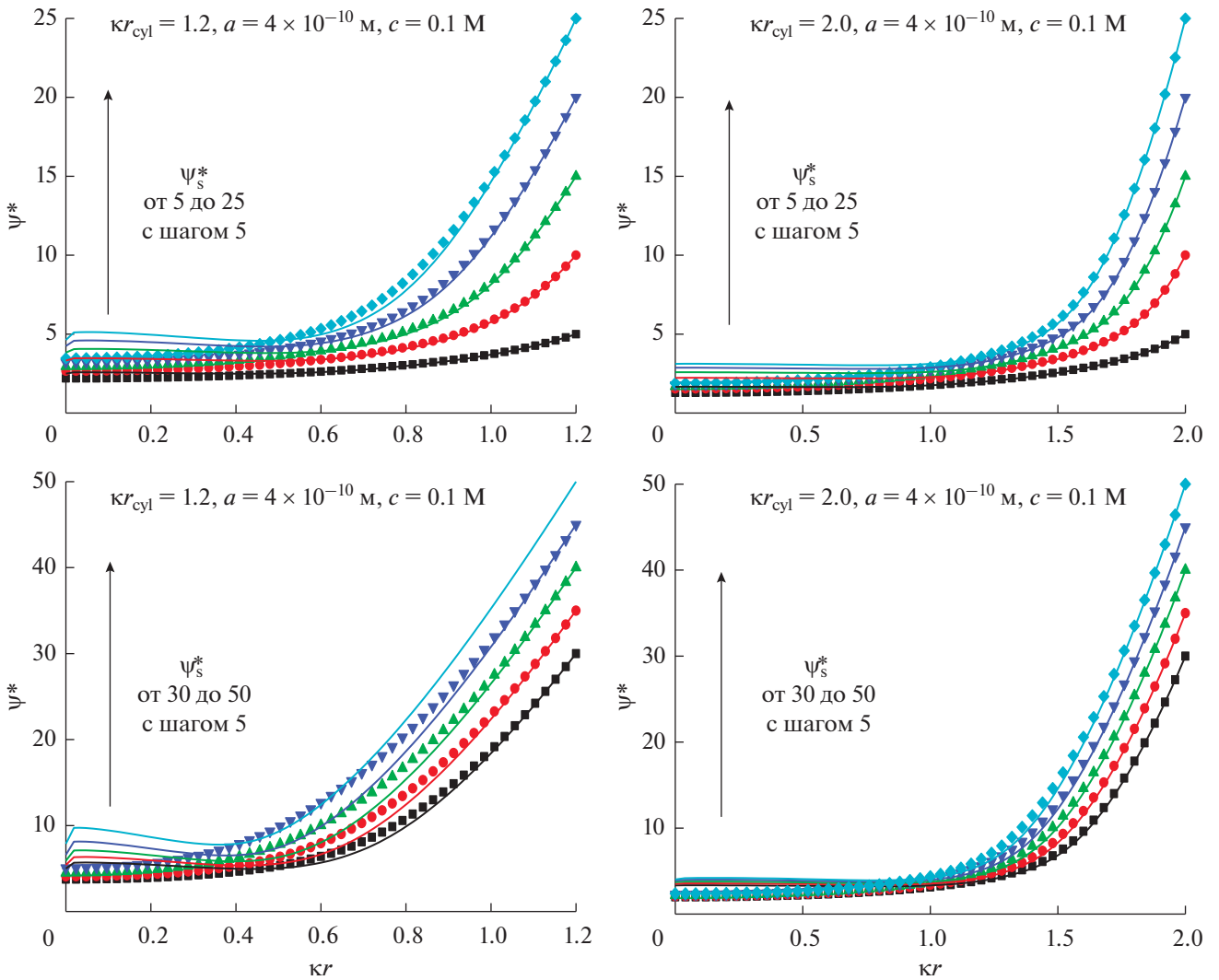


Рис. 3. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\Psi}{k_B T}$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 50 с шагом 5. Рассматриваются два безразмерных размера пор: $\kappa r_{\text{cyl}} = 1.2$ и $\kappa r_{\text{cyl}} = 2$. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 0.1$ М.

величина этого параметра зависит только от приведенного размера поры и применима для всех ψ_s^* без потери точности. б) Точность аналитического решения для распределения электростатического потенциала $y(\kappa r)$ зависит от местоположения в поре. Так, вблизи поверхности поры аналитическое выражение всегда близко к численным результатам, что является следствием высокой точности аналитического соотношения между σ^* и ψ_s^* . По мере приближения к центру поры анали-

тическое и численное решения постепенно расходятся. Необходимо подчеркнуть, что хотя $C(\kappa r_{\text{cyl}})$ определяется из предположения равенства численного и аналитического значений ψ_0^* в уравнении (17), величина ψ_0^* из уравнения (19), определяемая из выражений для $c^\pm(r)$ и условия электронейтральности, не совпадает с численным значением. Учитывая это несоответствие, можно было бы ожидать невысокую точность

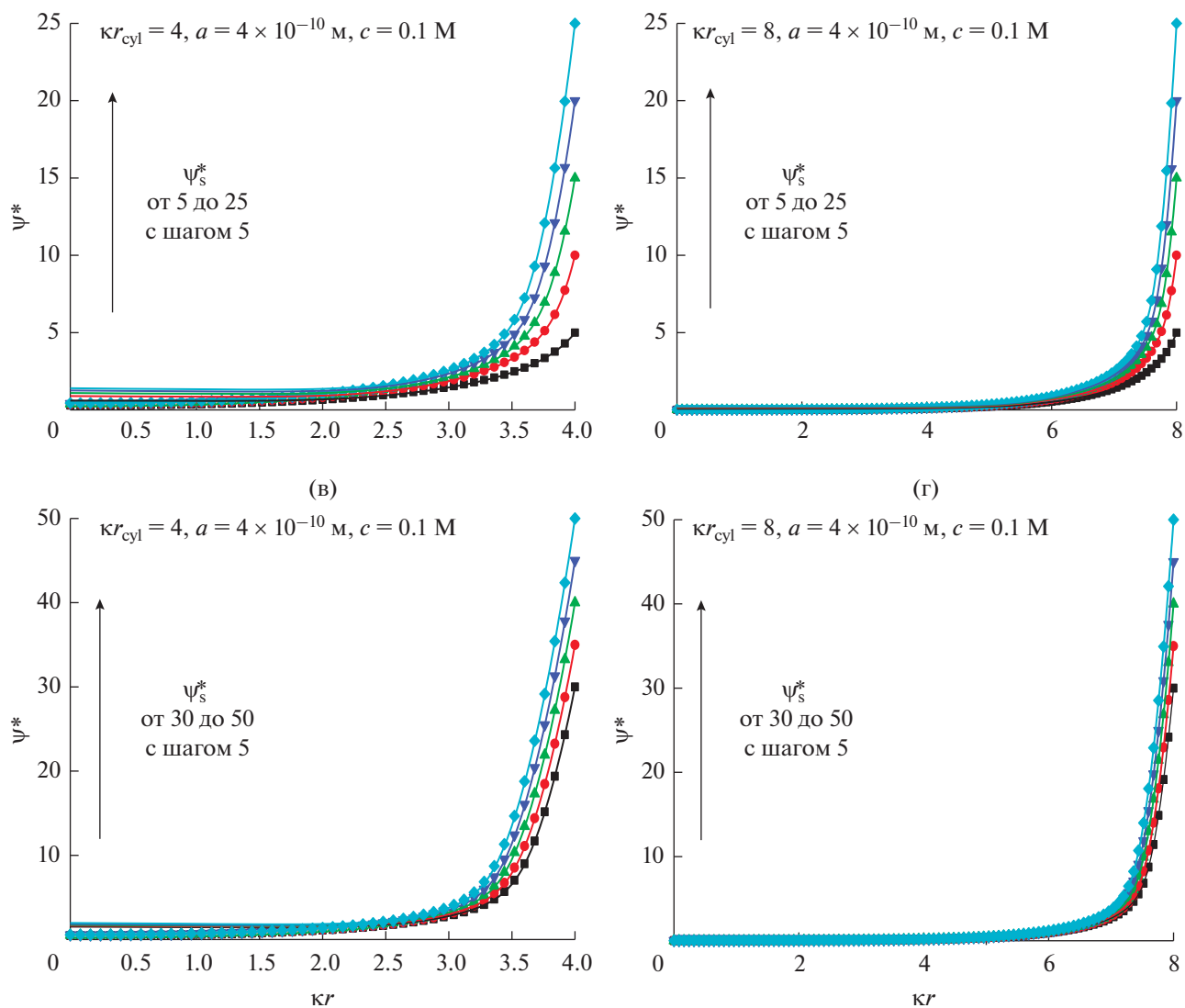


Рис. 4. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi}{k_B T}$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 50 с шагом 5. Рассматриваются два безразмерных размера пор: $\kappa r_{\text{cyl}} = 4$ и $\kappa r_{\text{cyl}} = 8$. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 0.1$ М.

