

ISSN 0023-2912

Том 85, Номер 1

Январь - Февраль 2023



КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ

www.sciencejourn.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 85, номер 1, 2023

Акустическое излучение заряженной капли, осциллирующей в суперпозиции гравитационного и электростатического полей	
<i>А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева, С. О. Ширяева</i>	3
Взаимодействие наночастиц золота и никеля с молекулярным водородом и монооксидом углерода в присутствии электрического поля	
<i>М. В. Гришин, А. К. Гатин, Е. К. Голубев, Н. В. Дохликова, С. А. Озерин, С. Ю. Сарвадий, И. Г. Степанов, В. Г. Слуцкий, В. А. Харитонов, Б. Р. Шуб</i>	19
Динамические свойства смешанных пленок фуллеренола и бычьего сывороточного альбумина на водной поверхности	
<i>Н. А. Исаков, Б. А. Носков</i>	28
Улавливание субмикронных аэрозольных частиц фильтрами из нановолокон	
<i>В. А. Кириш, А. А. Кириш</i>	38
Перестройка конформационной структуры полиэлектролитов на поверхности сплюснутой сфероидальной металлической наночастицы в переменном электрическом поле	
<i>Н. Ю. Кручинин, М. Г. Кучеренко</i>	47
О важности подбора режима гидрофобизации для получения стойких супергидрофобных покрытий	
<i>Е. А. Кузина, Ф. Ш. Омран, А. М. Емельяненко, Л. Б. Бойнович</i>	63
Исследование поведения водных растворов поливинилового спирта под воздействием ультрафиолетового излучения	
<i>Н. В. Некрасова, О. А. Хлебникова, В. А. Ломовской, М. И. Кадыко, В. В. Высоцкий, Т. Б. Галушко, Р. Я. Казберов</i>	71
Седиментация суспензии диоксида титана магнитными флокулянтами	
<i>В. Е. Проскурина, Е. С. Кашина, А. П. Рахматуллина</i>	77
Экспериментальное исследование испарения капель воды и наножидкости на поверхности материалов с разной теплопроводностью	
<i>А. Н. Стерлягов, М. И. Низовцев</i>	85
Вязкоупругие свойства феррожидкостей с кластерными частицами	
<i>Д. Н. Чириков, А. Ю. Зубарев</i>	93
Анализ производства энтропии при протекании несмешивающихся микрополярной и ньютоновской жидкостей через канал: влияние теплового излучения и магнитного поля	
<i>Pramod Kumar Yadav, Ankit Kumar, А. Н. Филиппов</i>	101
Образование комплексов β -циклодекстрина с левофлоксацином и цефтриаксоном как подход к регуляции фармакокинетических свойств лекарственных препаратов	
<i>Л. Р. Якупова, Т. Ю. Копнова, А. А. Скуредина, И. М. Ле-Дейген, П. Н. Шустров, А. М. Новоселов, Е. В. Кудряшова</i>	122

УДК 534.2

АКУСТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ, ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ В СУПЕРПОЗИЦИИ ГРАВИТАЦИОННОГО И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЕЙ

© 2023 г. А. И. Григорьев^{1, *}, Н. Ю. Колбнева², С. О. Ширяева²

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

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

*e-mail: grigorai@mail.ru

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 18.09.2022 г.

Для заряженных капель в конвективных облаках и приземных туманах, неподвижных в суперпозиции гравитационного и электрического полей, рассчитывается интенсивность акустического излучения и характерные ширины (в зависимости от радиусов и зарядов капель) диапазонов частот, на которые это излучение приходится. Расчеты проводятся методами классической математической физики с учетом двух малых параметров: безразмерной амплитуды осцилляций и равновесной сфероидальной деформации заряженной капли во внешнем электростатическом поле. Все расчеты проводятся на модели идеальной несжимаемой электропроводной жидкости. Выяснилось, что акустическое излучение от облаков и туманов приходится на ультразвуковой диапазон частот, а акустическое излучение крупных капель, которые формируют дождь, идет в слышимом ухом человека звуковом диапазоне. Граница между ультразвуковым и звуковым излучениями определяется как размерами капель, так и величинами напряженностей электрических полей (в малой окрестности капель) и величиной коэффициента межфазного поверхностного натяжения.

Ключевые слова: заряд, осциллирующая капля, электростатическое поле, акустическое излучение

DOI: 10.31857/S002329122260047X, **EDN:** KENCQR

ВВЕДЕНИЕ

Около сорока лет назад появилась первая статья об электромагнитном излучении осциллирующей капли воды [1]. С тех пор опубликовано много статей на эту тему, см., например, [2], а основная идея расчета использована и для расчета акустического излучения от осциллирующей капли [3, 4]. Основная идея расчета проста для восприятия: ускоренно движущиеся заряды излучают электромагнитные волны. Заряд капли идеально электропроводной жидкости находится на поверхности капли и при осцилляциях ее поверхности двигается с ускорением и, следовательно, излучает электромагнитные волны. Частота осцилляций, как показывают расчеты, становится комплексной [1]. Вещественная часть комплексной частоты определит частоту осцилляций капли, а мнимая часть — потери энергии при осцилляциях. А так как в капле идеальной жидкости не может быть потерь энергии кроме как на излучение, то декремент затухания осцилляций определит интенсивность излучения.

Изложенная выше идея и положена в основу расчета интенсивности акустического излучения

заряженной капли, подвешенной в суперпозиции гравитационного и электростатического полей. Накладываемое требование нахождения заряженной капли в условиях электростатического подвеса не приводит к ограничению общности рассмотрения, поскольку капли естественного происхождения (т.е. капли облаков и туманов) а priori существуют в условиях подвешивания в суперпозиции гравитационного и электростатических полей (внутриоблачного или приземного). В искусственных условиях со времен Милликена [5–8] с такими каплями приходится иметь дело в электростатических подвесах, в экспериментах по получению высокочистых веществ и прецизионному измерению величины коэффициента поверхностного натяжения или при проверке критерия электростатической неустойчивости Релея.

ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть имеется изолированная заряженная капля идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости с плотностью ρ_1 . Примем, что капля неподвижно висит в суперпозиции коллинеарных

полей: электростатического $\vec{E}_0$ (внутриоблачного или приземного, однородного хотя бы в малой окрестности капли) и гравитационного $\vec{g}$ полей. Принимая центр масс капли неподвижным, внешнее электростатическое поле $\vec{E}_0$ направим в сторону противоположную гравитационному полю $\vec{g}$. Положим, что исходная капля является равновеликой по объему сфере радиуса R . Для идеально проводящей жидкости заряд капли Q равномерно распределен по ее поверхности. В качестве внешней среды примем идеальную сжимаемую диэлектрическую среду с плотностью ρ_2 и диэлектрической проницаемостью ϵ_{ex} , в которой звук распространяется со скоростью v . Коэффициент межфазного поверхностного натяжения σ .

Согласно [9–12] электрическое поле вызывает деформацию исходной сферической формы: капля с осью симметрии z , направленной параллельно электрическому полю $\vec{E}_0$, принимает форму, близкую к вытянутому вдоль $\vec{E}_0$ сфероиду. В качестве малого параметра, характеризующего отклонение сфероидальной поверхности от сферы, примем квадрат эксцентриситета сфероидальной капли $e^2 = 9w/(1 - W)$ [12], где величина параметра Релея $W = Q^2/64\pi^2\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}}R^3\sigma$ характеризует электрогидродинамическую устойчивость капли по отношению к собственному заряду [5], а величина параметра Тейлора $w = \epsilon_0\epsilon_{\text{ex}}E_0^2R/4\sigma$ определяет устойчивость капли по отношению к зарядам, индуцированным внешним электростатическим полем [13].

Для оценки порядка малости e^2 отметим, что размеры одиночных капель в жидкокапельных системах естественного происхождения (туманы, облака, дождь) изменяются от единиц микрометров до единиц миллиметров. Принимая, что средние электрические характеристики рассматриваемых капель $Q = 1 \times 10^{-14}$ Кл, $E_0 = 50$ В/см, получим диапазон возможного изменения величины малого параметра e^2 от 9×10^{-9} (при $R = 1$ мкм) до 2×10^{-5} (при $R = 3.5$ мм).

В виду теплового движения молекул жидкости равновесная поверхность капли возмущается осцилляциями весьма малой амплитуды $|\xi| \sim \sqrt{kT/\sigma}$, где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура [4]. Для любых жидкостей, включая жидкие металлы, оценки показывают, что тепловая амплитуда осцилляций не превосходит $1 \text{ \AA}$. Однако при наличии внешних силовых воздействий типа обтекания капли потоком воздуха при падении капли дождя или восходящим потоком для облачной капли амплитуда капиллярных осцилляций $|\xi|$ может увеличиваться до десятков про-

центов от радиуса капли [15, 16]. Величина отношения амплитуды $|\xi|$ к равновесному радиусу R образует малый параметр $\epsilon \equiv |\xi|/R \ll 1$. В дальнейшем при проведении численных оценок будем принимать $\epsilon = 0.1$. В этой связи обсуждаемая задача содержит два независимых малых параметра ϵ и e^2 различных порядков величины, причем: $e^2 \ll \epsilon$.

Математическую постановку и решение задачи проведем в сферической системе координат (r, θ, ϕ) , начало которой совпадает с положением центра масс равновесной капли. Для упрощения последующих вычислений воспользуемся осесимметричной постановкой, и в сферических функциях будем опускать зависимость от азимутальной координаты ϕ .

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Уравнение, задающее возмущенную поверхность капли в любой момент времени t , запишем в виде:

$$r(\theta, t) = r(\theta) + \xi(\theta, t); \quad (1)$$

где $r(\theta)$ — равновесная сфероидальная форма капли, $\xi(\theta, t)$ — волновое возмущение, порождаемое тепловыми осцилляциями капли: $\max |\xi| \ll R$.

Положим движения жидкости в капле и во внешней среде безвихревыми с малыми амплитудами: $\text{rot } \vec{V}_j(r, \theta, t) = 0$. Тогда поле скоростей $\vec{V}_j(r, \theta, t)$ внутри ($j = 1$) и вне капли ($j = 2$) определяется градиентами потенциалов $\psi_j(r, \theta, t)$: $\vec{V}_j(r, \theta, t) = \nabla \psi_j(r, \theta, t)$ [17]. Отметим, что возмущение границы раздела внутренней и внешней сред $\xi(\theta, t)$, поля скоростей $\vec{V}_j(r, \theta, t)$, гидродинамических потенциалов $\psi_j(r, \theta, t)$ и давления $P_j(r, \theta, t)$ являются величинами первого порядка.

Обозначим потенциал электростатического поля в окрестности капли $\Phi(r, \theta)$. Он связан с напряженностью электрического поля $\vec{E}_0$ соотношением $\vec{E}_0 = -\nabla \Phi(r, \theta)$. Постоянный потенциал поверхности капли обозначим $\Phi_s(t)$.

Математическая модель решаемой задачи, описывающая капиллярные осцилляции заряженной капли, находящейся в однородных электростатическом и гравитационном полях, имеет вид:

$$\Delta \psi_1(r, \theta, t) = 0; \quad \Delta \Phi(r, \theta, t) = 0; \quad (2)$$

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi_2(r, \theta, t)}{\partial t^2} - \Delta \psi_2(r, \theta, t) = 0; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} r \rightarrow 0: \psi_1(r, \theta, t) &\rightarrow 0; \\ r \rightarrow \infty: \Phi(r, \theta, t) &\rightarrow -E_0 r \cos \theta, \end{aligned} \quad (4)$$

$$r \rightarrow \infty: \frac{\partial \psi_2(r, \theta, t)}{\partial r} + ik\psi_2(r, \theta, t) = o\left(\frac{1}{r}\right); \quad (5)$$

$$r = r(\theta) + \xi(\theta, t): \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial r(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial \theta}; \quad (j = 1, 2) \quad (6)$$

$$P_1(r, \theta, t) - P_2(r, \theta, t) + P_{QE}(r, \theta, t) + P_g(r, \theta, t) - P_\sigma(r, \theta, t) = 0; \quad (7)$$

$$P_j = P_{0j} - \rho_j \frac{\partial \psi_j}{\partial t}; \quad P_{QE} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ex}} (\nabla \Phi)^2}{2};$$

$$P_g = (\rho_1 - \rho_2) g [r(0) - r(\theta, t) \mu]; \quad \mu = \cos \theta; \quad (8)$$

$$P_\sigma = \sigma \operatorname{div} \vec{n}; \quad \Phi(r, \theta, t) = \Phi_s(t).$$

Потребуем также выполнения дополнительных интегральных условий: неизменности объема, отсутствия движения центра масс капли и сохранения ее полного заряда:

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

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

$$-\oint_S (\vec{n}, \nabla \Phi) dS = \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ex}}}; \quad (10)$$

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

В этих выражениях ε_0 — электродинамическая постоянная, $k = \frac{\operatorname{Re} \omega_n}{v}$ — волновое число, P_j — давления внутри ($j = 1$) и вне капли ($j = 2$), P_{0j} — постоянные давления в капле и среде, P_{QE} — давление электрического поля на поверхность идеально проводящей капли, P_g — давление поля силы тяжести, P_σ — капиллярное (лапласовское) давление, $\vec{n}$ — единичный вектор положительной нормали к поверхности капли $F(r, \theta, t) = r - r(\theta) - \xi(\theta, t) = 0$, вычисляемый в общем случае соотношением $\vec{n}(r, \theta, t) = \nabla F / |\nabla F|$.

Решение задачи (2)–(10) будем искать классическими методами теории возмущений в линейном приближении по малому параметру ε [18]. В рамках метода прямого разложения искомые величины $\xi(\theta, t)$, $\psi_j(r, \theta, t)$, $\Phi(r, \theta, t)$, а также давления $P_j(r, \theta, t)$, $P_{QE}(r, \theta, t)$, P_g , $P_\sigma(r, \theta, t)$ в динамическом граничном условии (7), представим в виде асимптотических разложений:

$$\xi(\theta, t) = \xi^{(1)}(\theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$\psi_j(r, \theta, t) = \psi_j^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$\Phi(r, \theta, t) = \Phi^{(0)}(r, \theta) + \Phi^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$\Phi_s(t) = \Phi_s^{(0)} + \Phi_s^{(1)}(t) + O(\varepsilon^2); \quad (11)$$

$$P_j(r, \theta, t) = P_j^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2); \quad (j = 1, 2);$$

$$P_{QE}(r, \theta, t) = P_{QE}^{(0)}(r, \theta) + P_{QE}^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$P_\sigma(r, \theta, t) = P_\sigma^{(0)}(r, \theta) + P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

$$P_g(r, \theta, t) = P_g^{(0)}(r, \theta) + P_g^{(1)}(r, \theta, t) + O(\varepsilon^2);$$

где верхний индекс “0” относится к величинам, имеющим нулевой порядок по ε , и обозначает равновесное состояние системы, а верхний индекс “1” соответствует величинам первого порядка по ε , возникающих из-за возмущения равновесной поверхности капли.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА МАЛОСТИ ПО ε

Подставляя данные разложения в исходную систему уравнений (2)–(10) и собирая слагаемые $\sim \varepsilon^0$, выделим задачу нулевого порядка по безразмерной амплитуде осцилляций ε :

$$\Delta \Phi^{(0)}(r, \theta) = 0; \quad (12)$$

$$r \rightarrow \infty: \Phi^{(0)}(r, \theta) \rightarrow -E_0 r \cos \theta; \quad (13)$$

$$r = r(\theta): P_1^{(0)}(r, \theta) - P_2^{(0)}(r, \theta) + P_{QE}^{(0)}(r, \theta) + P_g^{(0)}(r, \theta) - P_\sigma^{(0)}(r, \theta) = 0;$$

$$P_1^{(0)} = P_1; \quad P_2^{(0)} = P_2; \quad P_{QE}^{(0)} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ex}} (\nabla \Phi^{(0)})^2}{2}; \quad (14)$$

$$P_g^{(0)} = (\rho_1 - \rho_2) g [r(0) - r(\theta) \mu];$$

$$P_\sigma^{(0)} = \sigma \operatorname{div} \vec{n}_0; \quad \vec{n}_0(r, \theta) = \vec{e}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial h(\theta)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta;$$

$$\Phi^{(0)}(r, \theta) = \Phi_s^{(0)};$$

$$\int_V r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3; \quad \int_V \vec{r} \cdot r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi = 0;$$

$$V = [0 \leq r \leq r(\theta), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi]; \quad (15)$$

$$-\oint_S (\vec{n}_0(r, \theta), \nabla \Phi^{(0)}(r, \theta)) dS = \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ex}}};$$

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

имеющую решение:

$$\Phi^{(0)}(r, \theta) = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ex}r} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{R^2}{r^2} e^2 P_2(\mu) \right] + E_0 \times \\ \times \left[r \left(\frac{R^3}{r^3} - 1 \right) P_1(\mu) + \frac{2}{5} \frac{R^3}{r^2} e^2 \left(P_1(\mu) + \frac{3}{2} \frac{R^2}{r^2} P_3(\mu) \right) \right]; \quad (16)$$

$$\mu \equiv \cos\theta;$$

$$P_{QE}^{(0)} = \frac{\epsilon_0\epsilon_{ex}}{2} \left[9E_0^2\mu^2 + \frac{Q^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_{ex})^2 R^4} + \right. \\ \left. + 6E_0 \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{ex}R^2} \mu + \frac{2}{3} \frac{Q^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_{ex})^2 R^4} e^2 P_2(\mu) \right]; \quad (17)$$

$$P_g^{(0)} = (\rho_1 - \rho_2) g R (1 - \mu); \\ P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t) = \frac{2\sigma}{R} \left(1 + \frac{2}{3} e^2 P_2(\mu) \right); \\ r(\theta) \approx R + h(\theta) + O(e^4) \equiv \\ \equiv R \left(1 + \frac{1}{3} e^2 P_2(\mu) \right) + O(e^4); \quad (18)$$

$$e^2 = \frac{9w}{1-W}; \quad W = \frac{Q^2}{64\pi^2\epsilon_0\epsilon_{ex}R^3\sigma}; \quad (19) \\ w = \frac{\epsilon_0\epsilon_{ex}E_0^2R}{4\sigma}; \quad g = 12 \frac{\sigma}{R^2} \frac{\sqrt{Ww}}{(\rho_1 - \rho_2)}.$$

где уравнение (19) является условием неподвижности центра масс заряженной капли, находящейся в коллинеарных гравитационном и электростатическом полях.