уравнения (17). Несколько неожиданно, но, как видно из рис. 13–14, точность остается достаточно высокой. Для больших κr_{cyl} , как показано на рис. 2, $C(\kappa r_{\text{cyl}})$ стремится к нулю по мере роста радиуса поры, что соответствует исчезновению влияния корректирующего множителя. Однако и для достаточно маленьких κr_{cyl} небольшие изменения ψ_0^* в выражении для σ^* и ψ_s^* не приводят к значимым отличиям для итогового соотношения

между σ^* и ψ_s^* . в) Что касается точности аналитического выражения (19) для распределения концентрации ионов $c^\pm(r)$, оно в целом похоже на поведение $y(\kappa r)$, т.е. вблизи поверхности поры наблюдается почти идеальное совпадение, а вблизи центра – существенное отклонение аналитического и численного решений. Сравнивая результаты, можно сказать, что точность выражения (19) ниже точности выражения (18). Причина

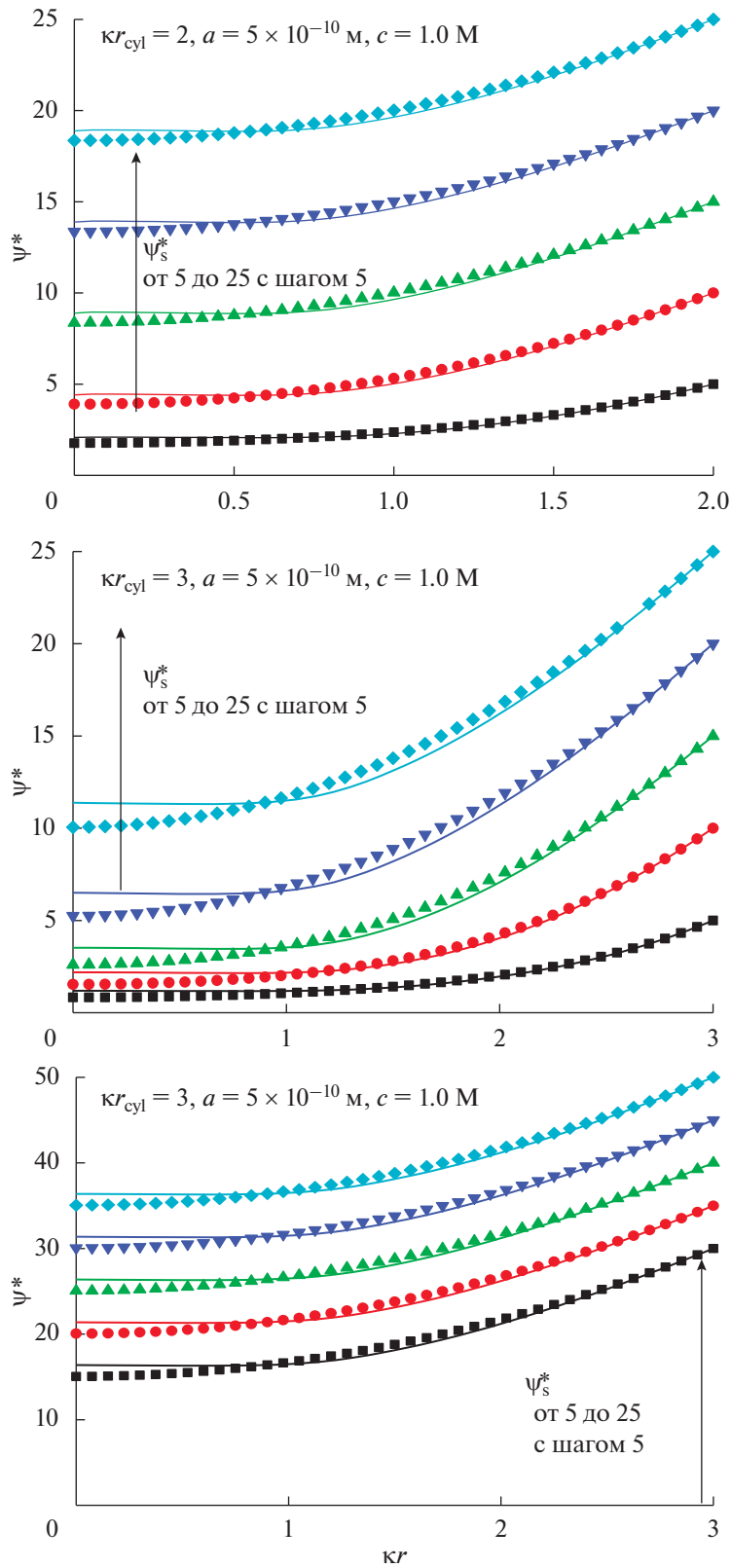


Рис. 5. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi}{k_B T}$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 50 с шагом 5; $\kappa r_{\text{cyl}} = 2$ (а) и $\kappa r_{\text{cyl}} = 3$ (б, в), $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная молярная доля соли $c = 1$ М.

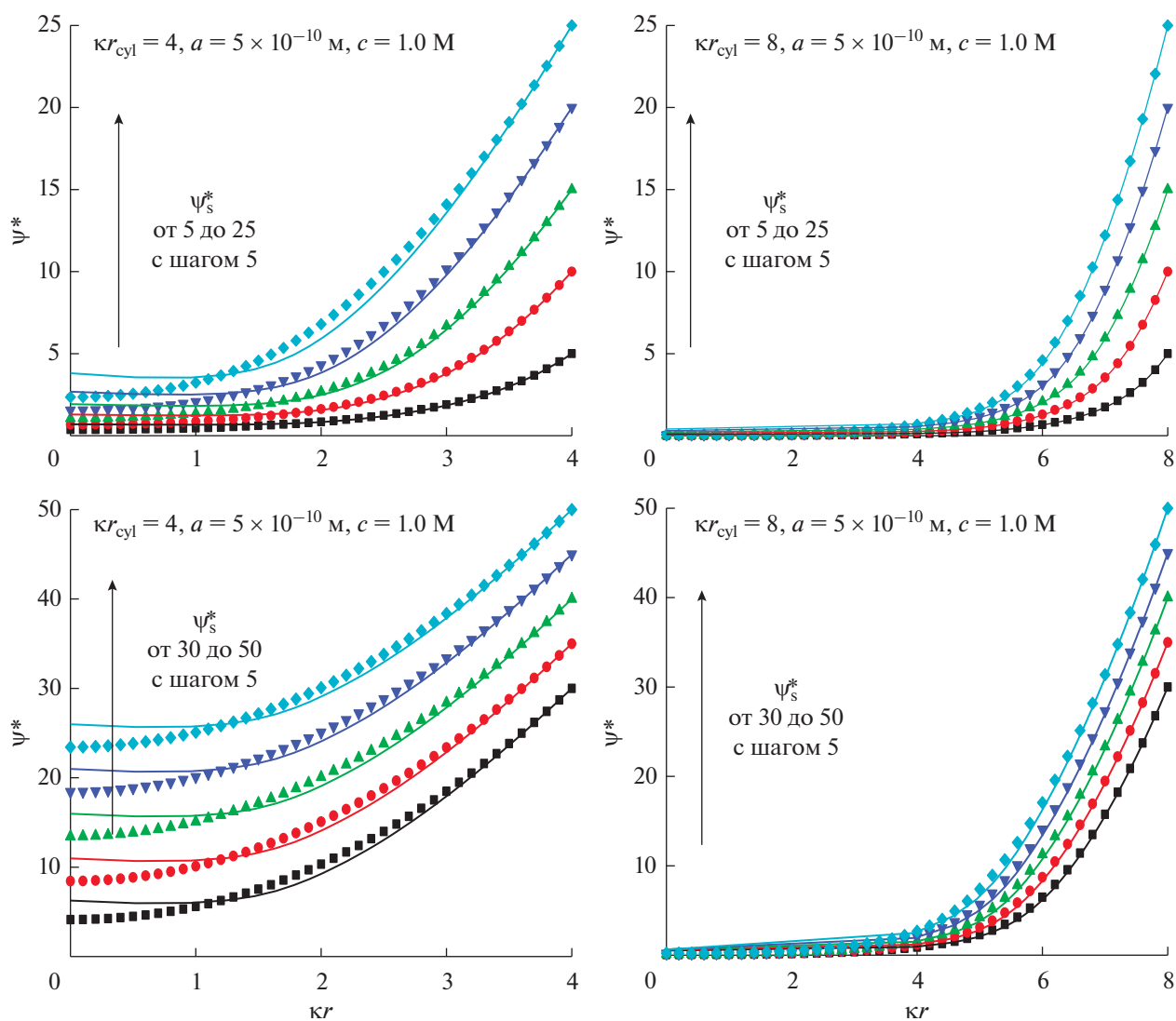


Рис. 6. Распределение безразмерного электростатического потенциала $y = \frac{ze\psi}{k_B T}$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 50 с шагом 5; $\kappa r_{\text{cyl}} = 4$ (а, в) и $\kappa r_{\text{cyl}} = 8$ (б, г), $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная молярная доля соли $c = 1$ М.

этого может быть связана с тем, что отклонения в концентрации положительных и отрицательных ионов частично компенсируют друг друга, и итоговая плотность заряда $\rho_{\text{ele}}(r)$ слабо отличается от численных результатов. г) Для достаточно больших величин поверхностного потенциала по мере его роста концентрация противоионов перестает расти. Вместо этого наблюдается утолщение слоя противоионов, толщина которого растет с ростом потенциала и отрицательно коррелирует с κr_{cyl} .

Это соответствует достижению максимальной плотности противоионов, допустимой с учетом эффектов исключенного объема, и дальнейшее утолщение слоя связано с условием электронейтральности. Очевидно, что чем меньше κr_{cyl} , тем толще должен быть слой противоионов для выполнения условий электронейтральности, что и объясняет отрицательную корреляцию между κr_{cyl} и толщиной слоя. Поскольку уравнения МПБ учитывают конечность размеров ионов за

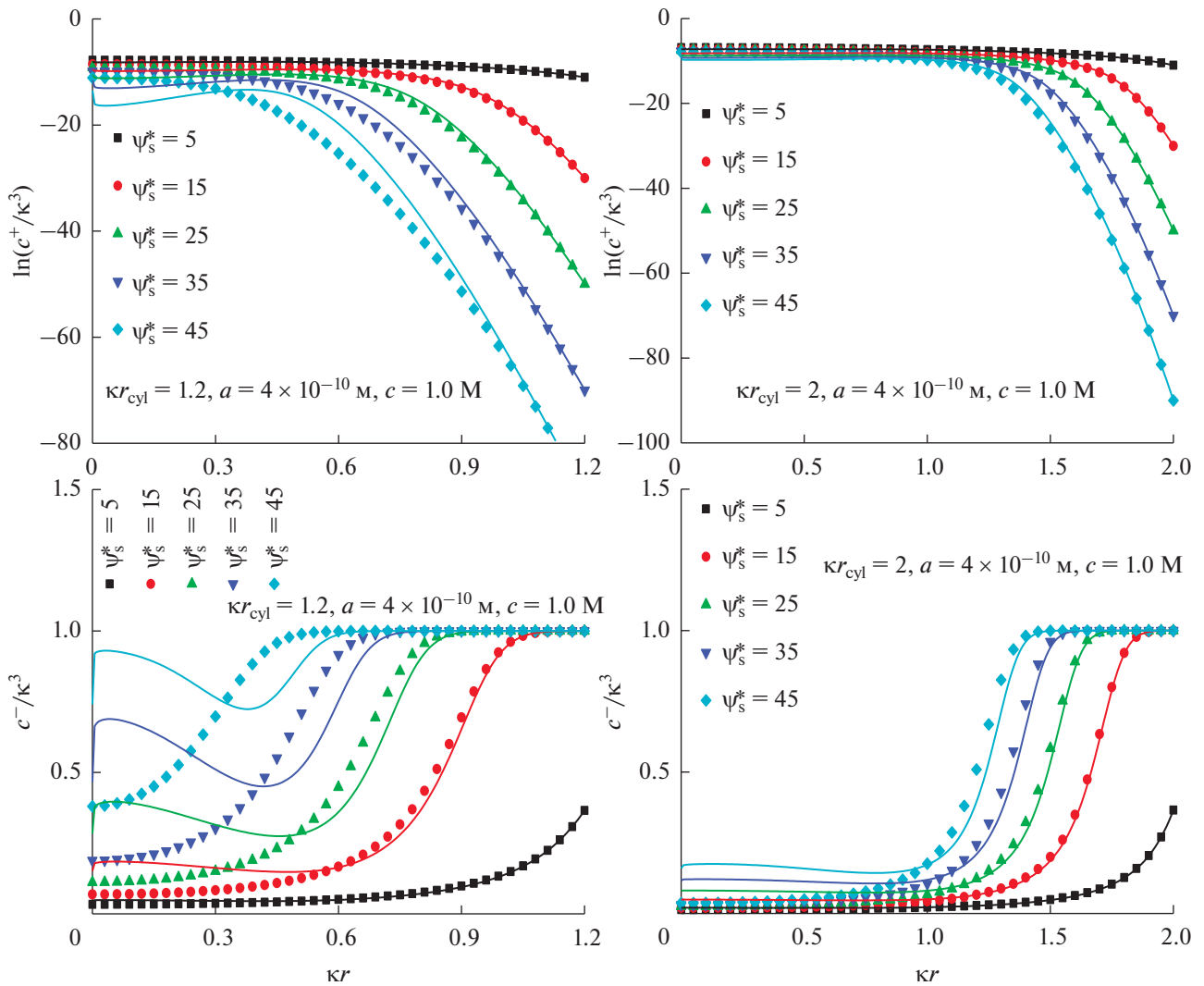


Рис. 7. Распределение концентраций ионов $c^\pm(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{\text{cyl}} = 1.2$ (а, в) и $\kappa r_{\text{cyl}} = 2$ (б, г), $a = 4 \times 10^{-10}$ М. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 0.1$ М.

счет дополнительного члена в знаменателе правой части, не удивительно, что МПБ теория предсказывает достижение максимальной концентрации ионов у поверхности. Интересно отметить, что аналитическое решение верно отражает достижение максимальной концентрации и образования слоя противоионов, и согласуется с численным решением касательно как самой концентрации, так и ширины слоя.

Поскольку аналитическое соотношение между σ^* и ψ_s^* в рамках МПБ теории является очень точным, представляется возможным и интерес-

ным применить это выражение для анализа емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора. С этой целью мы рассмотрим соответствующие выражения для удельной дифференциальной емкости C_d и плотности хранения энергии на единицу площади двойного электрического слоя ионистора E . Величину C_d можно получить напрямую из аналитического соотношения σ^* и ψ_s^* :

$$C_d = \frac{\partial \sigma}{\partial \psi_s}. \tag{22}$$

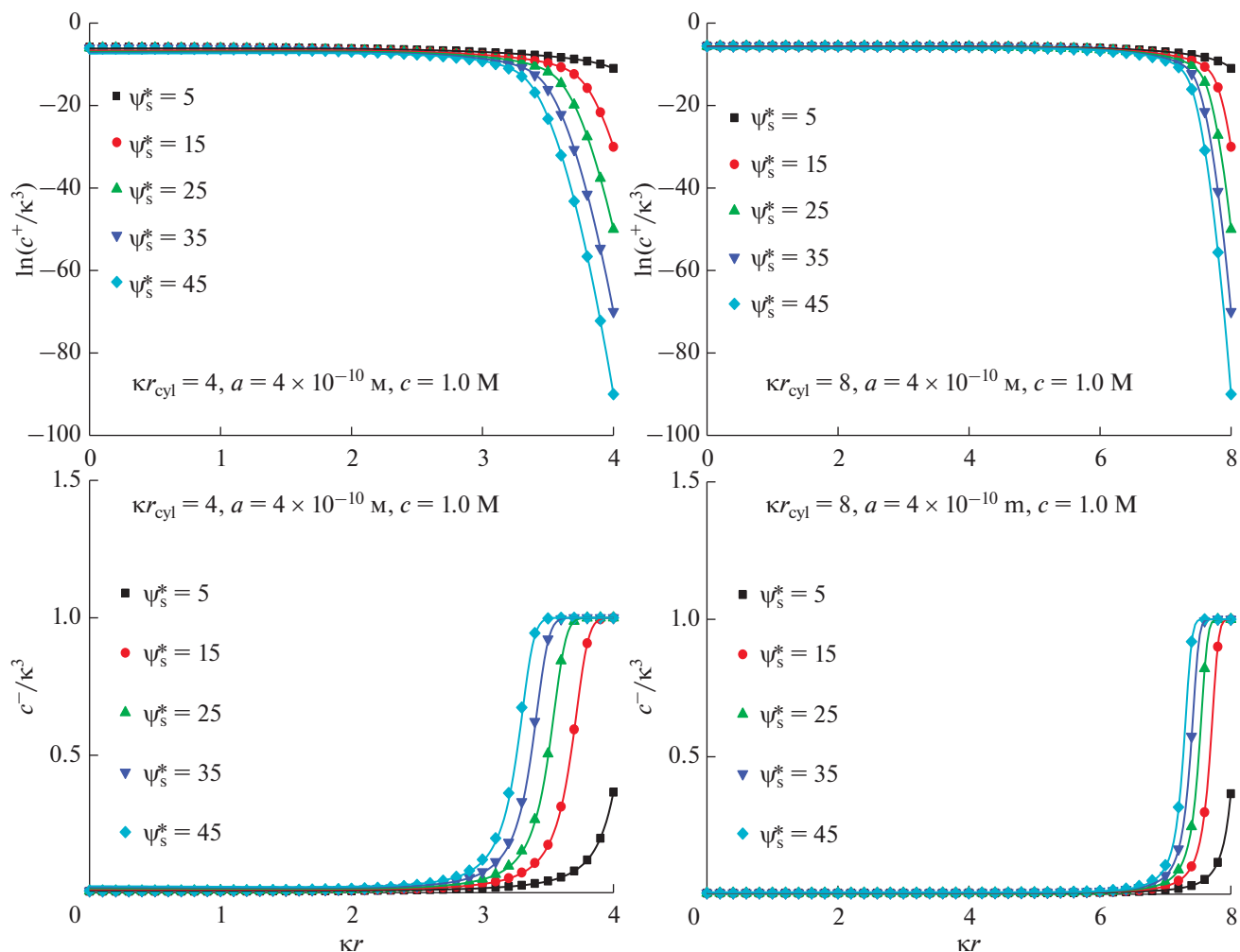


Рис. 8. Распределение концентраций ионов $c^\pm(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{\text{cyl}} = 4$ (а, в) и $\kappa r_{\text{cyl}} = 8$ (б, г), $a = 4 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 0.1$ М.

Величина E может быть получена из C_d следующим образом:

$$E(U) = \int_0^U C_d(\psi_s') \psi_s' d\psi_s', \quad (23)$$

где переменная интегрирования ψ_s' означает поверхностный потенциал, а U — конечный потенциал электрода. Таким образом, (23) соответствует соотношению между E и U .

В этой работе мы исследовали влияние мольной концентрации соли c , размера a и валентности z на C_d и E . Соответствующие результаты по-

казаны ниже, для вычислений использовались относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_r = 7$ и абсолютная температура $T = 298.15^\circ\text{C}$. В этих расчетах мы предполагали достаточно низкое значение ϵ_r , поскольку концентрация растворителя значительно меняется с напряжением (а именно падает при росте напряжения [78, 79]), что приводит к изменению значения ϵ_r . Этот эффект может быть весьма значителен для тонких пор и существенно снижает величину ϵ_r для мелкопористых систем. Поэтому, для учета этого эффекта, мы берем малые величины ϵ_r .