В выше записанных выражениях $P_n(\mu)$ — полином Лежандра порядка n (n — целое число) [19], $h(\theta)$ — функция, характеризующая отклонение равновесной поверхности от исходной сферической, $\Phi_s^{(0)}$ — постоянное значение электрического потенциала вдоль невозмущенной поверхности, $\vec{n}_0(r, \theta)$ — единичный вектор нормали к поверхности вытянутого вдоль поля равновесного сфероида, $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta$ — радиальный и полярный орты сферических координат.

Уравнение (18) показывает, что в линейном по квадрату эксцентриситета e^2 приближении равновесная форма поверхности капли описывается вытянутым в направлении электрического поля сфероидом. При этом наличие собственного заряда Q на капле приводит к увеличению величины ее эксцентриситета (в отличие от незаряженной капли в электрическом поле).

Выражение (16) для равновесного электрического потенциала представляет суперпозицию электрических потенциалов в окрестности заряженного сфероида и вблизи незаряженного сфероида, расположенного во внешнем электрическом поле. Расчет потенциала (16) приведен в “Приложении I”.

Отметим, что в реальных условиях некоторая часть водяных капель естественного и искусственного происхождения может принимать сплюснутую сфероидальную форму [20–22]. Так для заряженной капли в электрическом поле, имеющей равновесную форму сплюснутого сфероида с ориентированной по полю осью симметрии, все вышеприведенные выражения будут отличаться лишь знаком при e^2 [23, 24].

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА МАЛОСТИ ПО ϵ

После подстановки асимптотических разложений (11) в систему уравнений (2)–(10), приравняв друг другу величины $\sim \epsilon$ и получим задачу первого порядка малости:

$$\Delta\psi_1(r, \theta, t) = 0; \quad (20)$$

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi_2(r, \theta, t)}{\partial t^2} - \Delta\psi_2(r, \theta, t) = 0; \quad (21)$$

$$r \rightarrow 0: \psi_1(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad (22)$$

$$r \rightarrow \infty: \frac{\partial \psi_2(r, \theta, t)}{\partial r} + ik\psi_2(r, \theta, t) = o\left(\frac{1}{r}\right); \quad (23)$$

$$r = R: \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial r} + \\ + \frac{1}{3} e^2 \left\{ R \frac{\partial^2 \psi_j(r, \theta, t)}{\partial r^2} P_2(\mu) - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial \theta} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} \right\}; \quad (24)$$

$$P_1^{(1)}(r, \theta, t) - P_2^{(1)}(r, \theta, t) + P_{QE}^{(1)}(r, \theta) + \\ + P_g^{(1)}(r, \theta) - P_\sigma^{(1)}(r, \theta, t) = 0; \quad (25)$$

$$3R^2 \int_0^\pi \left(1 + \frac{2}{3} e^2 P_2(\cos\theta) \right) \xi(\theta, t) \sin\theta d\theta = 0; \quad (26)$$

$$4R^3 \int_0^\pi \left(1 + e^2 P_2(\cos\theta) \right) \xi(\theta, t) \cos\theta \sin\theta d\theta = 0; \quad (27)$$

где $P_j^{(1)}, P_{QE}^{(1)}, P_g^{(1)}, P_\sigma^{(1)}$ — добавки к давлениям (17), появляющиеся из-за возмущения равновесной поверхности капли.

Будем считать, что зависимость от времени исходных функций $\xi(\theta, t), \psi_1(r, \theta, t), \psi_2(r, \theta, t)$ является периодической $\sim \exp(i\omega_n t)$.

Возмущение сфероидальной формы капли, вызванное волновым движением в ней, может быть записано в виде ряда по осесимметричным полиномам Лежандра:

$$\xi(\theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} M_n(t) P_n(\mu); \quad M_n(t) \equiv M_n \exp(i\omega_n t). \quad (28)$$

Гармоническое решение уравнения Лапласа (20) с учетом условия (22) ограниченности гидродинамического потенциала $\psi_1(r, \theta, t)$ в центре масс капли естественно искать в виде разложения:

$$\begin{aligned} \psi_1(r, \theta, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} A_n(t) r^n P_n(\mu); \\ A_n(t) &\equiv A_n \exp(i\omega_n t). \end{aligned} \quad (29)$$

Полагая, что потенциал поля скоростей движения внешней среды $\psi_2(r, \theta, t)$ представляется в виде гармонически изменяющейся во времени функции, из волнового уравнения (21) придем к однородному уравнению Гельмгольца:

$$\Delta \psi_2(r, \theta, t) + k^2 \psi_2(r, \theta, t) = 0.$$

В случае осесимметричных осцилляций капли решение этого уравнения для потенциала $\psi_2(r, \theta, t)$ с учетом условия излучения Зоммерфельда на бесконечности (23) определится в виде:

$$\begin{aligned} \psi_2(r, \theta, t) &= \sum_{n=2}^{\infty} B_n(t) h_n^{(2)}(kr) P_n(\mu); \\ B_n(t) &\equiv B_n \exp(i\omega_n t). \end{aligned} \quad (30)$$

Здесь $h_n^{(2)}(z)$ – сферическая функция Бесселя третьего рода [19, 25].

Отметим, что в разложениях (28)–(30) амплитудные множители M_n , A_n , B_n при полиномах Лежандра имеют первый порядок малости по безразмерной амплитуде ε .

Подставим (3.ПП)–(5.ПП), (6.ПП), (14.ПП) из “Приложения II” в динамическое граничное условие (25) и после несложных математических преобразований получим дисперсионное уравнение:

$$\begin{aligned} \omega_n^2 &= \frac{\sigma}{R^3 \rho_1} \frac{n(n-1)(n+2)}{1 - n \frac{\rho_2}{\rho_1} H_0} \times \left(\left(1 - \frac{4W}{(n+2)} \right) + \right. \\ &+ e^2 \left(G_0 + W G_1 + \frac{G_2 + n \frac{\rho_2}{\rho_1} G_3}{1 - n \frac{\rho_2}{\rho_1} H_0} \left(1 - \frac{4W}{(n+2)} \right) \right) \Bigg); \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{h_n^{(2)}(kR)}{R \partial_r (h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}}; \\ G_0 &= -\frac{2n(2n^4 + 29n^3 + 24n^2 - 23n - 2)}{3(n-1)(n+2)(2n-1)(2n+1)(2n+3)}; \\ G_1 &= \frac{4n(10n^3 + 11n^2 - 7n + 1)}{3(n-1)(n+2)(2n-1)(2n+1)(2n+3)}; \\ G_2 &= -\frac{(n+1)(n+3)}{3(2n-1)(2n+3)}; \\ G_3 &= \frac{1}{3} \left(\left(1 - \frac{\partial^2_{r^2} (h_n^{(2)}(kr))}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} \frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} \right) K_{2,n,n} + \right. \\ &\left. + \frac{1}{R^2} \left(\frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} \right)^2 \alpha_{2,n,n} \right). \end{aligned}$$

Чтобы выявить физическую интерпретацию решений уравнения (31), воспользуемся представлением сферической функции Бесселя $h_n^{(2)}(z)$ для целого значения индекса n в виде степенного ряда [19, 26]:

$$h_n^{(2)}(z) = \frac{1}{z} \exp(-iz) \sum_{m=0}^n i^{m+1} \frac{(2n-m)!}{(n-m)! m!} \frac{1}{(2z)^{n-m}},$$

$$z = kr.$$

При малом значении аргумента $z_0 = kR \ll 1$ для функций H_0 и G_3 , входящих в дисперсионное соотношение (31), получим следующие асимптотики:

$$\begin{aligned} H_0 &\approx -\frac{n+1}{n^2} + i \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right)^2 z_0^{2n+1}; \\ G_3 &\approx -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{n+1} K_{2,n,n} - \frac{1}{(n+1)^2} \alpha_{2,n,n} \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Используя (32), найдем реальную $\text{Re } \omega_n$ и мнимую $\text{Im } \omega_n$ части уравнения (31) в виде:

$$\begin{aligned} \text{Re } \omega_n^2 &= \frac{\sigma}{R^3 \rho_1} \frac{n(n-1)(n+2)}{1 + \frac{n+1}{n} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \left(\left(1 - \frac{4W}{(n+2)} \right) + \right. \\ &+ e^2 \left(G_0 + W G_1 + \frac{G_2 + \frac{\rho_2}{\rho_1} G_4}{1 + \frac{n+1}{n} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \left(1 - \frac{4W}{(n+2)} \right) \right) \Bigg); \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned}
\text{Im } \omega_n &= \frac{1}{2} \frac{\sigma^{n+1}}{R^{n+2} \nu^{2n+1} \rho_1^{n+1}} \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(1 + \frac{n+1}{n} \frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{-(n+2)} \times \\
&\times \left(\frac{2^n (n-1)!}{(2n)!}\right)^2 n^{n+2} ((n-1)(n+2))^{n+1} \times \\
&\times \left[\left(1 - \frac{4W}{(n+2)}\right) + e^2 \left(G_0 + W G_1 + \frac{G_2 + \frac{\rho_2}{\rho_1} G_4}{1 + \frac{n+1}{n} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \times \right. \right. \\
&\times \left. \left. \left(1 - \frac{4W}{(n+2)}\right) \right) \right]^n \left(\left(1 - \frac{4W}{(n+2)}\right) + \right. \\
&+ e^2 \left. \left(G_0 + W G_1 + \frac{2 \left(G_2 + \frac{\rho_2}{\rho_1} G_4 \right)}{1 + \frac{n+1}{n} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \left(1 - \frac{4W}{(n+2)}\right) \right) \right); \\
G_4 &= -\frac{n^2 (n-2)}{3(2n-1)(n+1)(2n+3)};
\end{aligned} \tag{34}$$

где $\text{Re } \omega_n^2 = \omega_n'^2$ соответствует квадрату частоты собственных осцилляций заряженной сфероидальной капли в электростатическом поле, а $\text{Im } \omega_n = \eta_n$ определяет декремент затухания, обусловленный потерями энергии капиллярных осцилляций капли в сжимаемой среде на излучение звуковых волн.

Согласно (47) на рис. 1а, 1б представлены зависимости частоты осцилляций капель ω_2' , связанные с возбуждением второй колебательной моды $n = 2$, от величины собственного заряда Q вплоть до критических значений $Q_{\text{кр}}$ [27] для указанного радиуса. Видно, что облачные капли излучают акустические волны на ультразвуковых частотах. Однако капли большего размера (дождевые капли) излучают на звуковых частотах, воспринимаемых человеческими органами слуха. Из приведенных графиков следует, что отсутствие заряда $Q = 0$ соответствует частоте осцилляций ω_2' незаряженной капли в электрическом поле, а наличие собственного заряда на капле $Q \neq 0$ приводит к уменьшению частоты излучения: чем Q ближе к критическому значению $Q_{\text{кр}}$, тем больше снижается частота.

Из рис. 2а, 2б, полученных по (34), можно видеть, что при изменении заряда капли Q от нуля до критических значений $Q_{\text{кр}}$ для указанных размеров облачной и дождевой капель, величина декремента затухания η уменьшается.

На рис. 3а, 3б иллюстрируется тенденция изменения декремента затухания η от радиуса R внутри-

облачной и дождевой каплей при различных значениях заряда Q . Видно, что при стремлении заряда Q к его критическому значению $Q_{\text{кр}}$ ($Q \rightarrow Q_{\text{кр}}$) декремент затухания возрастает и при достижении максимального значения весьма быстро уменьшается.

ИНТЕНСИВНОСТЬ АКУСТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Принимая длину акустической волны λ много большей линейного размера капли R ($\lambda \gg R$), вычислим полную мощность излучаемого звука осциллирующей каплей по известной формуле [28]:

$$I = \rho_2 \nu \oint_S \bar{V}_2^2 dS; \tag{35}$$

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

В (35) скорость частиц внешней среды $\bar{V}_2(r, \theta, t)$ определяется нормальной компонентой, в линейном приближении по $1/r$ равной:

$$\begin{aligned}
\bar{V}_2(r, \theta, t) &= \\
&= \text{Re}(\nabla \psi_2(r, \theta, t), \vec{n}) \approx \text{Re}\left(\frac{\partial \psi_2(r, \theta, t)}{\partial r}\right) \vec{e}_r;
\end{aligned} \tag{36}$$

где $\psi_2(r, \theta, t)$ выражается (2.ПІІ).

Потенциал внешней среды $\psi_2(r, \theta, t)$ будем искать на больших расстояниях r от поверхности капли, определяемых условиями $r \gg \lambda$, $R \ll r$, т.е. в волновой зоне акустического поля. Для этого в $\psi_2(r, \theta, t)$ оставим лишь члены, наименее быстро убывающие с ростом r . В (2.ПІІ) раскладывая в ряд по $z = kr$ в области $kr \gg 1$ сферическую функцию Бесселя $h_n^{(2)}(z)$ и ее производную $\partial_z(h_n^{(2)}(z))$ по $z = z_0 = kR$ в приближении $kR \ll 1$, запишем $\psi_2(r, \theta, t)$ в виде суперпозиции расходящихся сферических волн

$$\begin{aligned}
\psi_2(r, \theta, t) &= -\sum_{n=0}^{\infty} i^{n+1} \frac{2^n n!}{(2n)!(n+1)} \frac{k^n R^{n+2}}{r} \times \\
&\times \exp(-ikr) [\omega_n' M_n \exp(i\omega_n' t) + \\
&+ e^2 (\omega_{n-2}' M_{n-2} \exp(i\omega_{n-2}' t) K_4 + \omega_n' M_n \times \\
&\times \exp(i\omega_n' t) K_5 + \omega_{n+2}' M_{n+2} \exp(i\omega_{n+2}' t) K_6)] P_n(\mu).
\end{aligned} \tag{37}$$

Используя (37), из (36) найдем поле скоростей движения внешней среды:

$$\begin{aligned} \bar{V}_2(r, \theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} i^{n+2} \frac{2^n n!}{(2n)!(n+1)} R^{n+2} k^{n+1} \frac{1}{r} \exp \times \\ \times (-ikr) [\omega'_n M_n \exp(i\omega'_n t) + e^2 (\omega'_{n-2} M_{n-2} \times \\ \times \exp(i\omega'_{n-2} t) K'_4 + \omega'_n M_n \exp(i\omega'_n t) K'_5 + \\ + \omega'_{n+2} M_{n+2} \exp(i\omega'_{n+2} t) K'_6] P_n(\mu) \bar{e}_r; \end{aligned} \quad (38)$$

имеющее в рассматриваемом приближении только радиальную составляющую.

Чтобы получить аналитическое выражение для интенсивности звукового излучения, входящее в (35) среднее значение величины $\bar{V}_2^2$ рассчитаем по соотношению $|\bar{V}_2|^2 = |V_2|^2 / 2$. Умножим (38) на комплексно сопряженное ему выражение и учтем свойство ортогональности полиномов Лежандра. Подставляя в получившееся выражение волновое число $k = \frac{\omega'_n}{v}$, найдем из (35) мощность акустического излучения единичной осциллирующей заряженной капли в присутствии внешнего электростатического поля в окончательном виде:

$$\begin{aligned} I = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\pi}{2n+1} \left(\frac{2^n n!}{(2n)!(n+1)} \right)^2 \rho_2 R^{2n+4} \frac{\omega_n'^{2n+2}}{v^{2n+1}} \times \\ \times [\omega'_n M_n + e^2 (\omega'_{n-2} M_{n-2} K'_4 + \\ + \omega'_n M_n K'_5 + \omega'_{n+2} M_{n+2} K'_6)]^2; \\ K'_4 = \text{Re } K_4 \approx \frac{1}{3} (n-1) \times \\ \times \left((n-1) \left(\frac{2}{(n-2)^2} + \frac{1}{n-3} \right) K_{2,n-2,n} - \right. \\ \left. - \frac{1}{(n-2)^2} \alpha_{2,n-2,n} \right); \quad K'_5 = \text{Re } K_5 \approx \frac{1}{3} (n+1) \times \\ \times \left((n+1) \left(\frac{2}{n^2} + \frac{1}{n-1} \right) K_{2,n,n} - \frac{1}{n^2} \alpha_{2,n,n} \right); \\ K'_6 = \text{Re } K_6 \approx \frac{1}{3} (n+3) \left((n+3) \times \right. \\ \times \left. \left(\frac{2}{(n+2)^2} + \frac{1}{n+1} \right) K_{2,n+2,n} - \frac{1}{(n+2)^2} \alpha_{2,n+2,n} \right); \end{aligned} \quad (39)$$

где ω'_n находится (33).

Несложно видеть, что соотношение (39) в отличие от приведенного в [4] выражения для интенсивности излучения акустических волн незаряженной каплей, осциллирующей в электростатическом поле, содержит частоты $\omega'_n, \omega'_{n\pm 2}$, зависящие

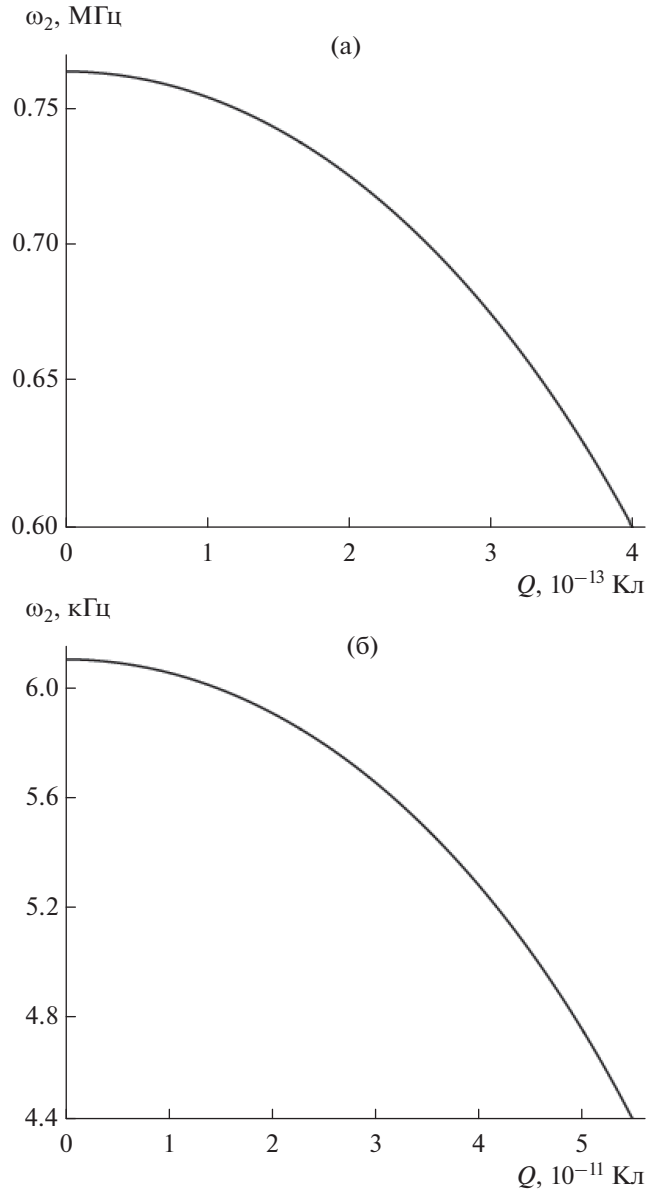


Рис. 1. Зависимость частоты осцилляций ω_2 заряженной капли, во внешнем однородном электростатическом поле, от величины собственного заряда Q , рассчитанная при $n = 2$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м, $\epsilon_{\text{ex}} = 1$, $\rho_1 = 1 \times 10^3$ кг/м³, $\rho_2 = 1.3 \times 10^{-3}$ г/см³, $\sigma = 73 \times 10^{-3}$ Н/м, $E_0 = 50$ В/см: а – капля радиусом $R = 10$ мкм, б – дождевая капля радиусом $R = 250$ мкм.

от собственного заряда Q капли, характеризуемого параметром Релея W .

Если же положить напряженность электрического поля $E_0 = 0$, из (39) придем к мощности звукового излучения заряженной капли, осциллирующей в отсутствие внешнего электрического поля:

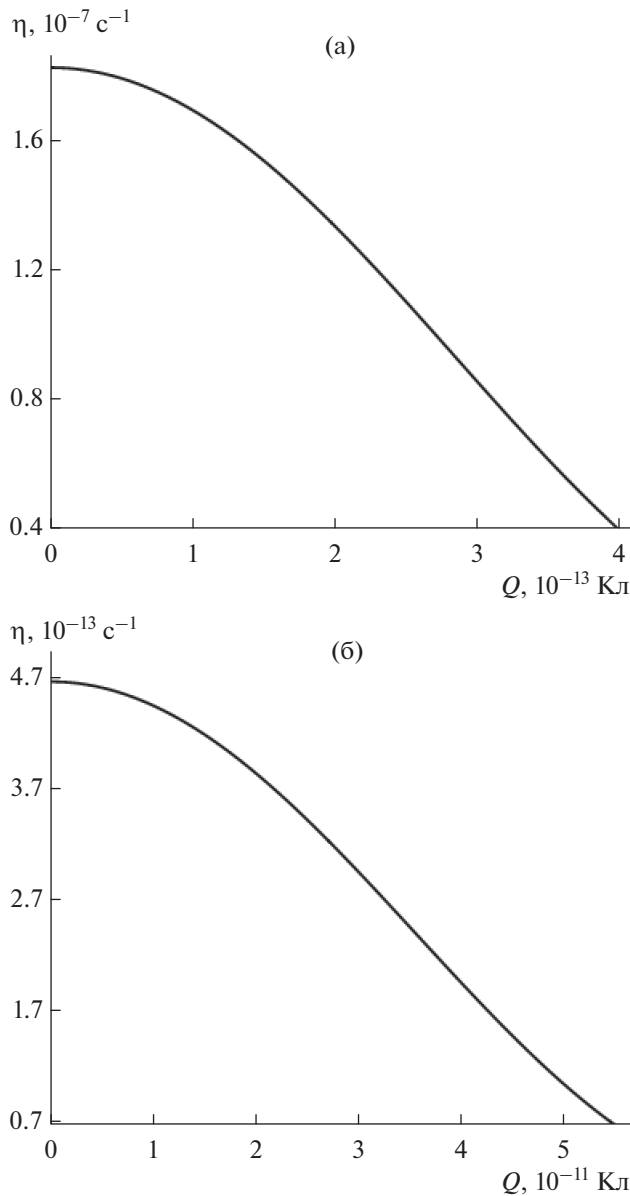


Рис. 2. Зависимость декремента затухания η заряженной капли, осциллирующей в электростатическом поле, от величины собственного заряда Q , построенная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1, и $\nu = 3.3 \times 10^4$: а – облачная капля радиусом $R = 10$ мкм, б – дождевая капля радиусом $R = 250$ мкм.

$$I = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2\pi}{2n+1} \left(\frac{2^n n!}{(2n)!(n+1)} \right)^2 \rho_2 R^{2n+4} \frac{\omega_n'^{2(n+2)}}{\nu^{2n+1}} M_n^2;$$

$$\omega_n'^2 = \frac{\sigma}{R^3 \rho_1} \frac{n(n-1)(n+2)}{1 + \frac{n+1}{n} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \left(1 - \frac{4W}{(n+2)} \right).$$

Используя (39) с учетом (33), проведем оценку интенсивности акустического излучения от объ-

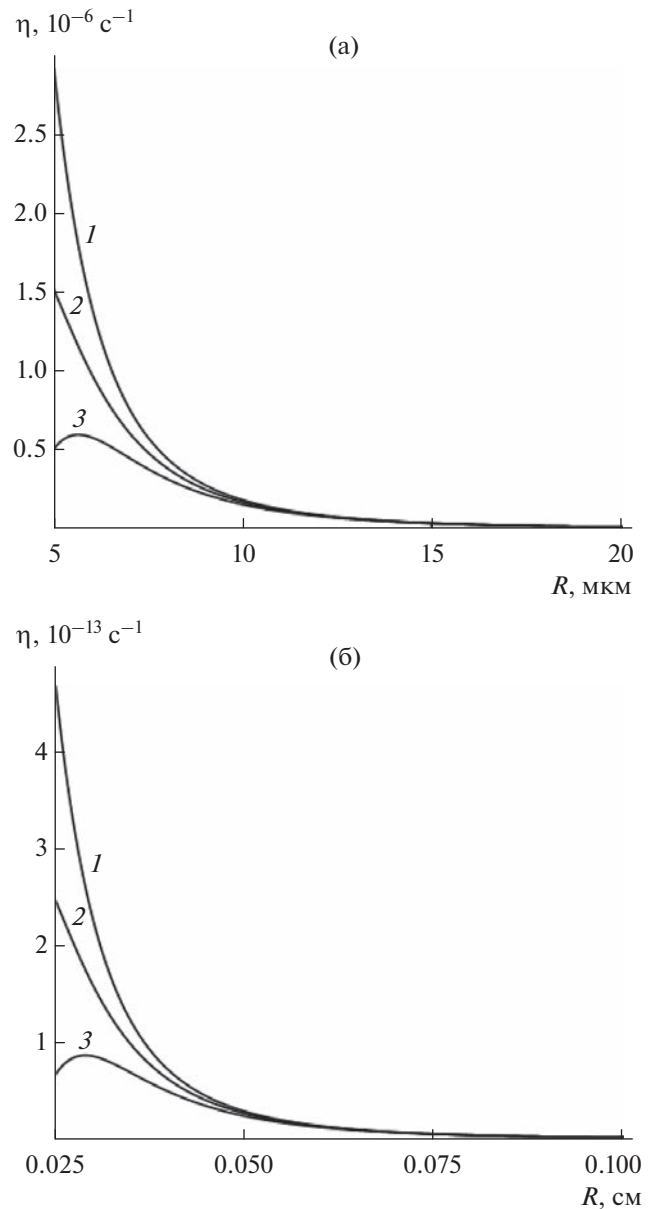


Рис. 3. Зависимость декремента затухания η от радиуса капли R : а – облачная капля, б – дождевая капля. Кривая 1 соответствует $Q = 0$, кривая 2 – $Q = 1 \times 10^{-13}$ Кл ($\sim 0.6Q_{кр}$ при $R = 5$ мкм и $\sim 0.08Q_{кр}$ при $R = 20$ мкм) (а), $Q = 3.5 \times 10^{-11}$ Кл ($\sim 0.6Q_{кр}$ при $R = 5$ мкм и $\sim 0.08Q_{кр}$ при $R = 0.1$ см) (б), кривая 3 – $Q = 1.5 \times 10^{-13}$ Кл ($\sim Q_{кр}$ при $R = 5$ мкм и $\sim 0.1Q_{кр}$ при $R = 20$ мкм) (а), $Q = 5.5 \times 10^{-11}$ Кл ($\sim Q_{кр}$ при $R = 0.025$ см и $\sim 0.1Q_{кр}$ при $R = 0.1$ см) (б).

ектов различных жидкокапельных систем естественного происхождения.

Возможный источник излучения звуковых волн в конвективных облаках связан с осцилляциями

мелких капель, типичные размеры которых колеблются в пределах от 3 до 30 мкм, а наибольшая концентрация приходится на диапазон 3–7 мкм. Согласно [29] концентрация таких капель в грозовом облаке составляет порядка 10^3 см^{-3} . Появление заряда на отдельных облачных каплях связано с механизмами электризации капель при захвате воздушных ионов и фазовых переходах, перераспределения зарядов в результате дробления, коагуляции и столкновения капель разных размеров. При этом осцилляции капель большой амплитуды объясняются микрофизическими внутриоблачными процессами: гидродинамическим и электрическим взаимодействием с соседними частицами, разбрызгиванием капель в результате их электростатической неустойчивости, слиянием крупных капель с более мелкими [30]. Для численных оценок положим, что капля осциллирует с амплитудой $M_n = 0.1R$ в результате возбуждения основной колебательной моды $n = 2$.

Приведем средние характеристики единичной водяной капли: $\rho_l = 1 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, $\sigma = 73 \times 10^{-3} \text{ Н/м}$, $Q = 7 \times 10^{-14} \text{ Кл}$ ($\sim Q_{\text{кр}}$ при $R = 3 \text{ мкм}$ и $\sim 0.03Q_{\text{кр}}$ при $R = 30 \text{ мкм}$), $E_0 = 50 \text{ В/см}$ ($\sim 3 \times 10^{-4} E_{0\text{кр}}$ при $R = 3 \text{ мкм}$ и $\sim 1 \times 10^{-3} E_{0\text{кр}}$ при $R = 30 \text{ мкм}$), где $Q_{\text{кр}}$, $E_{0\text{кр}}$ – критические значения заряда и напряженности электрического поля. Примем также $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$, $\epsilon_{\text{ex}} = 1$, $\rho_2 = 1.3 \text{ кг/м}^3$, $v = 330 \text{ м/с}$. Тогда из (39) для капли размером $R = 3 \text{ мкм}$ несложно получить $I \sim 6 \times 10^{-13} \text{ мкВт}$ на частоте $\omega_2 \approx 3 \text{ МГц}$. При радиусе капли $R = 8 \text{ мкм}$ мощность ее звукового излучения составляет $I \sim 8 \times 10^{-14} \text{ мкВт}$ на частоте $\omega_2 \approx 1 \text{ МГц}$. При $R = 30 \text{ мкм}$ интенсивность излучения равна $I \sim 7 \times 10^{-15} \text{ мкВт}$ и идет на частоте $\omega_2 \approx 147 \text{ кГц}$.

Грозовое облако протяженностью 10 км, состоящее из ансамбля осциллирующих капель одинакового размера $R = 30 \text{ мкм}$, обладает уже значительной мощностью акустического излучения $I_{\text{ин}} \sim 3 \times 10^6 \text{ мкВт}$ (в 5×10^{20} раз выше по сравнению с излучением одиночной капли) на ультразвуковой частоте 147 кГц.

Используя вышеприведенные характеристики, оценим по порядку величины интенсивность излучения звуковых волн от капель дождя. Согласно данным натурных измерений [31] характерные размеры дождевых капель изменяются в диапазоне от $R = 0.025 \text{ см}$ до $R = 0.35 \text{ см}$. Однако более мелкие капли радиусом от $R = 0.01 \text{ см}$ до $R = 0.025 \text{ см}$, образующиеся в результате слияния облачных капелек, относятся к мороси, а более крупные капли $R > 0.35 \text{ см}$ при падении в воздухе разрушаются из-за аэродинамического

сопротивления. Заряд дождевой капли примем $Q = 2 \times 10^{-12} \text{ Кл}$ ($\sim 0.04Q_{\text{кр}}$ при $R = 0.025 \text{ см}$ и $\sim 7 \times 10^{-4}Q_{\text{кр}}$ при $R = 0.35 \text{ см}$). Тогда из (39) для дождевой капли радиуса $R = 0.025 \text{ см}$ получим звуковое излучение мощностью $I \sim 1 \times 10^{-16} \text{ мкВт}$ на частоте $\omega_2 \approx 6 \text{ кГц}$. Если же размер капли возрастает на порядок $R = 0.025 \text{ см}$, то интенсивность акустического излучения уменьшается на два порядка величины $I \sim 1 \times 10^{-18} \text{ мкВт}$ и соответствует частоте $\omega_2 \approx 0.2 \text{ кГц}$. Интенсивность излучения наиболее крупной дождевой капли $R > 0.35 \text{ см}$ составляет $I \sim 5 \times 10^{-19} \text{ мкВт}$ и приходится на частоту $\omega_2 \approx 0.1 \text{ кГц}$.

Принимая концентрацию дождевых капель $R = 0.025 \text{ см}$, по справочным данным [30] равную 0.3 см^{-3} , из (39) несложно найти, что интегральная интенсивность звукового излучения на границе пространства объемом 1 км^3 , занятого ливневым дождем, будет $I \sim 3 \times 10^{-2} \text{ мкВт}$ на частоте $\approx 6 \text{ кГц}$.