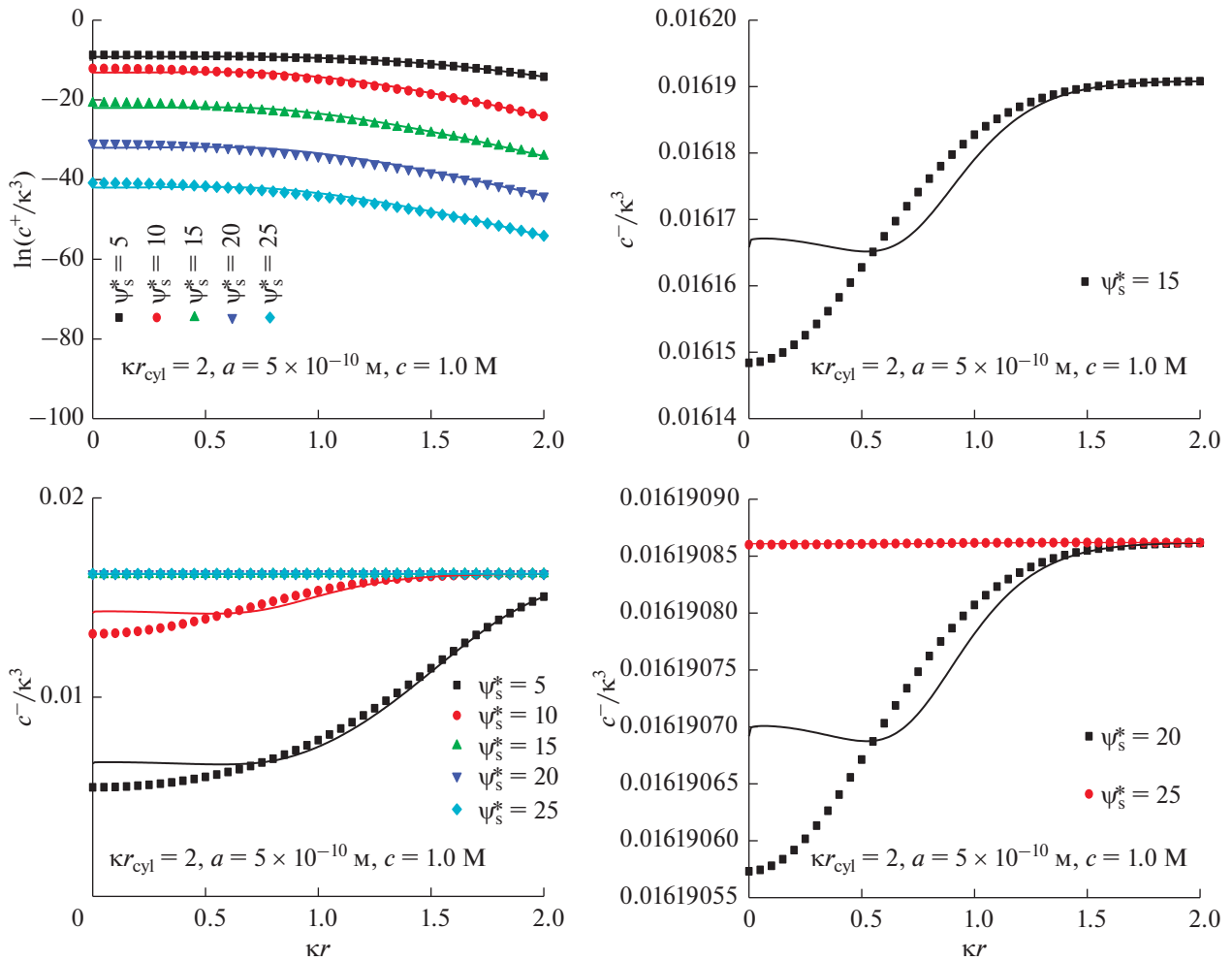


Рис. 9. Распределение концентраций ионов $c^\pm(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{\text{cyl}} = 1.2$ (а, в) и $\kappa r_{\text{cyl}} = 2$ (б, г), $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 1$ М.

Рис. 15 показывает, что с ростом концентрации c форма кривой $C_d - U$ меняется от двугорбой к колоколообразной. Эти результаты согласуются с результатами моделирования [81] и CDFT расчетами [77–79]. Более того, были обнаружены два новых явления. Во-первых, максимальная плотность энергии E_{sat} падает с ростом концентрации c . Объемная концентрация соли выступает основной движущей силой адсорбции ионов в пору, и с увеличением значения c адсорбция может происходить при меньших потенциалах электрода. С другой стороны, плотность энергии E , согласно уравнению (23), положительно коррелирует с потенциалом поверхности ψ_s . Соот-

ветственно, это объясняет отрицательную корреляцию между E и c . Также, поскольку адсорбция ионов становится легче при больших значениях c , пороговое значение потенциала электрода U_{sat} , при котором плотность хранения энергии достигает максимального значения, падает с ростом концентрации.

Во-вторых, существует область вблизи потенциала нулевого заряда, при котором плотность запасенной энергии E близка к нулю, что указывает на чрезвычайно низкую ионную адсорбционную способность в этой области. Поскольку, как сказано выше, объемная концентрация соли играет роль движущей силы адсорбции ионов,

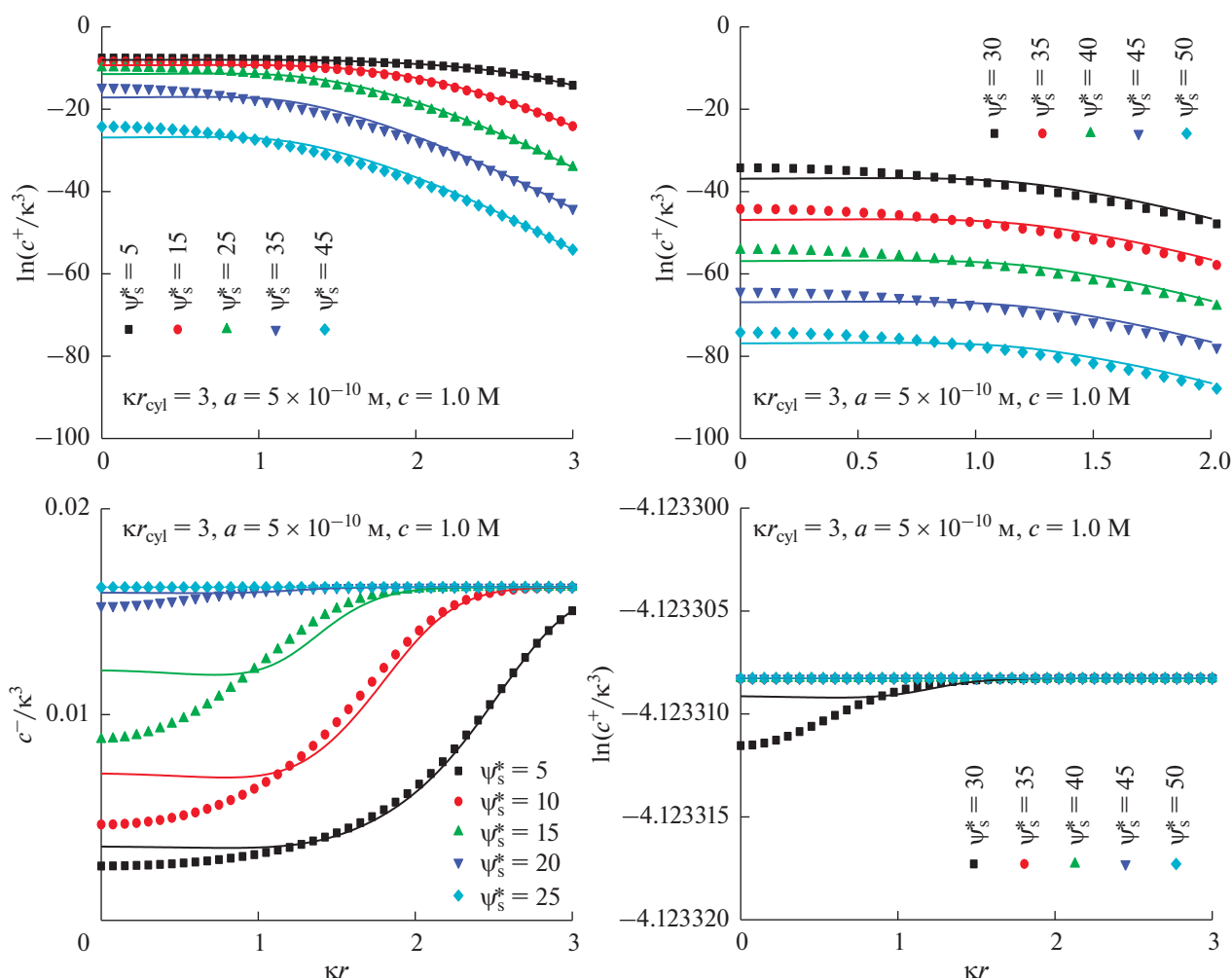


Рис. 10. Распределение концентраций ионов $c^\pm(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 50; $\kappa r_{\text{cyl}} = 3$; $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 1$ М.

становится понятным уменьшение ширины области нулевой энергии с ростом концентрации, т.е. плотность хранения энергии при том же напряжении электродов становится выше при росте c .

На рис. 16 показано влияние размеров ионов на C_d и E при двух различных концентрациях. Во-первых, практически отсутствует влияние концентрации на C_d и E . Причиной этого может выступать тот факт, что эффект концентрации зависит от радиуса поры. Вследствие взаимосвязи адсорбции ионов и объемной концентрации соли, с повышением концентрации в порах растет избыток ионов. Очевидно, что чем меньше пора, тем более явно становится выражен эффект из-

быточности и, соответственно, ярче проявляется влияние концентрации.

Во-вторых, в отличие от случая, проиллюстрированного на рис. 15, в котором максимальная плотность энергии E_{sat} достигается задолго до того, как потенциал электрода достигнет 2 В, для пор большего размера плотность энергии при 2 В далека от E_{sat} . Это объясняется тем, что в большие поры может адсорбироваться больше ионов, требуется больший потенциал, чтобы удерживать эти ионы внутри пор, и величина порогового потенциала электрода U_{sat} становится выше. Соот-