На рис. 4а, 4б показан характер зависимости интенсивности излучения I от заряда Q облачной и дождевой капель, рассчитанного по (39), аналогичный рис. 2а, 2б. При расчетах принимались те же значения физических величин, что и на рис. 2а, 2б.

На рис. 5а, 5б продемонстрированы зависимости интенсивности акустического излучения I от характерного размера облачной и дождевой капли R . Приведенные кривые, построенные при тех же значениях собственного заряда, которые были использованы в расчетах к рис. 3а, рис. 3б, повторяют характер зависимости декремента затухания η от радиуса капли R .

Расчеты показывают, что частоты и величины декремента затухания и интенсивности акустического излучения от величины индуцированного в капле электрического заряда: $q = 3\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}}E_0R^2$, весьма слабы.

Кроме сказанного выше, источниками акустического излучения являются приземные туманы, имеющие типичные размеры капель 2–10 мкм с максимальной концентрацией, приходящейся на 3–5 мкм [2.ПП], которые в ультразвуковом диапазоне излучают акустические волны достаточно большой мощности.

Расчеты показывают, что при увеличении номера колебательной моды n на единицу излучаемая мощность акустических волн уменьшается на два порядка величины.

Согласно (39) с ростом напряженности электростатического поля интенсивность излучения возрастает крайне слабо.

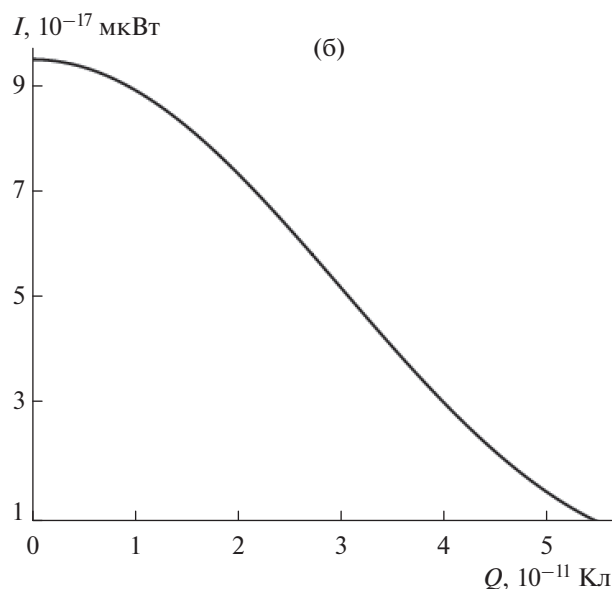
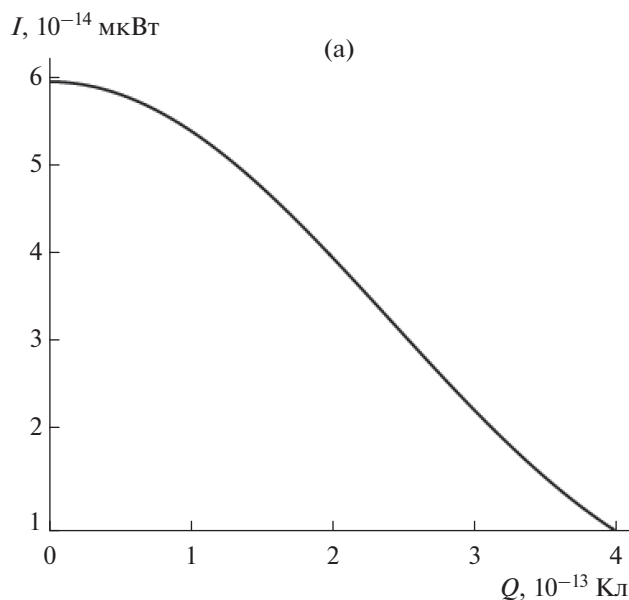


Рис. 4. Зависимость интенсивности акустического излучения I заряженной капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле, от величины собственного заряда Q , построенная при тех же значениях физических величин, что на рис. 1, и $v = 3.3 \times 10^4$, $M_n = 0.1R$: а — облачная капля радиусом $R = 10$ мкм, б — дождевая капля радиусом $R = 250$ мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что акустическое излучение мелких облачных капель создается в ультразвуковом диапазоне частот, при этом его интенсивность на три порядка величины превышает интенсивность излучения крупных дождевых капель, создающих акустическое излучение в диапазоне слышимых звуковых волн. Показано, что в отличие от неза-

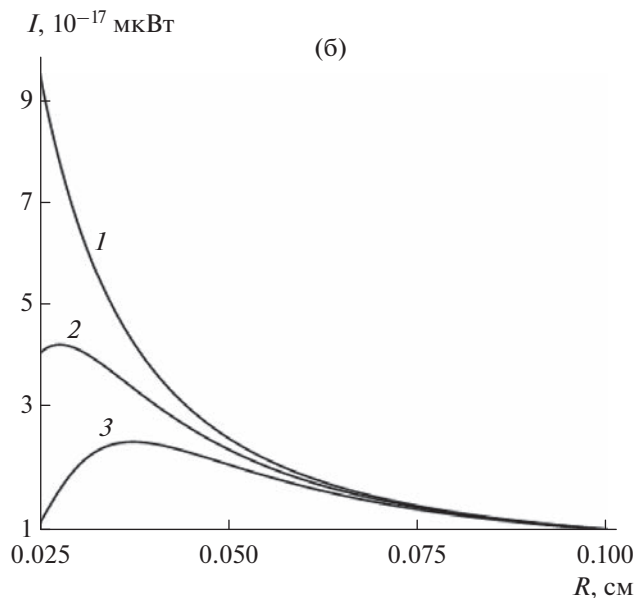
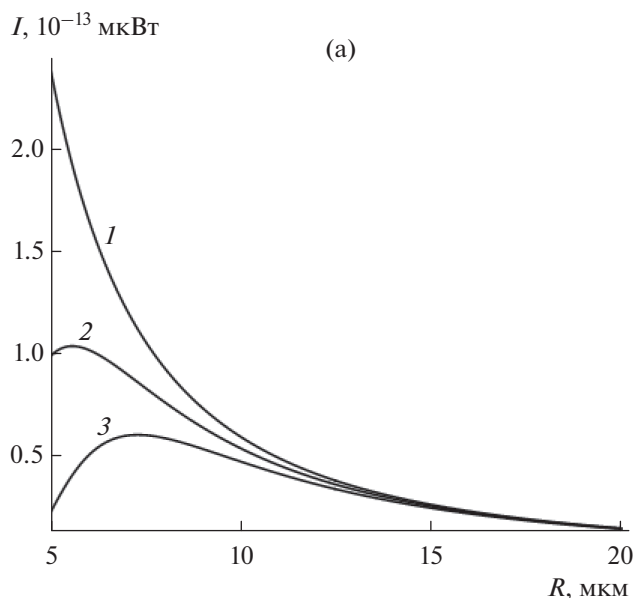


Рис. 5. Зависимость интенсивности акустического излучения I от радиуса капли R : а — облачная капля, б — дождевая капля. Кривая 1 соответствует $Q = 0$, кривая 2 — $Q = 1 \times 10^{-13}$ Кл (а), $Q = 3.5 \times 10^{-11}$ Кл (б), кривая 3 — $Q = 1.5 \times 10^{-13}$ Кл (а), $Q = 5.5 \times 10^{-11}$ Кл (б).

ряженной капли, осциллирующей в электростатическом поле, наличие собственного заряда приводит к снижению частоты и мощности излучения: при стремлении собственного заряда к его критическому значению частота осцилляций капли может быть уменьшена в 1.5 раза, а мощность излучения — на порядок. При этом влияние индуцированного заряда (в отличие от собственного заряда) на интенсивность излучения весьма

мало. Для сильно заряженных капель граница между ультразвуковыми и слышимыми звуковыми волнами смещается в область меньших размеров капель, генерирующих излучение большей мощности.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Потенциал электростатического поля в окрестности невозмущенной сфероидальной капли $\Phi^{(0)}(r, \theta)$

Потенциал в окрестности невозмущенной сфероидальной капли $\Phi^{(0)}(r, \theta)$ будем искать в линейном приближении по квадрату эксцентриситета e^2 . Представим $\Phi^{(0)}(r, \theta)$ в виде асимптотического разложения по степеням малого параметра e^2 :

$$\Phi^{(0)}(r, \theta) \approx \Phi_0^{(0)}(r, \theta) + \Phi_1^{(0)}(r, \theta) + O(e^4); \quad (1.П1)$$

где $\Phi_0^{(0)}(r, \theta)$ — компонента электрического потенциала в окрестности заряженной сферы во внешнем электрическом поле, $\Phi_1^{(0)}(r, \theta)$ — добавка к потенциалу, связанная с отклонением сфероидальной формы от равновеликой по объему сферы. Нижний индекс в (1.П1) означает порядок малости по e^2 .

Подставляя разложение (1.П1) в систему уравнений (12)–(15) и раскладывая получившиеся соотношения, отнесенные к границе раздела $r = r(\theta)$, в ряд Тейлора в окрестности сферической поверхности капли радиуса R , несложно выписать краевую задачу для электрического потенциала нулевого порядка по e^2 :

$$\Delta \Phi_0^{(0)}(r, \theta) = 0; \quad (2.П1)$$

$$r \rightarrow \infty: \Phi_0^{(0)}(r, \theta) \rightarrow -E_0 r \cos \theta; \quad (3.П1)$$

$$r = R: \Phi_0^{(0)}(r, \theta) = \Phi_{s0}^{(0)}; \quad (4.П1)$$

$$-\int_0^\pi \frac{\partial \Phi_0^{(0)}(r, \theta)}{\partial r} R^2 \sin \theta d\theta = \frac{Q}{2\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ex}}}; \quad (5.П1)$$

и для добавки к потенциалу первого порядка по e^2 :

$$\Delta \Phi_1^{(0)}(r, \theta) = 0; \quad (6.П1)$$

$$r \rightarrow \infty: \Phi_1^{(0)}(r, \theta) \rightarrow 0; \quad (7.П1)$$

$$r = R: \Phi_1^{(0)}(r, \theta) + \frac{1}{3} R e^2 \frac{\partial \Phi_0^{(0)}(r, \theta)}{\partial r} P_2(\mu) = \Phi_{s1}^{(0)}; \quad (8.П1)$$

$$\int_0^\pi \left(\frac{\partial \Phi_1^{(0)}}{\partial r} + \frac{1}{3} e^2 \left(2 \frac{\partial \Phi_0^{(0)}}{\partial r} + R \frac{\partial^2 \Phi_0^{(0)}}{\partial r^2} \right) P_2(\mu) - \frac{1}{R} \frac{\partial \Phi_0^{(0)}}{\partial \theta} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} \right) R^2 \sin \theta d\theta = 0; \quad (9.П1)$$

где $\Phi_{0s}^{(0)}$ — постоянное значение электрического потенциала на поверхности сферы, $\Phi_{1s}^{(0)}$ — добавка к поверхностному потенциалу, вызванная стационарной сфероидальной деформацией сферической формы.

Решение задачи (2.П1)–(5.П1) для компоненты равновесного электрического потенциала $\Phi_0^{(0)}(r, \theta)$ находится легко. Уравнение Лапласа (2.П1) в сферических координатах в случае осевой симметрии имеет известное решение:

$$\Phi_0^{(0)}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n^{(0)} r^n + B_n^{(0)} r^{-(n+1)} \right) P_n(\mu). \quad (10.П1)$$

Удовлетворяя этим решением граничному условию (3.П1) получим:

$$\Phi_0^{(0)}(r, \theta) = -E_0 r P_1(\mu) + \sum_{n=0}^{\infty} B_n^{(0)} r^{-(n+1)} P_n(\mu). \quad (11.П1)$$

Используя разложение (11.П1), из условия сохранения заряда капли (5.П1) найдем:

$$B_0^{(0)} = \frac{Q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ex}} R}; \quad (12.П1)$$

а из условия (4.П1):

$$B_1^{(0)} = E_0 R^3. \quad (13.П1)$$

При этом потенциал на невозмущенной поверхности заряженной сферы в электрическом поле определяется в виде: $\Phi_{0s}^{(0)} = \frac{Q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ex}} R}$.

Подставляя (12.П1), (13.П1) в (11.П1), запишем окончательно:

$$\Phi_0^{(0)}(r, \theta) = \frac{Q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ex}} r} + E_0 r \left(\frac{R^3}{r^3} - 1 \right) P_1(\mu). \quad (14.П1)$$

Теперь найдем решение задачи (6.П1)–(9.П1) для добавки к потенциалу (14.П1). Используя условие ограниченности (7.П1), компоненту электрического потенциала $\Phi_1^{(0)}(r, \theta)$ будем искать в виде ряда по осесимметричным полиномам Лежандра, убывающим на бесконечности ($r \rightarrow \infty$):

$$\Phi_1^{(0)}(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^{(0)} r^{-(n+1)} P_n(\mu). \quad (15.П1)$$

Из граничного условия (8.П1) с учетом (9.П1) найдем постоянные коэффициенты:

$$C_1^{(1)} = \frac{2}{5} E_0 R^3 e^2; \quad (16.П1)$$

$$C_2^{(1)} = \frac{1}{3} \frac{Q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ex}}} R^2 e^2; \quad C_3^{(1)} = \frac{3}{5} E_0 R^5 e^2,$$

Для поправки к поверхностному потенциалу найдем: $\Phi_{s1}^{(0)} = 0$.

В итоге, (15.П1)–(16.П1) дает аналитическое выражение для равновесного электрического потенциала вытянутого заряженного сфероида, расположенного коллинеарно внешнему электрическому полю:

$$\Phi_1^{(0)}(r, \theta) = e^2 \left(\frac{1}{3} \frac{R^2}{r^3} \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}}} P_2(\mu) + \frac{2}{5} \frac{R^3}{r^2} E_0 \left(P_1(\mu) + \frac{3}{2} \frac{R^2}{r^2} P_3(\mu) \right) \right).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Вывод аналитических выражений для коэффициентов $A_n(t)$, $B_n(t)$, гидродинамических потенциалов $\psi_1(r, \theta, t)$, $\psi_2(r, \theta, t)$ и поправок первого порядка малости к давлениям $P_1^{(1)}(r, \theta, t)$, $P_2^{(1)}(r, \theta, t)$, $P_\sigma^{(1)}$, P_g , $P_{QE}^{(1)}$.

Связь коэффициентов $A_n(t)$, $B_n(t)$ в (29), (30) с коэффициентами $M_n(t)$ в разложении для $\xi(\theta, t)$ можно найти из кинематического граничного условия (24) в виде:

$$\begin{aligned} A_n(t) &= R^{-n+1} \left(\frac{i\omega_n}{n} M_n(t) + e^2(i\omega_{n-2} M_{n-2}(t) K_1 + \right. \\ &\quad \left. + i\omega_n M_n(t) K_2 + i\omega_{n+2} M_{n+2}(t) K_3) \right); \quad n \geq 2; \\ B_n(t) &= \left(\partial_r (h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R} \right)^{-1} (i\omega_n M_n(t) + \\ &\quad + e^2(i\omega_{n-2} M_{n-2}(t) K_4 + i\omega_n M_n(t) K_5 + \\ &\quad + i\omega_{n+2} M_{n+2}(t) K_6)); \quad n \geq 2. \end{aligned}$$

Подстановка этих выражений в (29), (30) позволяет выписать потенциалы поля скоростей внутри и вне капли:

$$\begin{aligned} \psi_1(r, \theta, t) &= R \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R} \right)^n P_n(\mu) \left[\frac{i\omega_n}{n} M_n(t) + \right. \\ &\quad \left. + e^2(i\omega_{n-2} M_{n-2}(t) K_1 + i\omega_n M_n(t) K_2 + \right. \\ &\quad \left. + i\omega_{n+2} M_{n+2}(t) K_3) \right]; \end{aligned} \quad (1. \text{ПІІ})$$

$$\begin{aligned} K_1 &= -\frac{1}{3n(n-2)} \times \\ &\times ((n-2)(n-3) K_{2,n-2,n} - \alpha_{2,n-2,n}); \\ K_2 &= -\frac{1}{3n^2} (n(n-1) K_{2,n,n} - \alpha_{2,n,n}); \\ K_3 &= -\frac{1}{3n(n+2)} \times \\ &\times ((n+2)(n+1) K_{2,n+2,n} - \alpha_{2,n+2,n}); \\ \psi_2(r, \theta, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{h_n^{(2)}(kr)}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} P_n(\mu) \times \\ &\times \left[i\omega_n M_n(t) + e^2(i\omega_{n-2} M_{n-2}(t) K_4 + \right. \\ &\quad \left. + i\omega_n M_n(t) K_5 + i\omega_{n+2} M_{n+2}(t) K_6) \right]; \end{aligned} \quad (2. \text{ПІІ})$$

$$\begin{aligned} K_4 &= \frac{1}{3} \left(-R \frac{\partial_{r^2}^2 (h_{n-2}^{(2)}(kr))}{\partial_r (h_{n-2}^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} K_{2,n-2,n} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{R \partial_r (h_{n-2}^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} \alpha_{2,n-2,n} \right); \\ K_5 &= \frac{1}{3} \left(-R \frac{\partial_{r^2}^2 (h_n^{(2)}(kr))}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} K_{2,n,n} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{R \partial_r (h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} \alpha_{2,n,n} \right); \\ K_6 &= \frac{1}{3} \left(-R \frac{\partial_{r^2}^2 (h_{n+2}^{(2)}(kr))}{\partial_r (h_{n+2}^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} K_{2,n+2,n} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{R \partial_r (h_{n+2}^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} \alpha_{2,n+2,n} \right); \\ K_{m,k,n} &= [C_{k0,m0}^{n0}]^2; \quad \alpha_{m,k,n} = \\ &= -\sqrt{m(m+1)k(k+1)} C_{m0,k0}^{n0} C_{m-1,k1}^{n0}; \end{aligned}$$

где $C_{mk,lp}^{nq}$ — коэффициенты Клебша–Гордана [19, 25], принимающие ненулевые значения при $|m-l| \leq n \leq m+l$, $m+l+n$ — четное и $k+p=q$.