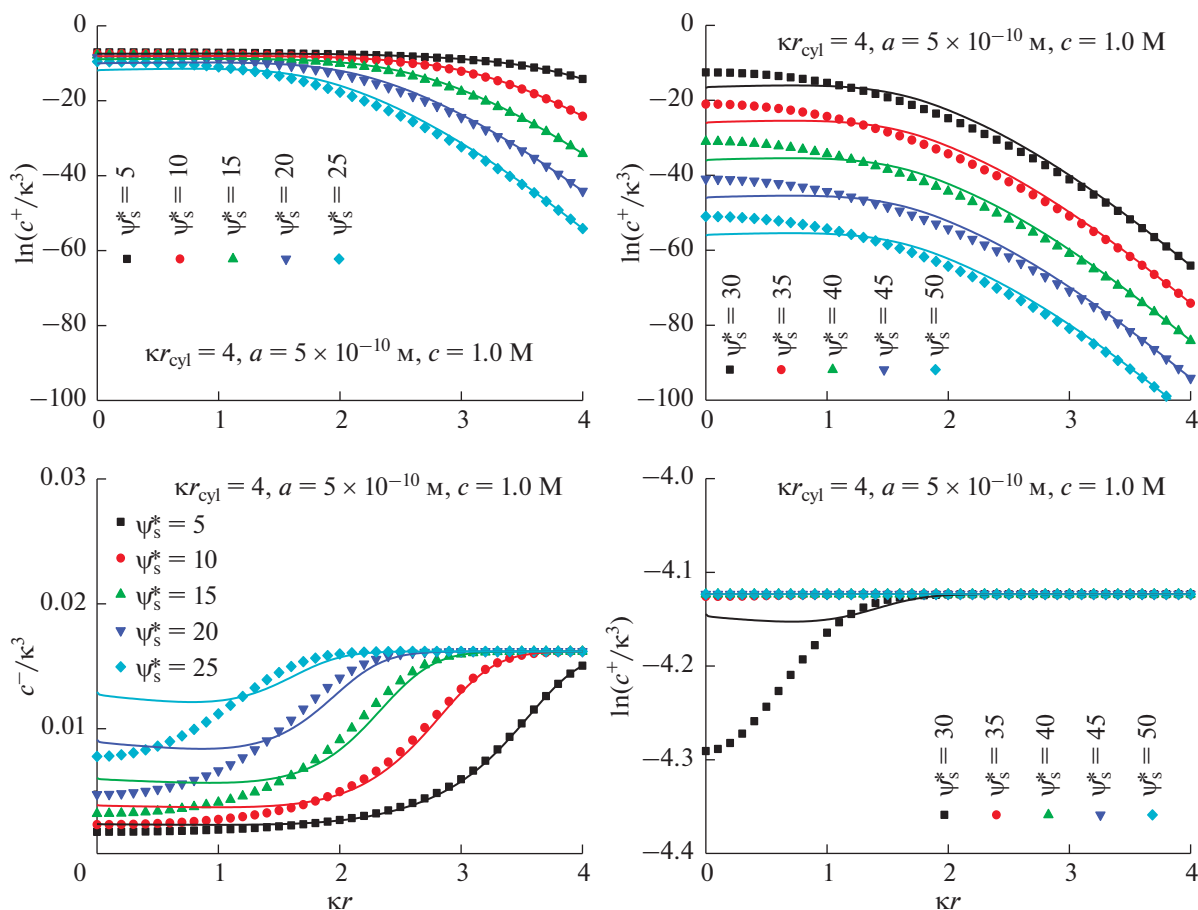


Рис. 11. Распределение концентраций ионов $c^\pm(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{\text{cyl}} = 4$; $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 1$ М.

ветственно, величина E_{sat} растет с увеличением размера пор.

В-третьих, увеличение размеров уменьшает плотность запасенной энергии. Это объясняется тем, что с ростом размера ионов меньшее их количество может разместиться внутри поры. Более того, для достижения той же плотности запасенной энергии для больших по размеру ионов требуется больший потенциал электродов. Это связано с тем фактом, что при том же количестве адсорбированных ионов ионам с большими размерами соответствует большая свободная энергия из-за сильного межйонного отталкивания.

В-четвертых, величина U_{sat} имеет тенденцию к уменьшению с увеличением размера иона, поскольку, при прочих равных, когда плотность за-

пасенной энергии достигает E_{sat} , количество адсорбированных ионов тем меньше, чем больше размер иона.

На рис. 17 показано влияние валентности ионов z на C_d и E для двух радиусов пор, $r_{\text{cyl}} = 1.5a$ и $r_{\text{cyl}} = 8a$. Анализ полученных данных позволяет сделать несколько выводов.

Во-первых, было обнаружено, что плотность запасенной энергии E весьма чувствительна к валентности ионов. Более того, валентность положительно коррелирует с потенциалом электрода. Это объясняется тем, что с увеличением валентности ионов при одном и том же потенциале электрода растет заряд и, соответственно, плотность запасенной энергии E . Поскольку электро-

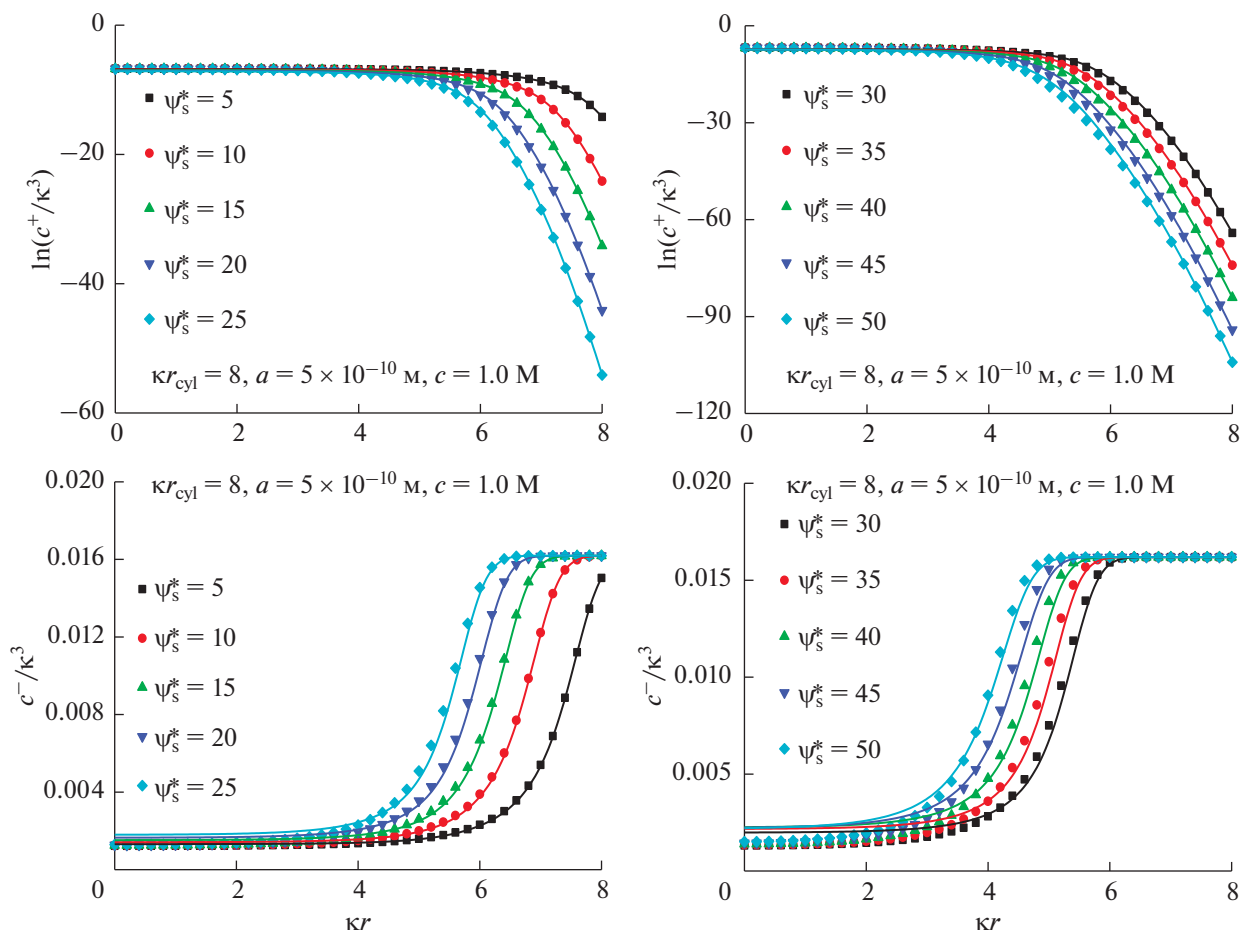


Рис. 12. Распределение концентраций ионов $c^\pm(\kappa r)$ внутри поры. Безразмерный потенциал поверхности ψ_s^* меняется от 5 до 45; $\kappa r_{\text{cyl}} = 8$; $a = 5 \times 10^{-10}$ м. Результаты численных расчетов показаны символами, а результаты аналитических расчетов линиями. Объемная мольная доля соли $c = 1$ М.

статические силы положительно коррелируют с произведением z и потенциала электрода, понятно, почему эффект z становится более ярко выраженным при увеличении потенциала электрода. Однако с увеличением валентности также растет и межионное электростатическое отталкивание, что затрудняет адсорбцию ионов. Поэтому для увеличения адсорбции необходимо повышать потенциал электрода, что следует из роста кривой C_d при увеличении валентности.

Во-вторых, валентность иона существенно влияет на эффект размера пор. Большие поры способствуют повышению E , и наиболее выражен этот эффект при низкой валентности ионов. В то же время, хотя поры больших размеров могут вмещать больше ионов, чем мелкие, основной

эффект увеличения запасаемой электрической энергии возникает за счет многовалентности иона.

Представлялось интересным рассмотреть предельный случай плоской поверхности в рамках уравнения (17). Когда радиус поры стремится к бесконечности $\kappa r_{\text{cyl}} \rightarrow \infty$, значение ψ_0^* , очевидно, стремится к нулю. Как показано на рис. 2, значение C в этом случае также стремится к нулю и, более того, $\lim_{\kappa r_{\text{cyl}} \rightarrow \infty} \beta = \lim_{\kappa r_{\text{cyl}} \rightarrow \infty} \frac{K_0(\kappa r_{\text{cyl}})}{K_1(\kappa r_{\text{cyl}})} = 1$. В результате уравнение (17) сводится к

$$\sigma^* = \pm 2 \sqrt{\frac{1}{2\phi_0} \ln \left(1 + 2\phi_0 \operatorname{sh}^2 \left(\frac{\psi_s^*}{2} \right) \right)}, \quad (24)$$