Поправки к давлениям $P_j(r, \theta, t)$, связанные с течением жидкости в капле и во внешней среде, вычисляются из соотношений:

$$\begin{aligned} r = R: P_j^{(1)}(r, \theta, t) &= -\rho_j \left[\frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial t} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} e^2 R \frac{\partial^2 \psi_j(r, \theta, t)}{\partial r \partial t} P_2(\mu) \right]; \quad (j = 1, 2). \end{aligned}$$

Подставляя сюда решения для гидродинамических потенциалов (1.ПІІ), (2.ПІІ), окончательно найдем:

$$\begin{aligned} P_1^{(1)} &= \rho_1 R \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\mu) \left[\frac{\omega_n^2}{n} M_n(t) + \right. \\ &\quad \left. + e^2(\omega_{n-2}^2 M_{n-2}(t) K_1^+ + \right. \\ &\quad \left. + \omega_n^2 M_n(t) K_2^+ + \omega_{n+2}^2 M_{n+2}(t) K_3^+) \right]; \end{aligned} \quad (3. \text{ПІІ})$$

$$\begin{aligned}
 K_1^+ &= K_1 + \frac{1}{3} K_{2,n-2,n}; \\
 K_2^+ &= K_2 + \frac{1}{3} K_{2,n,n}; \quad K_3^+ = K_3 + \frac{1}{3} K_{2,n+2,n} \\
 P_2^{(1)} &= \rho_2 \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\mu) \left[\omega_n^2 M_n(t) \frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} + (4. \text{ПП}) \right. \\
 &\quad \left. + e^2 (\omega_{n-2}^2 M_{n-2}(t) K_4^+ + \omega_n^2 M_n(t) K_5^+ + \right. \\
 &\quad \left. + \omega_{n+2}^2 M_{n+2}(t) K_6^+) \right]; \\
 K_4^+ &= K_4 \frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} + \frac{1}{3} RK_{2,n-2,n}; \\
 K_5^+ &= K_5 \frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} + \frac{1}{3} RK_{2,n,n}; \\
 K_6^+ &= K_6 \frac{h_n^{(2)}(kR)}{\partial_r (h_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} + \frac{1}{3} RK_{2,n+2,n}.
 \end{aligned}$$

Чтобы найти поправку к давлению сил поверхностного натяжения $P_\sigma^{(1)}$ на поверхность осесимметричной капли, прежде необходимо выписать вектор нормали, определяемый соотношением:

$$\begin{aligned}
 \vec{n}(r, \theta, t) &= \left(1 - \frac{1}{3} e^2 \frac{R}{r^2} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \zeta} \right) \vec{e}_r - \\
 &\quad - \frac{1}{r} \left(\frac{1}{3} e^2 R \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} + \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \right) \vec{e}_\theta.
 \end{aligned}$$

Тогда давление $P_\sigma^{(1)}$, вызванное искажением сфероидальной формы капиллярным волновым движением, примет вид:

$$\begin{aligned}
 r = R: P_\sigma^{(1)} &= \frac{\sigma}{R} \left[- \left(1 - \frac{2}{3} e^2 P_2(\mu) \right) (2 + \hat{L}) \times \right. \\
 &\quad \times \frac{\xi(\theta, t)}{R} + \frac{2}{3} e^2 \frac{\xi(\theta, t)}{R} \hat{L} P_2(\mu) \Big]; \\
 \hat{L} &\equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right);
 \end{aligned}$$

подставляя в которое (28), окончательно получим:

$$\begin{aligned}
 P_\sigma^{(1)} &= \frac{\sigma}{R^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[K_7 M_n(t) + e^2 (K_8 M_{n-2}(t) + \right. \\
 &\quad \left. + K_9 M_n(t) + K_{10} M_{n+2}(t)) \right] P_n(\mu); \\
 K_7 &= (n-1)(n+2); \\
 K_8 &= -\frac{2}{3} (4 + (n-2)(n-1)) K_{2,n-2,n}; \\
 K_9 &= -\frac{2}{3} (4 + n(n+1)) K_{2,n,n}; \\
 K_{10} &= -\frac{2}{3} (4 + (n+2)(n+3)) K_{2,n+2,n}.
 \end{aligned} \quad (5. \text{ПП})$$

Выражение для линейной по ϵ поправки к давлению гравитационного поля выражается в виде:

$$r = R: P_g = -(\rho_1 - \rho_2) g \xi(\theta, t) P_1(\mu).$$

После подстановки в него ускорения свободного падения, определяемого (19), и разложения по полиномам Лежандра для функции $\xi(\theta, t)$, получим:

$$\begin{aligned}
 P_g &= -\frac{3}{4\pi \epsilon_{\text{ex}}} \frac{QE_0}{R^2} \times \\
 &\times \left(M_{n-1}(t) \frac{n}{2n-1} + M_{n+1}(t) \frac{n+1}{2n+3} \right) P_n(\mu).
 \end{aligned} \quad (6. \text{ПП})$$

Расчет добавки к потенциалу $\Phi^{(1)}(r, \theta, t)$, необходимому для нахождения линейной по ϵ компоненты давления электрического поля $P_{QE}^{(1)}$, выделяется в отдельную электрическую задачу.

Подставим разложение потенциала (11) в систему уравнений (2), (4), (8), (10) и получим краевую задачу, состоящую из уравнения Лапласа:

$$\Delta \Phi^{(1)}(r, \theta, t) = 0; \quad (7. \text{ПП})$$

условия ограниченности потенциала на бесконечности:

$$r \rightarrow \infty: \Phi^{(1)}(r, \theta, t) \rightarrow 0; \quad (8. \text{ПП})$$

условия эквипотенциальности:

$$\begin{aligned}
 \Phi^{(1)}(r, \theta, t) &- \left(\frac{Q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ex}} R^2} + 3E_0 \mu \right) \times \\
 &\times \xi(\theta, t) + e^2 \left\{ \frac{1}{3} P_2(\mu) \times \right. \\
 &\times \left(R \frac{\partial \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r} - \frac{Q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{ex}} R^2} \xi(\theta, t) \right) - \\
 &\quad \left. - \frac{6}{5} E_0 \xi(\theta, t) \mu P_3(\mu) \right\} = \Phi_s^{(1)};
 \end{aligned} \quad (9. \text{ПП})$$

и условия неизменности заряда капли

$$\begin{aligned}
& \int_0^\pi \left[R \frac{\partial \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r} + \frac{1}{3} e^2 \left\{ \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}} R^2} \times \right. \right. \\
& \times \left(6\xi(\theta, t) P_2(\mu) - \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} \right) + \\
& + 3E_0 \left(\left(\frac{4}{5} P_1(\mu) + \frac{36}{5} P_3(\mu) + \right. \right. \\
& + \left. \left. \frac{\partial P_1(\mu)}{\partial \theta} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} \right) \xi(\theta, t) - \frac{2}{5} \times \right. \\
& \times \left(2 \frac{\partial P_1(\mu)}{\partial \theta} + 3 \frac{\partial P_3(\mu)}{\partial \theta} \right) \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} + \\
& + \left(\frac{\partial P_1(\mu)}{\partial \theta} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} - 2P_1(\mu) \xi(\theta, t) \right) P_2(\mu) \Big) + \\
& + \left(2R \frac{\partial \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r} + \right. \\
& + \left. R^2 \frac{\partial^2 \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r^2} \right) P_2(\mu) \Big] \times \\
& \times \sin \theta d\theta = 0;
\end{aligned} \quad (10. \text{ПП})$$

где $\Phi_s^{(1)}$ — поправка первого порядка малости по ϵ к электростатическому потенциалу поверхности капли.

Согласно условию (8.ПП) решение уравнения (7.ПП), будем искать в виде ряда:

$$\Phi^{(1)}(r, \theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n r^{-(n+1)} P_n(\mu); \quad (11. \text{ПП})$$

где постоянные коэффициенты F_n , имеющие первый порядок по ϵ , находятся из граничных условий (9.ПП), (10.ПП):

$$\begin{aligned}
F_n = 0; \quad F_n = R^{n+1} \left[\frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}} R^2} \{ M_n(t) + e^2 \times \right. \\
\times (l_1 M_{n-2}(t) + l_2 M_n(t) + l_3 M_{n+2}(t)) \} + \\
+ E_0 \left\{ l_4 M_{n-1}(t) + l_5 M_{n+1}(t) + \right. \\
+ e^2 (l_6 M_{n-3}(t) + l_7 M_{n-1}(t) + \\
+ l_8 M_{n+1}(t) + l_9 M_{n+3}(t)) \Big\} \Big]; \quad n \geq 1.
\end{aligned} \quad (12. \text{ПП})$$

Для добавки к потенциалу поверхности капли получим:

$$\Phi_s^{(1)} = \frac{2}{5} e^2 \left(\frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}} R^2} M_2(t) + \frac{3}{7} E_0 M_3(t) \right).$$

Подставляя амплитудные коэффициенты (12.ПП) в разложение (11.ПП), определим явный вид электрического потенциала $\Phi^{(1)}(r, \theta, t)$:

$$\begin{aligned}
\Phi^{(1)}(r, \theta, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{R}{r} \right)^{n+1} \left[\frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{ex}} R^2} + \right. \\
+ \left\{ M_n(t) + e^2 (l_1 M_{n-2}(t) + l_2 M_n(t) + l_3 M_{n+2}(t)) \right\} \\
+ E_0 \left\{ l_4 M_{n-1}(t) + l_5 M_{n+1}(t) + e^2 (l_6 M_{n-3}(t) + \right. \\
+ l_7 M_{n-1}(t) + l_8 M_{n+1}(t) + l_9 M_{n+3}(t)) \Big\} \Big] P_n(\mu); \\
l_1 = \frac{n^2(n-1)}{2(2n-3)(2n-1)}; \quad l_2 = \frac{n(n+1)(n+2)}{2(2n-1)(2n+3)}; \\
l_3 = \frac{(n+1)(n+2)(n+4)}{2(2n+3)(2n+5)}; \quad l_4 = \frac{3n}{2n-1}; \\
l_5 = \frac{3(n+1)}{2n+3}; \quad l_6 = \frac{3n(n-2)(n-1)(n+1)}{2(2n-5)(2n-3)(2n-1)}; \\
l_7 = \frac{n(50n^4 + n^3 - 103n^2 + 39n - 27)}{10(4n^2 - 9)(2n-1)^2}; \\
l_8 = \frac{(n+1)(50n^4 + 321n^3 + 621n^2 + 278n - 180)}{10(4n^2 + 8n - 5)(2n+3)^2}; \\
l_9 = \frac{3(n+5)(n+3)(n+2)(n+1)}{2(2n+7)(2n+5)(2n+3)}.
\end{aligned} \quad (13. \text{ПП})$$

Поправку же к давлению электрического поля на поверхность электропроводной капли в принятом приближении можно найти на основе соотношения:

$$\begin{aligned}
 r = R: P_{QE}^{(1)}(r, \theta, t) = & -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ex}}{R} \times \\
 & \times \left[\left(\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ex}R^2} + 3E_0P_1(\mu) \right) \times \right. \\
 & \times \left(2 \left(\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ex}R^2} + 3E_0P_1(\mu) \right) \xi(\theta, t) + R \frac{\partial \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r} \right) + \\
 & + \frac{1}{3} \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ex}R^2} e^2 \left\{ -\frac{\partial \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial \theta} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial \theta} + \right. \\
 & + \left(R \frac{\partial \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r} + R^2 \frac{\partial^2 \Phi^{(1)}(r, \theta, t)}{\partial r^2} + \right. \\
 & \left. \left. + 8 \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ex}R^2} \xi(\theta, t) \right) P_2(\mu) \right\} \left. \right].
 \end{aligned}$$

Учитывая уже найденные решения (28), (13.ПІІ), для $P_{QE}^{(1)}$, получим:

$$\begin{aligned}
 P_{QE}^{(1)} = & \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{ex}}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{Q^2}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ex})^2 R^4} \{ L_1 M_n(t) + \right. \\
 & + e^2 (L_2 M_{n-2}(t) + L_3 M_n(t) + L_4 M_{n+2}(t)) \} + \\
 & + \frac{QE_0}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{ex}R^2} \left\{ L_5 M_{n-1}(t) + L_6 M_{n+1}(t) \right\} + E_0^2 \times \\
 & \times \left\{ L_7 M_{n-2}(t) + L_8 M_n(t) + L_9 M_{n+2}(t) \right\} \left. \right] P_n(\mu); \\
 L_1 = n-1; \quad L_2 = & \frac{n(n-1)(n-5)}{2(2n-3)(2n-1)}; \\
 L_3 = & \frac{n(n+1)(n-4)}{3(2n-1)(2n+3)}; \\
 L_4 = & \frac{(n+1)(n+2)(n-7)}{2(2n+3)(2n+5)}; \\
 L_5 = & \frac{3n(2n-3)}{(2n-1)}; \quad L_6 = \frac{3(2n-1)(n+1)}{(2n+3)}; \\
 L_7 = & \frac{9n(n-1)(n-2)}{(2n-3)(2n-1)}; \\
 L_8 = & \frac{9n(4n^3 + 2n^2 - 6n - 1)}{(2n-1)(2n+1)(2n+3)}; \\
 L_9 = & \frac{9n(n+1)(n+2)}{(2n+3)(2n+5)}.
 \end{aligned} \tag{14.ПІІІ}$$

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00598 “Гидродинамика и энергетика капли и капельных струй: формирование, движение, распад, взаимодействие с контактной поверхностью”, <https://rscf.ru/project/19-19-00598/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калечиц В.И., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П. О возможном механизме радиоизлучения конвективных облаков // ДАН СССР. 1982. Т. 262. № 6. С. 1344–1347.
2. Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О. Дипольное электромагнитное излучение заряженной капли, осциллирующей в однородном электростатическом поле // Изв. РАН. Серия МЖГ. 2018. № 2. С. 62–76.
3. Григорьев А.И., Гаилов А.Р. Об излучении звука при осцилляциях заряженной капли // ЖТФ. 2001. № 11. С. 6–11.
4. Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О. Об акустическом излучении слабо заряженных капель, осциллирующих во внешнем однородном электростатическом поле // Изв. РАН. Серия МЖГ. 2022. № 5. С. 80–93.
5. Rayleigh. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity // Phil. Mag. 1882. V. 14. P. 184–186.
6. Липсон Г. Великие эксперименты в физике. М: Мир, 1972. 218 с.
7. Duft D., Lebbeus H., Huber B.A. Shape oscillations and stability of charged microdroplets // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. № 8. P. 1–4.
8. Fong Chee Sheng, Black N.D., Kiefer P.A., Shaw R.A. An experiment on the Rayleigh instability of charged liquid drops // Am. J. Phys. 2007. V. 75. № 6. P. 499–503.
9. O’Konski C.J., Thacher H.C. The distortion of aerosol droplets by an electric field // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 955–958.
10. Торза С., Кокс Р., Мейсон С. Электродинамическая деформация и разрыв капель // В сб.: Реология суспензий. М.: Мир, 1975. С. 347–350.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1957. 532 с.
12. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белафина Е.И. Равновесная форма заряженной капли в электрическом и гравитационном полях // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 6. С. 27–34.
13. Taylor G.I. Disintegration of water drops in an electric field // Proc. Roy. Soc., London. 1964. V. A280. P. 383–397.
14. Френкель Я.И. К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим по-

- лем в вакууме // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. № 4. С. 348–350.
15. *Стерлядкин В.В.* Натурные измерения колебаний капель осадков // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1988. Т. 24. № 6. С. 613–621.
 16. *Beard K.V., Tokay A.* A field study of small raindrop oscillations // Geophysical Research Letters. 1991. V. 18. № 12. P. 2257–2260.
 17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
 18. *Найфе А.Х.* Методы возмущений. М.: Мир, 1976. 455 с.
 19. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука. 1979. 830 с.
 20. *Ausman E.L., Brook M.* Distortion and disintegration of water drops in strong electric fields // J. Geophys. Res. 1967, V. 72. № 24. P. 6131–6135.
 21. *Jones D.M.* The shape of raindrops // J. Meteorology. 1959. V. 16. № 5. P. 504–510.
 22. *Pruppacher H.R., Piter R.L.* A semi-empirical determination of the shape of cloud and rain drop // J. Atm. Sci. 1971. V. 28. № 1. P. 86–94.
 23. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Критические условия неустойчивости сплюснутой сфероидальной сильно заряженной капли // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 7. С. 10–14.
 24. *Щекин А.К., Варшавский В.Б.* Равновесная форма, химический потенциал и работа образования диэлектрической капли в электрическом поле диполя ядра конденсации // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. № 4. С. 564–571.
 25. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 436 с.
 26. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1963. 1108 с.
 27. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Критерий неустойчивости заряженной капли в электростатическом подвесе // ЭОМ. 2015. Т. 51. № 3. С. 44–50.
 28. *Лепендин Л.Ф.* Акустика. М.: Высшая школа, 1978. 448 с.
 29. *Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М.* Облака и облачная атмосфера. Справочник. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 647 с.
 30. *Мазин И.П., Шметер С.М.* Облака. Строение и физика образования. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 280 с.
 31. *Тверской П.Н.* Курс метеорологии. Физика атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1962. 700 с.
 32. *Грин Х., Лейн В.* Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. Л.: Изд. Химия, 1969. 428 с.

УДК 544.77+544.72

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И НИКЕЛЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ И МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2023 г. М. В. Гришин¹, *, А. К. Гатин¹, Е. К. Голубев², Н. В. Дохликова¹, С. А. Озерин¹,
С. Ю. Сарвадий¹, И. Г. Степанов¹, В. Г. Слуцкий¹, В. А. Харитонов¹, **Б. Р. Шуб¹**

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334 Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 70, Москва, 117393 Россия

*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 30.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

На поверхности пиролитического графита синтезировано наноструктурированное золото-никелевое покрытие. Его физико-химические свойства исследовались методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, Оже-спектроскопии, масс-спектрометрии и другими методиками. Установлено, что покрытие состоит из скоплений, образованных золотыми и никелевыми наночастицами. Показано, что электрическое поле может ингибировать или стимулировать адсорбцию водорода на золоте, восстановление окисленной поверхности наночастиц никеля монооксидом углерода. При этом механизмы воздействия поля на химические процессы с участием H_2 и CO различны. Квантово-химическое моделирование позволило установить значения энергетических барьеров при адсорбции CO на наночастицах никеля.

DOI: 10.31857/S0023291222600407, EDN: KEOADV

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные системы могут использоваться как катализаторы, сенсоры, защитные покрытия и т.п. [1–3]. Физико-химические свойства таких систем в основном определяются их элементарным составом, геометрией и строением структурных элементов, окружением и взаимодействием с подложкой [1]. При этом во многих случаях наноструктурированные системы, образованные двумя и более компонентами проявляют большую химическую активность, чем однокомпонентные [4]. Например, золото-никелевые наноструктурированные покрытия проявляют каталитическую активность при гидрохлорировании 2,4-дихлорфенола [5, 6] и хлорбензола [7], хемоселективном гидрировании нитроаренов, [8–10], селективном гидрировании алкинов или диенов [11–13], левулиновой кислоты [14], метанировании синтез-газа [15] и паровом риформинге нитроаренов и легких углеводородов [16, 17]. В результате исследований физико-химических свойств нанесенных методом пропитки золото-никелевых наноструктурированных покрытий на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и окисленного кремния [18–20] установ-

лено, что на этих подложках образуются гетерогенные кластеры, состоящие из наночастиц золота и никеля, причем содержащие одновременно золото и никель наночастицы не обнаружены. Экспозиция образцов последовательно в H_2 и O_2 благодаря взаимодействию между золотыми и никелевыми наночастицами уже при комнатных температурах приводит к образованию на их поверхностях молекул H_2O , а также радикалов HCO из молекулярного водорода и монооксида углерода.

В последнее время показано [21–24], что под воздействием электрического поля многие химические реакции могут ускоряться или замедляться. Это явление наблюдается, например, в реакции Дильса–Альдера, проходящей в туннельном контакте сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [21], а также в реакциях Мизороки и Хека [22]. Нами обнаружено, что электрическое поле может управлять как диссоциативной адсорбцией молекулярного водорода на золотых наночастицах, нанесенных на графит [23], так и восстановлением окисленных наночастиц меди в монооксиде углерода [24]. Целью настоящей работы является определение адсорбционных и реакционных свойств наноструктурированного золото-

никелевого покрытия, нанесенного на ВОПГ, по отношению к молекулярному водороду и монооксиду углерода в присутствии электрического поля.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Эксперименты выполняли на сверхвысоковакуумной установке (давление остаточных газов в которой не превышает 2×10^{-10} торр) с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ, марки Omicron UHV STM VT), Оже-электронного спектрометра (ОЭС, марки Omicron CMA-100), масс-спектрометра (МС, марки Hiden Analytical HAL 301 PIC) и другого оборудования. Проведение экспериментов в условиях сверхвысокого вакуума позволяет исключить неконтролируемое воздействие на наночастицы посторонних газов и обеспечивает однозначную интерпретацию полученных результатов.

Для синтеза наноструктурированных покрытий использовался метод пропитки: на свежесколотую поверхность ВОПГ вначале наносили водный раствор HAuCl_4 , высушивали при комнатной температуре, а затем наносили водный раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Концентрация металлов в обоих растворах составляла 2.5×10^{-5} г/мл (соотношение компонентов 1 : 1). Высушенная подложка прокаливалась в течение 28–30 ч при температуре около 700 К в условиях сверхвысокого вакуума. Исходно поверхность ВОПГ представляла собой обширные атомно-гладкие террасы $\text{C}(0001)$ с мозаичностью менее 0.4° , размеры образца $10 \times 3 \times 1$ мм (“NT-MDT”, Россия). Наночастицы занимали не более 5–10% поверхности подложки.

С помощью ОЭС проведен качественный анализ элементного состава образцов, который необходим для адекватной интерпретации результатов СТМ-исследований.

Морфология сформированного на поверхности ВОПГ золото-никелевого покрытия, включая геометрические параметры и электронное строение наночастиц и образованных ими скоплений, определены по результатам измерений в СТМ. Мониторинг состояния единичных наночастиц и его изменения после экспозиции в газах осуществляли методом сканирующей туннельной спектроскопии по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) наноконтактов СТМ, включающих эти частицы. Известно [25–28], что ВАХ наноконтакта, образованного двумя металлами, имеют S-образную форму. Изменение элементного состава наночастицы, например, в результате адсорбции и химического взаимодействия, может приводить к изменению электронного строения частицы. Так, при окислении металла на ВАХ появляется участок нулевой проводимости, ширина которого близка к ширине запрещенной зоны соответствующего оксида с учетом размерного множителя — заряда электрона [25–29]. Кроме того

на ВАХ могут возникать серии эквидистантных максимумов, связанных с электронно-колебательным возбуждением адсорбированных частиц [18, 19, 30]. Интервалы между максимумами в таких сериях пропорциональны значению кванта электронно-колебательного возбуждения адсорбированных молекул и частиц, что позволяет идентифицировать их природу. Кроме того при помощи спектроскопических измерений в СТМ оказывается возможным локализовать положение единичных молекул и частиц с точностью порядка 5 Å.

С целью определения влияния электрического поля на адсорбционные свойства наночастиц в камеру СТМ напускали тестовые газы — сверхчистые молекулярный водород и монооксид углерода с одновременной подачей потенциала того или иного знака на образец. При этом давление газов составляло $p = 1 \times 10^{-6}$ торр, температура — $T = 300$ К. Экспозиция образца в тестовых газах составляла 2000 Ленгмюр, 1 Ленгмюр = 1×10^{-6} торр с. Контроль химического состава газовой среды на всех этапах работы, включая напуск газообразных реагентов, осуществлялся по данным масс-спектрометрии. После каждого этапа эксперимента образец извлекали из сверхвысоковакуумной камеры и в течение суток выдерживали в атмосферных условиях. В результате наночастицы золота и никеля возвращались в состояние, описанное ниже в разделе “Морфология наноструктурированного золото-никелевого покрытия”.

Для создания электрического поля кювету с образцом подключали к источнику постоянного напряжения; значения потенциалов образцов составляли $\phi_1 = -5$ и $\phi_2 = +5$ В относительно потенциала заземленного зонда СТМ, отведенного во время напуска тестовых газов от образца на расстояние 5 мм.

МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ЗОЛОТО-НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

Исследование образца в СТМ показало, что на поверхности ВОПГ преимущественно вблизи границ террас сформировались полусферические наночастицы, которые характеризуются двумя максимумами в распределении по латеральным диаметрам 2–3 и 4–6 нм (см. рис. 1б). Большая часть (85–90%) наночастиц входит в состав скоплений. В них частицы различного размера соприкасаются друг с другом. Описанные ниже результаты исследований относятся именно к наночастицам в составе гетерогенных скоплений. Методами сканирующей туннельной спектроскопии установлено, что ВАХ туннельного контакта, образованного зондом СТМ и бездефектным, не содержащим наночастицы участком поверхности ВОПГ (далее — ВАХ графита), имеет S-образную форму,

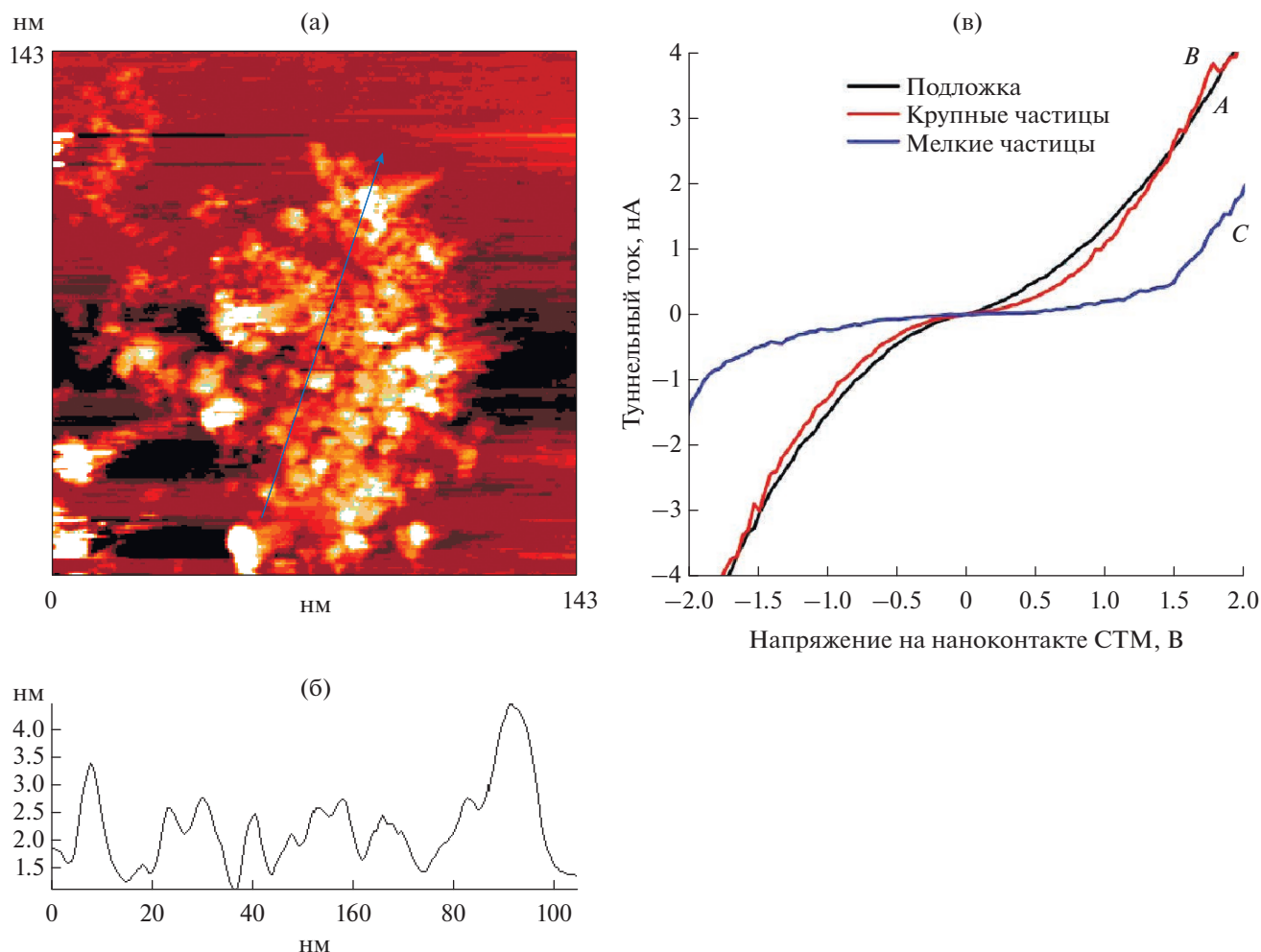


Рис. 1. Золото-никелевое покрытие на ВОПГ: а — морфология поверхности, б — профиль поверхности вдоль указанной на а линии и в — вольт-амперные характеристики, измеренные на различных участках покрытия.

рис. 1в, кривая А. Такая форма кривой обусловлена тем обстоятельством, что и зонд СТМ, и поверхность ВОПГ — металлы. В то же время кривые ВАХ туннельных контактов, включающих наночастицы различного размера (ниже — ВАХ наночастицы золота или никеля), существенно различались по форме. Так ВАХ наночастиц диаметром 4–6 нм обладали S-образной формой, рис. 1в, кривая В. Это означает, что нанокontakt образован металлами, т.е. у этих наночастиц электронное строение металла. В то же время на ВАХ наночастиц диаметром 2–3 нм наблюдался участок нулевого тока шириной около 1.2 В (рис. 1в, кривая С), а сама кривая — асимметричная, ее форма близка к ВАХ диода Шоттки, образованного металлом и полупроводником. Следовательно, наночастицы диаметром 2–3 нм покрыты слоем полупроводника. Оксид никеля NiO относится к полупроводникам р-типа и характеризуется запрещенной зоной шириной 3.6 эВ [31]. Сопоставление результатов спектроскопических измерений в СТМ, с

данными ОЭС показало, что наночастицы диаметром 4–6 нм состоят из золота, а наночастицы диаметром 2–3 нм состоят из никеля и покрыты оксидной пленкой. Различие в значениях измеренной нами ширины запрещенной зоны оксида никеля и табличного значения ширины запрещенной зоны NiO связано с наличием в полупроводнике большого количества кислородных вакансий. Вопрос о существовании наночастиц из золото-никелевого сплава остался открытым. Однако из литературных данных следует, что образование таких наночастиц в условиях нашего эксперимента маловероятно [32]. Кроме того, следует отметить, что характерные размеры наночастиц, образующих гетеро- и гомогенные наноструктурированные покрытия, не меняются.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ С H_2

На первом этапе работы образец выдерживали в H_2 при $\varphi_1 = -5$ В. Спектроскопические измере-

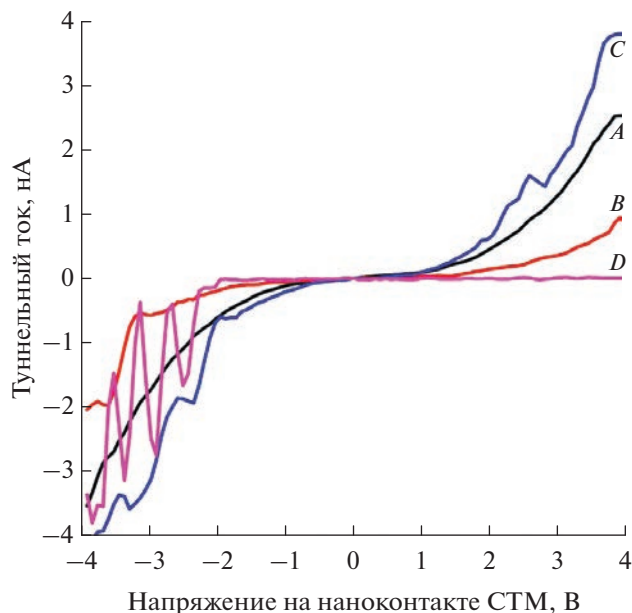


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в H_2 при $\phi_1 = -5$ В: *A* — графит, *B* — наночастицы Au, *C* — наночастицы Ni, *D* — наночастица Au с адсорбированной OH-группой.