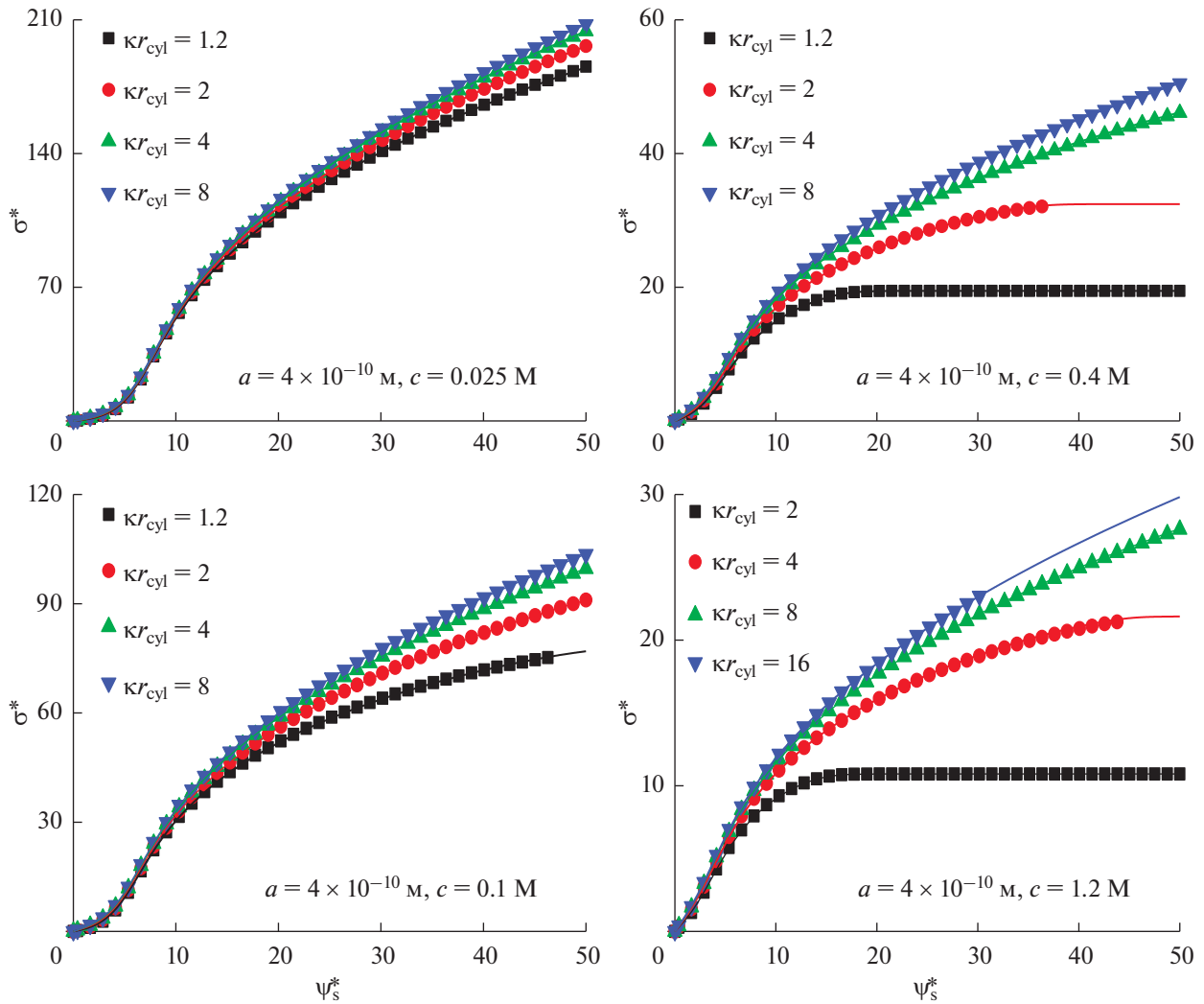


Рис. 13. Зарядка поверхности поры как функция потенциала ψ_s^* . $\kappa r_{\text{cyl}} = 1,2,2,4,8$, $a = 4 \times 10^{-10}$ м. Объемная мольная доля соли $c = 0,025$ (а), $0,1$ (б), $0,4$ (в), $1,2$ М (г).

где перед радикалом берется знак “+” в случае положительного и “-” в случае отрицательного заряда поверхности.

Уравнение (24) – это уравнение Грэма в рамках уравнений МПБ для заряженной плоскости. Интересно было сравнить уравнение (24) с уравнением Грэма в рамках классического подхода ПБ, которое для 25°C и раствора одновалентной (+1: -1) соли записывается в виде [82]:

$$\sigma = 0.117\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{\psi_s}{51.4}\right), \quad (25)$$

где c объемная концентрация в мольных долях, ψ_s в мВ, σ в Кл/м². В качестве примера, плоская

поверхность с типичным потенциалом -75 мВ в физиологическом растворе слюны (0.15 М NaCl) в соответствии с уравнением (25) имеет заряд $\sigma = -0.0922$ Кл/м². Однако в рамках уравнения (24) при тех же условиях и при размерах иона $a = 4 \times 10^{-10}$ м получается значение $\sigma = -0.0903$ Кл/м². Очевидно, учет конечного размера ионов в рамках МПБ подхода приводит к уменьшению поверхностной плотности заряда в силу эффекта исключенного объема. Чтобы показать закономерности в различиях результатов получаемых в рамках ПБ и МПБ подходов, на

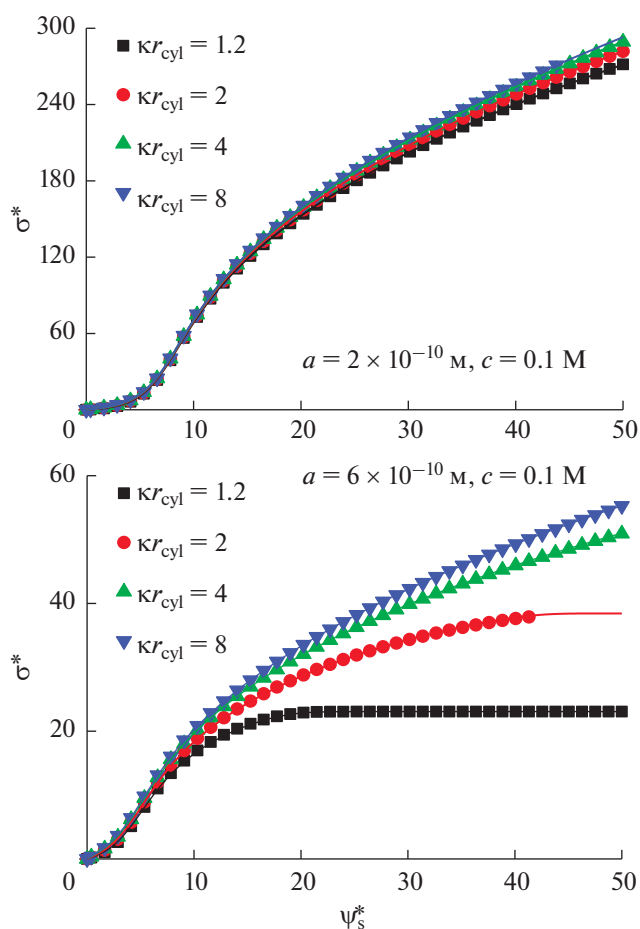


Рис. 14. Зарядка поверхности поры как функция потенциала ψ_s^* . $\kappa r_{cyl} = 1.2, 2, 4, 8$; $a = 2 \times 10^{-10}$ (а) и 6×10^{-10} м (б). Объемная молярная доля соли $c = 0.1$ М.

рис. 18 показана зависимость σ от ψ_s для ряда значений c и a . Из представленных данных видно, что различия между результатами подходов классического ПБ и МПБ растут не только по мере увеличения размера ионов, но и при увеличении потенциала поверхности и объемной концентрации электролита. Это объясняется тем, что как при росте потенциала, так и при росте концентрации, количество ионов вблизи заряженной поверхности увеличивается и, соответственно, МПБ подход, учитывающий эффекты исключенного объема, все дальше отклоняется от результатов ПБ подхода. На графике это проявляется в том, что расхождение между двумя подходами на-

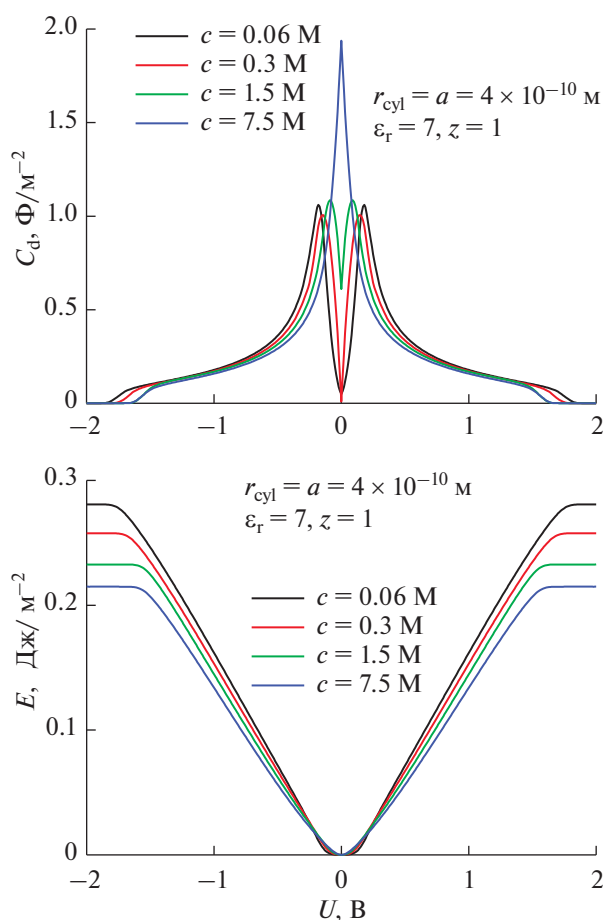


Рис. 15. Кривые удельной дифференциальной емкости C_d и емкости запасенной энергии E . Для пор с радиусом равным размерам ионов.

блюдаются при меньшем потенциале по мере роста концентрации.