ния в СТМ выполнялись после удаления молекулярного водорода из установки. На рис. 2 представлены ВАХ наночастиц Au и Ni, а также ВАХ графита, кривые *B*, *C* и *A* соответственно. Кроме того, на этом же рисунке имеется кривая *D*, левая ветвь которой содержит серию периодических локальных максимумов, интервал между которыми составил 0.45 В. Из представленных на рис. 2 ВАХ только кривые *A* (ВАХ графита) и *C* (ВАХ наночастицы никеля) не содержат участков нулевого тока; на кривых *B* и *D* (ВАХ наночастицы золота) такие участки присутствуют. Это означает, что в результате взаимодействия H_2 с частицами при потенциале образца $\phi_1 = -5$ В поверхность окисленных наночастиц никеля восстановилась, а электронное строение наночастиц золота претерпело трансформацию от металлического к полупроводниковому. Появление после диссоциативной адсорбции H_2 участка нулевого тока на ВАХ золота — эффект, установленный нами ранее [18]. Адаом водорода значительно искажает электронное строение ближайших к нему атомов золота, что и приводит к появлению участка нулевого тока на ВАХ. В [23] мы установили зависимость вероятности адсорбции водорода на наночастицах золота от потенциала образца. А именно, при $\phi \leq +1$ В диссоциативная адсорбция водорода на поверхности наночастицы золота возможна, при $\phi > +1$ В адсорбция затруднена. Этот эффект обусловлен тем обстоятельством, что при одних значениях электрического потенциала переходы электронов с уровня Ферми наночастицы золота на антисвязывающую

молекулярную орбиталь водорода возможны, а при других — маловероятны. В условиях данного эксперимента переходы разрешены, что приводит к диссоциативной адсорбции водорода на наночастицах золота и перестройки их электронного строения. На кривой *D* на рис. 2 (ВАХ золота) помимо участка нулевого тока наблюдается серия эквидистантных локальных максимумов. Последняя особенность обусловлена электронно-колебательным возбуждением адсорбированной молекулы, причем интервал между максимумами пропорционален кванту электронно-колебательного возбуждения этой молекулы [18, 19, 30]. Из литературных источников известно, что квант с энергией 0.45 эВ соответствует электронно-колебательному возбуждению O—H связи. Для молекулы H_2O можно ожидать также деформационное возбуждение с энергией электронно-колебательного кванта примерно 0.2 эВ. Отсутствие на кривой *D* различных периодических особенностей, связанных с этим возбуждением, указывает на образование на поверхности золота адсорбированных OH-групп. Эти группы возникли при взаимодействии на поверхности наночастиц никеля атомов водорода из газовой фазы и кислорода из оксида. В последующем произошла миграция OH-групп на золотые наночастицы, где энергия связи OH—Au, по-видимому, выше, чем энергия связи OH—Ni. Это позволило OH-группам существовать на золоте длительное время, в то время как на никеле их практически не было.

На *втором этапе* эксперимента после экспозиции образца в H_2 при потенциале образца $\phi_2 = +5$ В и удалении газа из установки вновь проведены исследования наночастиц в СТМ. На рис. 3 представлены результаты спектроскопических измерений. Как видно, все представленные на этом рисунке ВАХ не имеют участка нулевого тока: кривая *A* — графит, кривые *B* и *D* — золото, кривая *C* — никель. Это означает, что, во-первых, окисленная поверхность наночастиц никеля восстановилась благодаря взаимодействию с молекулярным водородом и, во-вторых, адсорбции атомов водорода на наночастицах золота не произошло. Влияние электрических потенциалов на адсорбцию атомов водорода на золотых наночастицах описано выше. В то же время на кривой *D* на рис. 3 видна серия эквидистантных локальных максимумов различной интенсивности. Интервал по напряжению между ними составляет 0.42 В, что численно приблизительно соответствует кванту электронно-колебательного возбуждения связи O—H (0.44–0.46 эВ). Отсутствие особенностей, связанных с возбуждением деформационных колебаний молекулы H_2O , указывает на присутствие в системе OH-групп. Как и на предыдущем этапе, OH-группы зафиксированы преимущественно на наночастицах золота.

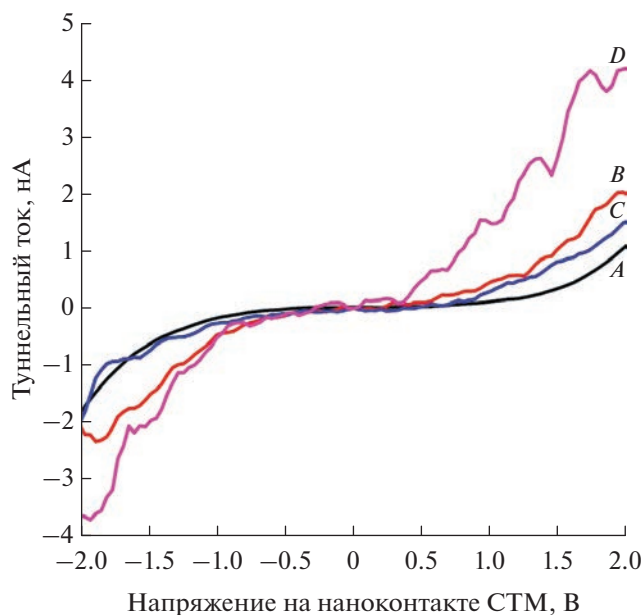


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в H_2 при $\phi_1 = +5$ В: А – графит, В – наночастицы Au, С – наночастицы Ni, D – наночастица Au с адсорбированной OH-группой.

Таким образом, в результате взаимодействия золото-никелевого наноструктурированного покрытия с H_2 в присутствии электрического поля:

- при потенциале образца $\phi_1 = -5$ В окисленные наночастицы никеля восстанавливаются, а на наночастицах золота происходит диссоциативная адсорбция водорода;
- при потенциале образца $\phi_2 = +5$ В происходит восстановление окисленных наночастиц никеля, а состояние наночастиц золота остается неизменным;
- наблюдается образование OH-групп, адсорбированных на золотых наночастицах.

Необходимо также отметить, что в отсутствие золотых наночастиц скорость восстановления окисленных наночастиц никеля водородом при $T = 300$ К чрезвычайно мала. Полное восстановление этих наночастиц водородом происходит только в результате длительной экспозиции в H_2 при $T = 800$ К. Восстановление наночастиц Ni при $T = 300$ К в присутствии наночастиц Au – эмпирический результат, в настоящее время мы работаем над объяснением этого факта.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ С CO

Эксперименты *третьего этапа* заключались в том, что образец экспонировался в CO при потенциале $\phi_1 = -5$ В. Измеренные после удаления газа из сверхвысоковакуумной камеры спектроскопические кривые представлены на рис. 4. На этом рисунке представлены ВАХ графита (кривая А),

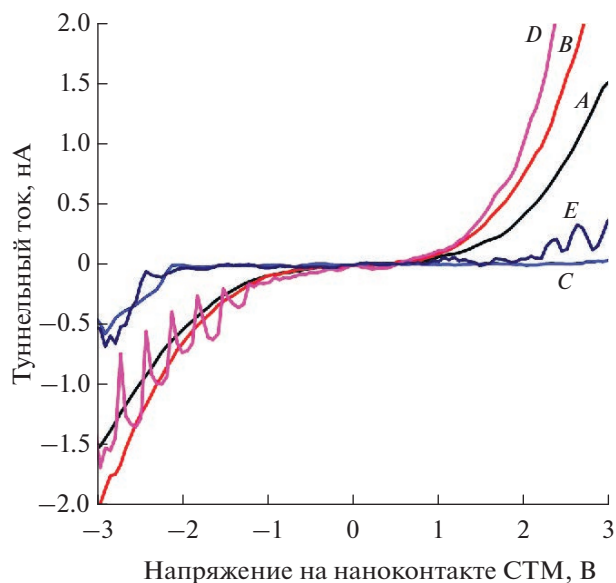


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в H_2 при $\phi_1 = -5$ В: А – графит, В – наночастицы Au, С – наночастицы Ni, D – наночастица Au с адсорбированной молекулой CO, E – наночастица Ni с адсорбированной молекулой CO.

ВАХ золотых наночастиц (кривые В и D), а также ВАХ никелевых наночастиц (кривые С и E). Из рисунка видно, что ВАХ графита и ВАХ золота не содержат участка нулевого тока, т.е. их электронное строение после взаимодействия с CO осталось металлическим. На ВАХ никеля участок нулевого тока присутствует, и его ширина составляет около 1.5 В. Т.е. наночастицы никеля сохранили слой поверхностного оксида NiO – полупроводника.

В то же время на ВАХ, измеренных на поверхности наночастиц золота, наблюдаются серии эквидистантных максимумов, интервал по напряжению между которыми составляет 0.28 В (рис. 4, кривая D). Ранее [19] мы уже наблюдали подобные серии. Их природа связана с электронно-колебательным возбуждением адсорбированных молекул CO, у которых энергия кванта электронно-колебательного возбуждения связи C=O составляет 0.27 эВ. Аналогичные серии видны и на ВАХ никеля (рис. 4, кривая E). Однако здесь интервал между максимумами несколько больше и достигает значения 0.32 В. Увеличение интервала между локальными максимумами в этом случае связано с адсорбцией молекул CO на окисленной поверхности наночастиц никеля. При этом падение напряжения между проводниками – зондом СТМ и металлическим никелем – происходит не только на вакуумном промежутке, но и в поверхностном слое оксида никеля. Простая оценка показывает, что для того чтобы произошло наблюдаемое

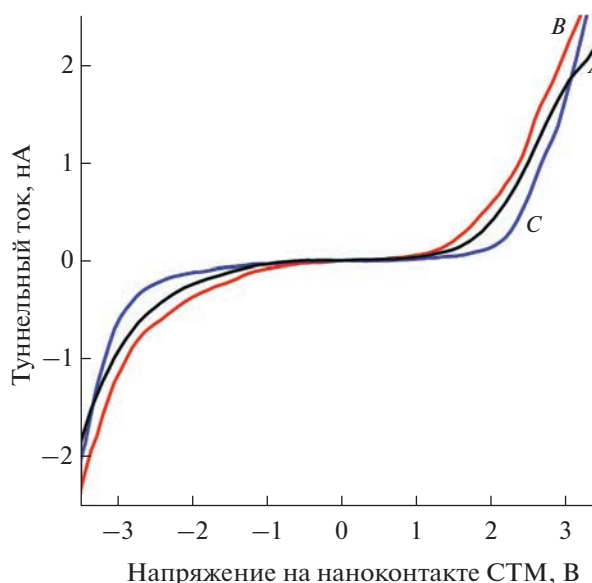


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в СО при $\varphi_1 = +5$ В: А – графит, В – наночастицы Au, С – наночастицы Ni.

увеличение интервала между локальными максимумами на ВАХ, толщина слоя оксида должна составлять около 0.5 нм при расстоянии между зондом СТМ и металлическим никелем порядка 1 нм. Таким образом при $\varphi_1 = -5$ В наблюдалась только адсорбция молекул СО на поверхности наночастицы никеля и золота.

На *четвертом этапе* работы образец выдерживали в СО при потенциале $\varphi_2 = +5$ В. После достижения сверхвысокого вакуума проведены измерения ВАХ графита и наночастиц золота и никеля, представленные на рис. 5. Из этого рисунка видно, что кривые не содержат каких-либо ярких особенностей: участков нулевого тока и локальных максимумов. Таким образом, можно заключить, что в результате взаимодействия СО с образцом при потенциале $\varphi_2 = +5$ В произошло восстановление окисленных наночастиц никеля. При этом состояние наночастиц золота не изменилось.

Полученные результаты находятся в кажущемся противоречии с известными данными о взаимодействии СО и NiO [33], а также результатами исследования взаимодействия СО с окисленными наночастицами меди [24] и наноструктурированными золото-медными системами [34] в присутствии электрического поля. Согласно данным последних работ, восстановление оксида меди ускоряется, если молекула СО ориентирована к поверхности наночастицы атомом углерода (т.е. при потенциале образца $\varphi > 0$ В относительно потенциала земли) и замедляется в противном случае (при $\varphi < 0$ В). Однако, результаты работы [35] указывают на то обстоятельство, что для молеку-

лы СО предпочтительным местом адсорбции на оксиде NiO оказывается заряженный положительно атом никеля – Ni^{2+} . В этом случае молекула СО связывается с оксидом через отрицательно заряженный атом кислорода. Таким образом, в наших экспериментах выгодная для адсорбции и дальнейшего взаимодействия ориентация молекулы СО достигается при потенциале образца $\varphi_2 = +5$ В относительно потенциала земли.

Экспериментальные данные о влиянии ориентации молекул СО на результаты ее взаимодействия с оксидом никеля подтверждаются *результатами численного моделирования*. Квантово-химические расчеты осуществлялись в программном пакете Quantum Espresso [36] в рамках обобщенного градиентного приближения функционалом Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [37] с параметризацией для твердых тел (PBEsol) [38] в ультрамягких псевдопотенциалах, построенных по Ван-дербильту [39]. Максимальная граница по энергии равна 400 эВ. Сходимость самосогласованного поля по энергии – 10^{-5} эВ. Релаксация атомов в суперячейке проводилась по алгоритму Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), критерий сходимости при оптимизации геометрии атомов по энергии составил 10^{-4} эВ и максимальной силе 0.01 эВ/Å.

Поверхность оксида никеля NiO представлена суперячейкой (слабом), состоящей из 96 атомов, что эквивалентно 4 атомным слоям. Расстояние между плоскостями слабов при трансляции было взято равным 15–20 Å (рис. 6). Энергия адсорбции молекулы СО, E_{ads} , оценивалась как разность энергий слаба с адсорбированной молекулой СО, $E(\text{NiO} + \text{CO}_{\text{ads}})$, и слаба с удаленной от поверхности на 8–10 Å молекулой СО, $E(\text{NiO} + \text{CO}_{\text{dist}})$. Энергия реакции окисления молекулы СО, E_{react} , оценивалась как разность энергий слаба с адсорбированной молекулой СО, $E(\text{NiO} + \text{CO}_{\text{ads}})$, и слаба с удаленным кислородом и молекулой CO_2 , удаленной от его поверхности на 8–10 Å, $E(\text{NiO}_{\text{delO}} + \text{CO}_{2\text{dist}})$. В расчетах значений E_{ads} и E_{react} учитывалось, что молекула СО может быть ориентирована к оксиду атомом углерода или атомом кислорода (ориентация, R), а также быть расположена над атомом никеля или атомом кислорода (сайт, S):

$$E_{\text{ads}}(\text{S}, \text{R}) = E(\text{NiO} + \text{CO}_{\text{ads}}) - E(\text{NiO} + \text{CO}_{\text{dist}}),$$

$$E_{\text{react}}(\text{S}, \text{R}) = E(\text{NiO} + \text{CO}_{\text{ads}}) - E(\text{NiO}_{\text{delO}} + \text{CO}_{2\text{dist}}).$$

В табл. 1 приведены данные по рассчитанным энергиям адсорбции E_{ads} и реакции E_{react} окисления молекулы СО на поверхности оксида никеля NiO на различных сайтах S(Ni), S(O) и с различной ориентацией R(C), R(O). Как можно увидеть из данных таблицы наибольшее влияние на зна-

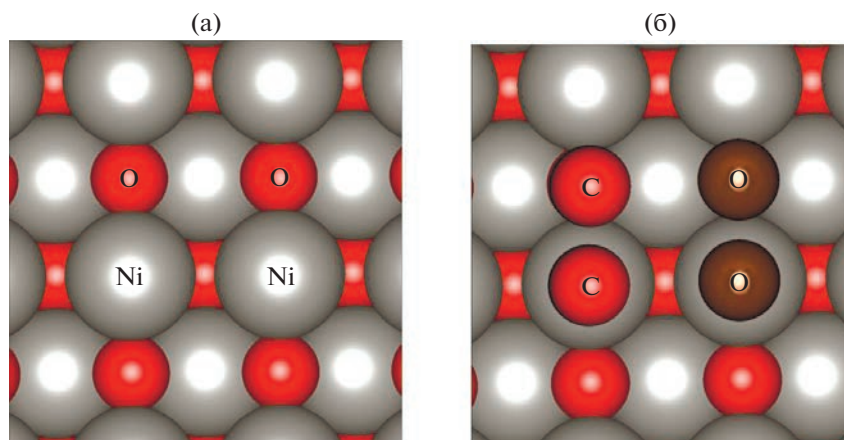


Рис. 6. (а) Сайты адсорбции CO на поверхности NiO, над атомом никеля S(Ni), над атомом кислорода S(O), (б) ориентации молекулы CO на поверхности NiO, атомом углерода к поверхности оксида, атом кислорода сверху R(C), атомом кислорода к поверхности оксида, атом углерода сверху R(O).