ВЫВОДЫ

В представленной работе выведено приближенное аналитическое решение для модифицированного уравнения Пуассона-Больцмана, описывающего двойной электрический слой для симметричного $+z/-z$ электролита внутри бесконечно длинной цилиндрической поры с однородно заряженными стенками. После проверки корректности аналитического решения оно было применено для анализа емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры ионистора. По

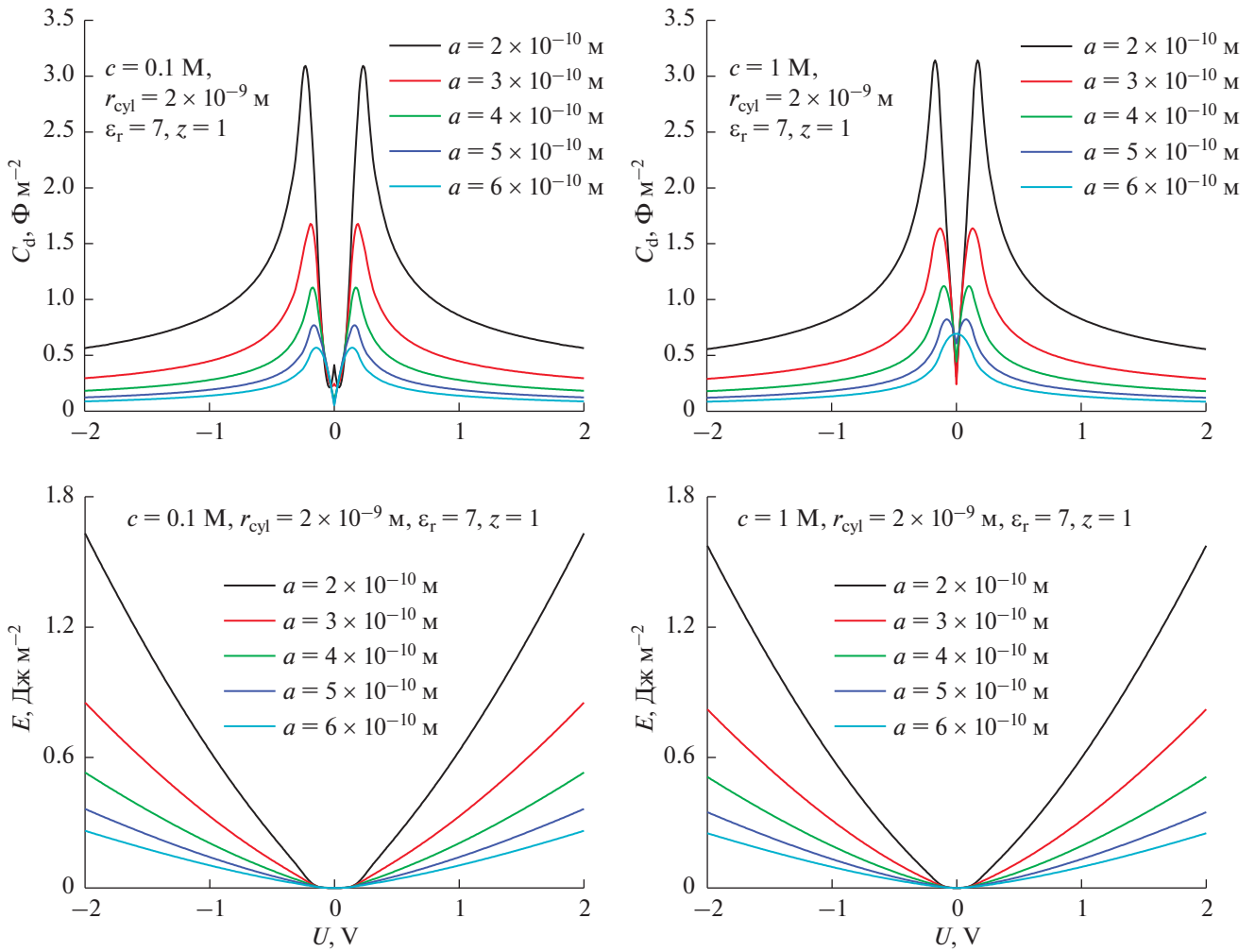


Рис. 16. Кривые удельной дифференциальной емкости C_d и емкости запасенной энергии E для пор с радиусом много больше размеров ионов. Объемная мольная доля соли $c = 0.1$ М (а, в), $c = 1$ М (б, г).

результатам анализа можно сделать следующие выводы.

1) В отличие от большинства имеющихся в литературе работ, в предложенном решении не предполагается, что потенциал в центре поры ψ_0^* равен нулю. Значение потенциала может быть определено из условия электронейтральности. Хотя в решении используется корректирующий фактор C , величина C зависит только от безразмерного радиуса поры κr_{cyl} и не зависит от потенциала поверхности. Поэтому использование этого фактора не усложняет решение, но повышает его точность. Для удобства использования в будущем, на рис. 2 приведена зависимость $C(\kappa r_{\text{cyl}})$. Хотя предложенный подход плохо описывает по-

ры с малыми, по сравнению с дебаевской длиной, радиусами, он позволяет с высокой точностью исследовать случаи, когда потенциал в центре поры не только не равен нулю, но и достаточно велик.

2) Полученное соотношение между плотностью поверхностного заряда σ^* и поверхностным потенциалом ψ_s^* оказывается очень близким к численному значению для всего интервала ψ_s^* и κr_{cyl} . Однако, согласие аналитических выражений для распределения потенциала $y(\kappa r)$ и концентрации ионов $c^\pm(\kappa r)$ с численным расчетом оказывается хуже. В основном расхождения проявляются в центральной области поры при малых

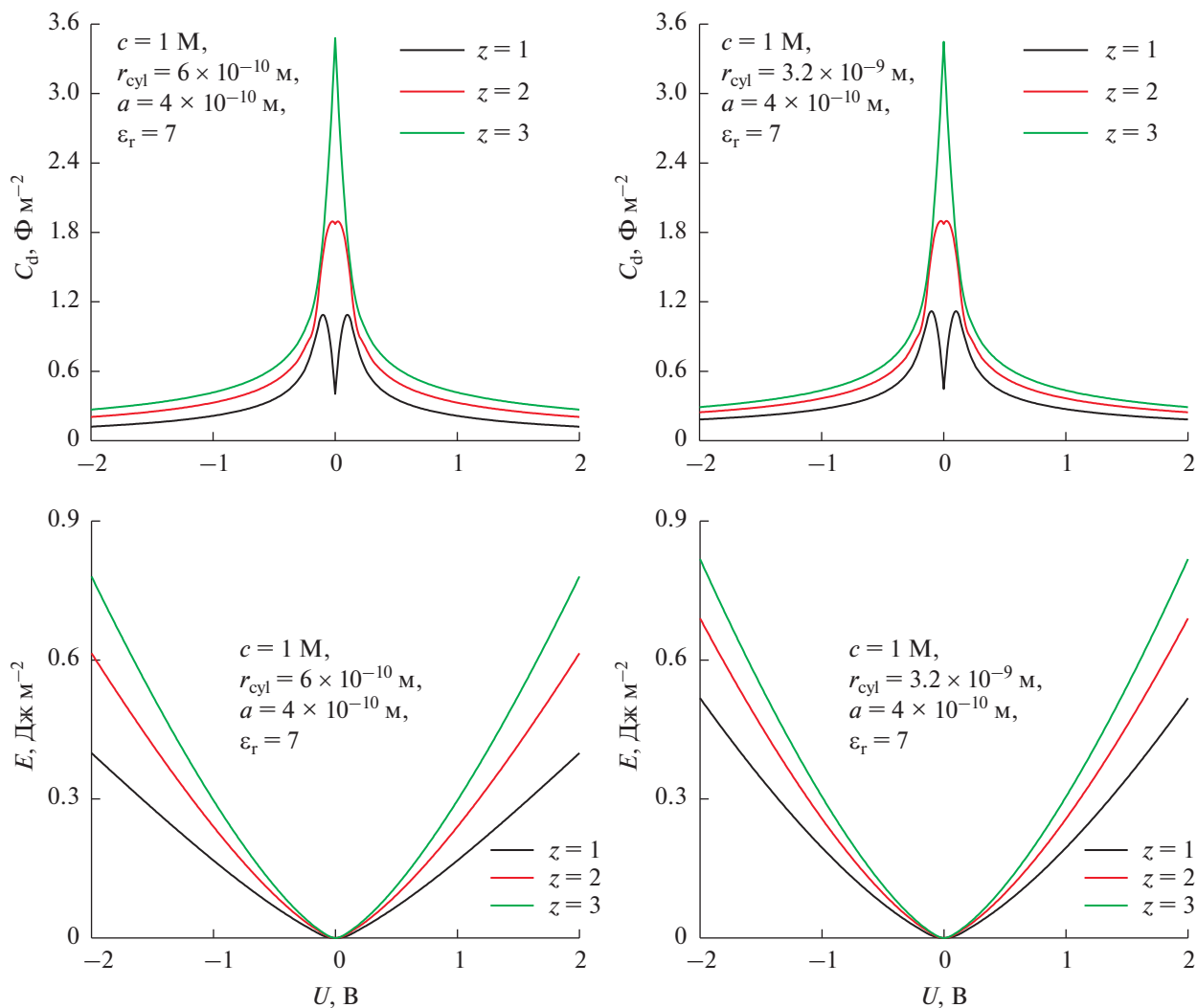


Рис. 17. Кривые удельной дифференциальной емкости C_d и емкости запасенной энергии E для пор с радиусом $r_{\text{cyl}} = 6 \times 10^{-10}$ м (а, в) и $r_{\text{cyl}} = 3.2 \times 10^{-9}$ м (б, г). Объемная мольная доля соли $c = 1$ М.

κr_{cyl} ($\kappa r_{\text{cyl}} < 2$). Для приповерхностных областей или при $\kappa r_{\text{cyl}} > 2$ хорошее согласие численных и аналитических результатов объясняется высокой точностью аналитического соотношения между плотностью поверхностного заряда и поверхностным потенциалом.

3) Анализ емкости и зависимости плотности запасенной энергии от потенциала электрода цилиндрической поры согласуется с имеющимися в литературе данными моделирования и расчетов в рамках классической теории функционала плотности. Кроме того, в этом анализе были получены

следующие новые результаты. (а) Высокая концентрация соли c снижает пороговый потенциал электрода U_{sat} , при котором достигается максимальная плотность запасенной энергии E_{sat} . С другой стороны, сама величина E_{sat} снижается по мере роста концентрации. Влияние концентрации проявляется сильнее всего для пор с малым значением κr_{cyl} . (б) Увеличение размера иона ведет к уменьшению значений E_{sat} и U_{sat} . (в) Валентность иона положительно коррелирует с E_{sat} , чем больше валентность тем слабее ее эффект. (г) Пороговый потенциал электрода U_{sat} зависит

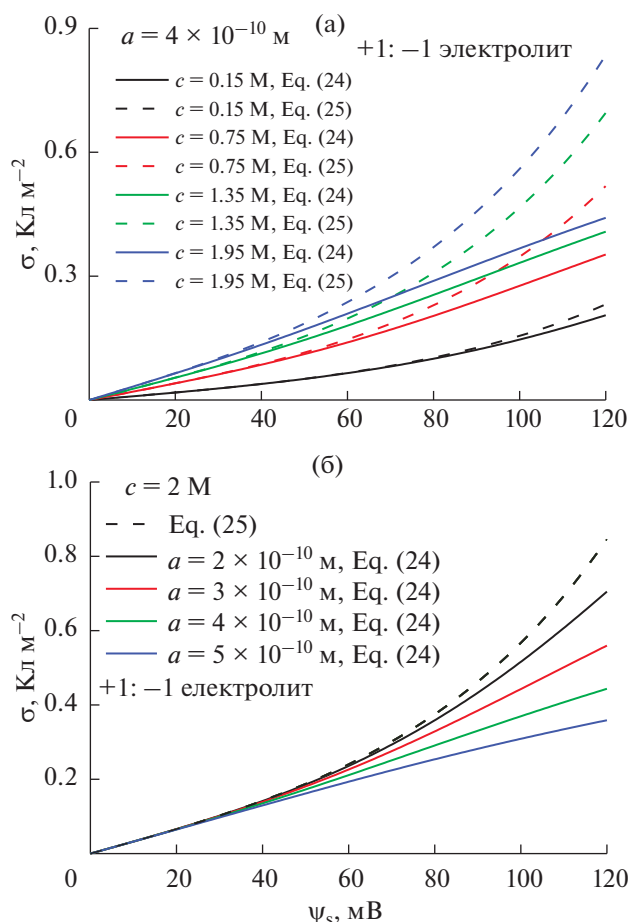


Рис. 18. Сравнение зависимости плотности поверхностного заряда σ от потенциала поверхности ψ_s^* в рамках ПБ и МПБ подходов для плоской заряженной поверхности, для различных концентраций (а) и различных размеров ионов (б). Рассматривается симметричный $+1: -1$ электролит при температуре 298.15 K .

от нескольких факторов: объемной концентрации соли, размеров и валентности ионов, размера пор. В частности, U_{sat} отрицательно коррелирует с объемной концентрацией соли и размером ионов и положительно с валентностью ионов и размером пор.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит рецензентов за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению представленной работы. Проект поддержан Национальным Фондом Естественных Наук Китая (№ 22173117). Часть работы поддержана Центром высокопроизводительных вычислений Центрального Южного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kashiwagi Y., Nishio T., Ichikawa M.C., Shew Y., Umezawa N., Higuchi T., Sadakane K., Yoshikawa Y., Yoshikawa K. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 397.
2. Kamenik A.S., Handle P.H., Hofer F., Kahler U., Kraml J., Liedl K.R. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. P. 185102.
3. Matsarskaia O., Da Vela S., Mariani A., Fu Z.D., Zhang F.J., Schreiber F. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 1913.
4. Samukhina Y.V., Matyushin D.D., Polyakov P.A., Buryak A.K. // Colloid Journal. 2021. V. 83. P. 483.
5. Friedowitz S., Salehi A., Larson R.G., Qin J. // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. P. 163335.
6. Portnov, I.V., Potemkin, I.I. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 914.
7. Sabbatovskii, K.G., Sergeeva, I.P., Sobolev, V.D. // Colloid Journal. 2019. V. 81. P. 747.
8. Silkina, E.F., Asmollov, E.S., Vinogradova, O.I. // Phys. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 23036.
9. Penfold J., Thomas R.K. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 6074.
10. Nikam R., Xu X., Kanduc M., Dzubiella J. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. P. 044904.
11. Duignan T.T., Zhao X.S. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 4085.
12. Zhou S. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 29638.
13. Lee H., Jin S., Yim S. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 138. P. 109264.
14. Singh A., Ojha A.K. // Chem. Phys. 2020. V. 530. P. 110607.
15. Yilmaz I., Gelir A., Yargi O., Sahinturk U., Ozdemir O.K. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 138. P. 109307.
16. Dolinnyi A.I. // Colloid Journal. 2019. V. 81. P. 642.
17. Frydel D. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 194901.
18. Guerrero-Garcia G.I., Gonzalez-Tovar E., Chavez-Paez M., Wei T. // J. Mol. Liq. 2019. V. 277. P. 104.
19. Denton A.R., Alziyadi, M.O. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 074903.
20. Okiyama Y., Watanabe C., Fukuzawa K., Mochizuki Y., Nakano T., Tanaka S. // J. Phys. Chem. B. 2019. V. 123. P. 957.
21. Drab M., Gongadze E., Kralj-Iglic V., Iglic, A. // Entropy. 2022. V. 22. P. 1054.
22. Yu Y.K. // Phys. Rev. E. 2020. V. 102. P. 052404.
23. Buyukdagli S. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 11299.
24. Bakhshandeh A., Santos A.P. dos, Levin Y. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 11762.
25. Hung H., Nguyen H.L., Huynh H.Q., Nguyen M.T. // J. Chem. Phys. 2018. V. 500. P. 26.
26. Stein C.J., Herbert J.M., Head-Gordon M. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 224111.
27. Nikam R., Xu X., Kanduc M., Dzubiella J. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. P. 044904.
28. Dolinnyi A.I. // Colloid Journal. 2020. V. 82. P. 661.
29. Shavlov A.V., Dzhumandzhi V.A. // Phys. Lett. A. 2019. V. 383. P. 126030.

30. Okiyama Y., Watanabe C., Fukuzawa K., Mochizuki Y., Nakano T., Tanaka S. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 123. P. 957.
31. Triandafilidi V., Hatzikiriakos S.G., Rottler J. // *Soft Matt*. 2020. V. 16. P. 1091.
32. Terao T. // *Mol. Phys.* 2020. e1831634
<https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1831634>
33. Zhou S., Zhou R., Tian C. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. V. 157. P. 110188.
34. Henderson D. // *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*. New York. Marcel Dekker, 1992.
35. Zhou S., Lamperski S., Sokołowska M. // *J. Stat. Mech.-Theory E*. 2017. Paper ID/ 073207.
36. Zhou S. // *J. Stat. Phys.* 2018. V. 170. P. 979.
37. Ras T., Szafarczyk M., Fuchs M. // *Colloid Polym. Sci.* 2020. V. 298. P. 803.
38. Zhou S., Zhou R. // *Chinese J. Phys.* 2021. V. 73. P. 391.
39. Zhou S., Lamperski S. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2022. V. 161. P. 110440.
40. Lamperski S., Zhou S. // *Microfluid Nanofluid*. 2019. V. 23. P. 20.
41. Kiratidis A.L., Miklavcic S.J. // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 150. P. 184502.
42. Shen G.L., Sun Y.H., Wang Y., Lu X.H., Ji X.Y. // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 310. P. 113199.
43. Gillespie D., Khair A.S., Bardhan J.P., Pennathur S. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2011. V.359. P. 520.
44. Medasani B., Ovanesyan Z. Thomas D.G., Sushko M.L., Marucho M. // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 204510.
45. Salerno K.M., Frischknecht A.L., Stevens M.J. // *J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 120. P. 5927.
46. Zhou S. // *J. Stat. Phys.* 2017. V.169. P. 1019.
47. Zhou S. // *J. Stat. Mech.-Theory E*. 2019. Paper ID/033213.
48. Zhou S. // *Mol. Phys.* 2020. 118.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2020.1778807>
49. Samaj L., Trulsson M., Trizac E. // *Phys. Rev. E*. 2020. V. 102. P. 042604.
50. Zhou S. // *J. Stat. Mech.-Theory E*. 2020. Paper ID/073210.
51. Samaj L. // *J. Stat. Phys.* 2020. V. 181. P. 1699.
<https://doi.org/10.1007/s10955-020-02642-9>
52. Goulding D., Hansen J.P., Melchionna S. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 1132.
53. Yang G., Prasianakis N.I., Churakov S.V. // 2020. V. 68. P. 100.
54. Chenn I., Sigal I.M. // *J. Stat. Phys.* 2020. V. 180. P. 954.
55. Brown M.A., Bossa G.V., May S. // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 11477.
56. Daniels L., Scott M., Miskovic Z.L. // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146. P. 094101.
57. Borukhov I., Andelman D., Orland H. // *Phys Rev. Lett.* 1997. V. 79. P. 435.
58. Bhuiyan L.B., Outhwaite C.W., Henderson D. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 034704.
59. Ohshima H. // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. P. 35.
60. Xie D. X., Audi S.H., Dash R.K. // *J. Comput. Chem.* 2020. V. 41. P. 218.
61. Woelki S., Kohler H.H. // *Chem. Phys.* 2000. V. 261. P. 411.
62. Woelki S., Kohler H.H. // *Chem. Phys.* 2000. V. 261. P. 421.
63. D'yachkov L.G. // *Phys. Lett. A*. 2005. V. 340. P. 440.
64. Zhang W.Y., Wang Q.W., Zeng M., Zhao C.L. // *Colloid Polym. Sci.* 2018. V. 296. P. 1917.
65. Adar R.M., Andelman D. // *Europ. Phys. J. E*. 2018. V. 41. P. 11.
66. Tuinier R. // *J. Colloid and Interface Sci.* 2003. V. 258. P. 45.
67. D'yachkov L.G. // *Technical Phys. Lett.* 2005. V. 31. P. 204.
68. Tseng S., Jiang J.M., Hsu J.P. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 8180.
69. Liu G.Z., Luo G.X. // *Colloid Journal*. 2013. V. 75. P. 565.
70. Murray H. // *Solid-State Electronics*. 2009. V. 53. P. 107.
71. Ohshima H. // *Colloid Polym. Sci.* 2018. V. 296. P. 647.
72. Tellez G., Trizac E. // *J. Stat. Mech.-Theory E*, 2016, Paper ID/P06018.
73. Tellez G., Trizac E. // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. P. 124904.
74. Saboorian-Jooybari H., Chen Z.X. // *Chem. Phys.* 2019. V. 522. P. 147.
75. Djebbara L., Habchi M., Boussaid A. // *Canadian J. Phys.* 2019. V. 97. P. 656.
76. Mazzone V., Melchionna S., Marconi U.M.B. // *J. Stat. Phys.* 2015. V. 158. P. 1181.
77. Zhou S. // *J. Stat. Mech.-Theory E*. 2018, Paper ID/103203.
78. Zhou S. // *Physica A*. 2019. V. 533. P. 121905.
79. Zhou S. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. V. 148. P. 109705.
80. White L.R. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1977. V. 273. P. 577.
81. Bhuiyan L.B., Lamperski S. // *Mol. Phys.* 2013. V. 111. P. 807.
82. Israelachvili J.N. // *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.