чения E_{ads} и E_{react} оказывает ориентация молекулы CO. В то же время значения E_{ads} и E_{react} для сайтов Ni и O действительно различаются всего на 0.05 эВ. При ориентации молекулы R(C), E_{ads} и E_{react} существенно больше E_{ads} и E_{react} с ориентацией R(O). Таким образом оба сайта S(Ni), S(O) с ориентацией R(C) демонстрируют слабую реакционную способность, поскольку молекула CO слишком сильно связывается с поверхностью и для окисления и последующей десорбции как CO₂ ей нужно преодолеть большой барьер. Ориентация R(O) для обоих сайтов S(Ni), S(O) приводит к более перспективной в смысле химической активности термодинамике реакции восстановления оксида/окисления CO.

Исследование взаимодействия CO с золотыми и никелевыми наночастицами показало, что:

- при потенциале образца –5 В состояние наночастиц не изменяется, т.е. наночастицы никеля сохраняют слой поверхностного оксида, а электронное строение наночастиц золота соответствует металлическому; на наночастицах обоих типов наблюдается адсорбция CO;

- при потенциале образца +5 В происходит восстановление окисленных наночастиц никеля, состояние наночастиц золота остается неизменным.

Таблица 1. Величины энергии адсорбции, E_{ads} , энергии реакции, E_{react} , для различных положений, S, и ориентации, R, молекулы CO над поверхностью NiO

S	R	E_{ads} , эВ	E_{react} , эВ
Ni	C	–4.18	–4.13
	O	–2.4	–2.35
O	C	–4.96	–4.91
	O	–2.14	–2.09

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для наносистемы из золотых и никелевых наночастиц, нанесенных на поверхность графита, продемонстрировано, что электрический потенциал может оказывать значительное воздействие на скорость и результаты адсорбции H₂ и CO. Установлено, что окисленные наночастицы никеля, входящие в скопления золотых и никелевых наночастиц, восстанавливаются молекулярным водородом при $T = 300$ К и потенциалах образца $\phi_1 = -5$ В и $\phi_2 = +5$ В. В то же время адсорбция водорода на золотых наночастицах возможна только при потенциале образца $\phi_1 = -5$ В. Взаимодействие частиц из золото-никелевого наноструктурированного покрытия с монооксидом углерода протекает иначе. Адсорбция CO на поверхности наночастиц обоих типов возможна как при потенциале образца $\phi_1 = -5$ В, так и при потенциале образца $\phi_2 = +5$ В. Однако восстановление окисленного никеля протекает только при потенциале образца $\phi_2 = +5$ В. При этом состояние золотых наночастиц остается неизменным. Электрическое поле управляет ориентацией молекул CO, ускоряя или замедляя восстановление окисленного никеля. Наиболее прочная связь между окисленной наночастицей никеля и молекулой CO возникает в том случае, когда последняя ориентирована к поверхности атомом углерода, что приводит к “отравлению” адсорбционных центров. В то же время за взаимодействие H₂ с наночастицами ответственен другой механизм, связанный с изменением взаимного расположения молекулярных орбиталей H₂ и уровня Ферми наночастиц, что изменяет вероятность заселения антисвязывающих молекулярных орбиталей водорода, которое приводит к диссоциации H₂.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств государственного задания ФИЦ ХФ РАН (номер государственной регистрации темы 122040500058-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roldan Cuenya B. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. № 12. P. 3127.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
2. Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. Chemical modification of impregnated SnO_2 – In_2O_3 nanocomposites due to interaction of sensor components // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 883. P. 160817.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160817>
3. Wang X., Tang F., Qi X., Lin Z., Battocchi D., Chen X. Enhanced protective coatings based on nanoparticle fullerene C60 for oil & gas pipeline corrosion mitigation // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 10. P. 1476.
<https://doi.org/10.3390/nano9101476>
4. Chopani S.M.H., Asadi S., Heravi M.M. Application of bimetallic and trimetallic nanoparticles supported on graphene as novel heterogeneous catalysts in the reduction of nitroarenes, homo-coupling, Suzuki-Miyaura and Sonogashira reactions // *Current Organic Chemistry*. 2020. V. 24. № 19. P. 2216.
<https://doi.org/10.2174/1385272824999200914111559>
5. Keane M.A., Gomez-Quero S., Cardenas-Lizana F., Shen W. Alumina-supported Ni–Au: surface synergistic effects in catalytic hydrodechlorination // *ChemCatChem*. 2009. V. 1. № 2. P. 270.
<https://doi.org/10.1002/cctc.200900070>
6. Yuan G., Louis C., Delannoy L., Keane M.A. Silica- and titania-supported Ni–Au: application in catalytic hydrodechlorination // *J. Catal.* 2007. V. 247. № 2. P. 256.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.008>
7. Wu Z., Zhao Z., Zhang M. Synthesis by replacement reaction and application of TiO_2 -supported Au–Ni bimetallic catalyst // *ChemCatChem*. 2010. V. 2. № 12. P. 1606.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201000165>
8. Cardenas-Lizana F., Gomez-Quero S., Jacobs G., Ji Y., Davis B.H., Kiwi-Minsker L., Keane M.A. Alumina supported Au–Ni: surface synergism in the gas phase hydrogenation of nitro-compounds // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 20. P. 11166.
<https://doi.org/10.1021/jp3025528>
9. Cardenas-Lizana F., Keane M.A. Gas phase selective hydrogenation over oxide supported Ni–Au // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 42. P. 28088.
<https://doi.org/10.1039/c5cp00282f>
10. Wei H., Wei X., Yang X., Yin G., Wang A., Liu X., Huang Y., Zhang T. Supported Au–Ni nano-alloy catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroarenes // *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. V. 36. № 2. P. 160.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60254-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60254-0)
11. Nikolaev S.A., Smirnov V.V. Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // *Catal. Today*. 2009. V. 147. P. S336.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.032>
12. Aguilar-Tapia A., Delannoy L., Louis C., Han C.W., Ortolan V., Zanella R. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over bimetallic Au–Ni/ TiO_2 catalysts prepared by deposition-precipitation with urea // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 515.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.025>
13. Chai M., Liu X., Li L., Pei G., Ren Y., Su Y., Cheng H., Wang A., Zhang T. SiO_2 -supported Au–Ni bimetallic catalyst for the selective hydrogenation of acetylene // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38. № 8. P. 1338.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62869-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62869-9)
14. Ruppert A.M., Jedrzejczyk M., Potrzebowska N., Kazmierczak K., Brzezinska M., Sneka-Platek O., Sautet P., Keller N., Michel C., Grams J. Supported gold–nickel nano-alloy as a highly efficient catalyst in levulinic acid hydrogenation with formic acid as an internal hydrogen source // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 17. P. 4318.
<https://doi.org/10.1039/C8CY00462E>
15. Wang F., Zhang J.-C., Li W.-Z., Chen B.-H. Coke-resistant Au–Ni/ MgAl_2O_4 catalyst for direct methanation of syngas // *J. Energy Chem.* 2019. V. 39. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.028>
16. Chin Y.-H., King D.L., Roh H.-S., Wang Y., Heald S.M. Structure and reactivity investigations on supported bimetallic Au–Ni catalysts used for hydrocarbon steam reforming // *J. Catal.* 2006. V. 244. Iss. 2. P. 153.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.016>
17. Molenbroek A.M., Nørskov J.K., Clausen B.S. Structure and Reactivity of Ni–Au Nanoparticle Catalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 23. P. 5450.
<https://doi.org/10.1021/jp0043975>
18. Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kulak A.I., Nikolaev S.A., Shub B.R. Adsorption and interaction of hydrogen and oxygen on the surface of separate crystalline gold nanoparticles // *Kinetics and Catalysis*. 2015. V. 56. № 4. P. 532.
<https://doi.org/10.1134/S0023158415040084>
19. Grishin M.V., Gatin A.K., Sarvadii S.Y., Shub B.R. Study of adsorption and interaction of H_2 , O_2 , and CO on the surface of single gold nanoparticles and nickel by scanning tunneling microscopy // *Nanotechnologies in Russia*. 2017. V. 12. № 11–12. P. 589.
<https://doi.org/10.1134/S1995078017060040>
20. Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Y., Shub B.R. Interaction of gaseous reagents on gold and nickel nanoparticles // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2018. V. 12. № 2. P. 317.
<https://doi.org/10.1134/S1990793118020069>
21. Aragonès A.C., Haworth N.L., Darwish N., Ciampi S., Bloomfield N.J., Wallace G.G., Diez-Perez I., Cooté M.L. Electrostatic catalysis of a Diels–Alder reaction // *Nature*. 2016. V. 531. P. 88.
<https://doi.org/10.1038/nature16989>
22. Martín L., Molins E., Vallribera A. Tuning and enhancement of the Mizoroki–Heck reaction using polarized Pd nanocomposite carbon aerogels // *New*

- J. Chem. 2016. V. 40. Iss. 12. P. 10208.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ02279K>
23. *Sarvadiy S.Y., Gatin A.K., Grishin M.V., Kharitonov V.A., Kolchenko N.N., Dokhlikova N.V., Shub B.R.* Electric field—prevented adsorption of hydrogen on supported gold nanoparticles // *Gold Bulletin*. 2019. V. 52. № 2. P. 61.
<https://doi.org/10.1007/s13404-019-00253-1>
 24. *Sarvadii S.Y., Gatin A.K., Kharitonov V.A., Dokhlikova N.V., Ozerin S.A., Grishin M.V., Shub B.R.* Effect of CO molecule orientation on the reduction of Cu-based nanoparticles // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 2. 279.
<https://doi.org/10.3390/nano11020279>
 25. *Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E.* Tunneling through a controllable vacuum gap // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 40. № 2. P. 178.
<https://doi.org/10.1063/1.92999>
 26. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004.
 27. *Hamers R.J., Wang Y.J.* Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces // *Chemical Reviews*. 1996. V. 96. № 4. P. 1261.
<https://doi.org/10.1021/cr950213k>
 28. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* Surface electronic structure of Si (111)—(7 × 7) resolved in real space // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. № 8. P. 1972.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972>
 29. *Schintke S., Messleri S., Pivetta M., Patthey F., Libioulle L., Stengel M., De Vita A., Schneider W.-D.* Insulator at the ultrathin limit: MgO on Ag(001) // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 87. № 27. P. 276801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.276801>
 30. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* Scanning tunneling spectroscopy of vibrational transitions // *Appl. Phys. A*. 1998. V. 66. P. S125.
<https://doi.org/10.1007/s003390051114>
 31. *Irwin M.D., Buchholz D.B., Hains A.W., Chang R.P.H., Marks T.J.* p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2008. V. 105. № 8. P. 2783.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0711990105>
 32. *Divi S., Chatterjee A.* Generalized nano-thermodynamic model for capturing size-dependent surface segregation in multi-metal alloy nanoparticles // *RSC Advances*. 2018. V. 8. P. 10409.
<https://doi.org/10.1039/C8RA00945G>
 33. *Dey S., Mehta N.S.* Oxidation of carbon monoxide over various nickel oxide catalysts in different conditions: a review // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2020. V. 1. 100008.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100008>
 34. *Grishin M.V., Gatin A.K., Kharitonov V.A., Ozerin S.A., Sarvadii S.Yu., Shub B.R.* Interaction of gases with single clusters of gold and copper-based nanoparticles in the presence of electric fields // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2022. V. 16. № 2. P. 211.
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
 35. *Veseky S.M., Xu X., Goodman D.W.* Infrared study of CO on NiO(100) // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1994. V. 12. № 4. P. 2114.
<https://doi.org/10.1116/1.579146>
 36. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio Jr. R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys. Condens. Matter*. 2009. V. 21. P. 395502.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
 37. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
 38. *Perdew J., Ruzsinsky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. № 13. P. 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
 39. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. № 11. P. 7892.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРЕНОЛА И БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 2023 г. Н. А. Исаков¹, Б. А. Носков¹, *

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный университет”, Институт химии, Университетская набережная, д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: b.noskov@spbu.ru

Поступила в редакцию 19.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

Свойства пленки смеси фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$ и бычьего сывороточного альбумина на водной поверхности зависят от способа формирования этой пленки. При адсорбции компонентов из раствора смеси свойства пленки определяются в основном более поверхностно-активным белком. В то же время изотермы сжатия пленок заметно отклоняются от результатов для пленок чистого белка. При адсорбции одного из компонентов на поверхности, содержащей пленку второго компонента, иногда наблюдался синергетический эффект, когда поверхностное давление и модуль динамической поверхностной упругости заметно превышали значения для растворов индивидуальных компонентов, что вызвано сильными взаимодействиями между компонентами и образованием комплексов фуллеренола и белка в поверхностном слое.

DOI: 10.31857/S0023291222600572, EDN: KEPZVZ

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства фуллеренов привлекают к ним широкое внимание с момента их открытия в 1984 году. В частности, для медицины представляет интерес их способность снижать оксидативный стресс в клетках, противовирусная и антибактериальная активность, возможность использования для направленной доставки лекарств [1–3]. Однако применение фуллеренов во многом затруднено их низкой растворимостью в воде, что вызывает интерес к более гидрофильным производным фуллеренов. Среди водорастворимых производных наиболее исследованными оказываются фуллеренолы, обладающие относительно низкой токсичностью, что делает их особенно привлекательными для применения в медицинских целях [4].

Биологическая активность фуллеренолов во многом определяется их взаимодействием с биомакромолекулами, в частности, с белками. Образование короны белка вокруг агрегатов фуллеренолов в водной системе может приводить к изменению третичной структуры белка. Одно из преимуществ фуллеренола по сравнению с другими углеродными наночастицами заключается в возможности регулирования их взаимодействия с белками посредством варьирования в широких пределах числа гидроксильных групп в молекуле.

Молекула бычьего сывороточного альбумина (БСА), состоящая из трех гомологичных доменов, близка по своей структуре к молекулам человеческого сывороточного альбумина — основного белка плазмы крови. Изоэлектрическая точка БСА равна 4.9. Поэтому при нейтральном pH белок несет небольшой отрицательный заряд. Как и многие другие белки, БСА обладает заметной поверхностной активностью, образуя на водной поверхности адсорбционные слои с относительно высокой дилатационной упругостью, достигающей 80 мН/м. Отметим, что в процессе адсорбции на водной поверхности белки могут изменять свою третичную структуру [5], что, в свою очередь, может менять характер взаимодействия с наночастицами в поверхностном слое по сравнению со взаимодействиями в объеме раствора.

О взаимодействии белков с фуллеренами и их производными в объемной части водных растворов имеется значительный объем информации, полученной как с помощью физических [6–10], так и компьютерных экспериментов [6, 11–13]. Взаимодействие фуллерена с белками сильно зависит от размера агрегатов фуллерена в растворе. Наиболее эффективным оказывается связывание фуллерена с БСА при диаметре агрегатов около 100 нм [8, 9]. Основной вклад во взаимодействие

белков с фуллеренами и их производными вносят силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи. Для производных фуллеренов, в особенности фуллеренолов, взаимодействие с белками усиливается за счет π – π -взаимодействий, оказывающихся наиболее эффективными из-за малого размера образованных агрегатов фуллеренолов [14]. Важно отметить, что информация о взаимодействии углеродных наночастиц и белков у межфазных границ оказывается крайне ограниченной, несмотря на ее важность для объяснения взаимодействия наночастиц с белками на клеточных мембранах.

Методы дилатационной поверхностной реологии обладают высокой чувствительностью к конформации белка в поверхностном слое [5, 15–17]. В данной работе эти методы, а также эллипсометрия, атомно-силовая микроскопия, измерения изотерм сжатия используются для оценки микроскопической морфологии, взаимодействия между компонентами и свойств смешанных слоев фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$ и БСА на водной поверхности, полученных тремя различными способами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходных растворов фуллеренола $C_{60}(OH)_{20}$ (научно-исследовательский центр “Курчатовский Институт”, Россия) и БСА (Sigma Aldrich, Германия) использовался фосфатный буфер (pH 7.00, ионная сила $I = 0.020$ М). Для приготовления буферного раствора смешивались растворы NaH_2PO_4 (Sigma Aldrich, Германия) и Na_2HPO_4 (Sigma Aldrich, Германия). При этом использовалась трижды дистиллированная вода, причем вторая и третья перегонки осуществлялись на установке, полностью сделанной из стекла.

Для формирования смешанных пленок фуллерена и БСА в данной работе применяли три различных метода. Первый метод заключался в совместной адсорбции обоих компонентов из смешанных растворов. Для этого в ванны Лэнгмюра объемом 100 или 330 мл заливали смесь исходных растворов БСА и фуллеренола, а также буферного раствора до достижения заданных концентраций фуллеренола и БСА. Спустя 10 мин поверхность раствора очищалась с помощью пипетки Пастера и водоструйного насоса.

Второй способ заключался в предварительном формировании пленки фуллеренола на водной поверхности в результате адсорбции фуллеренола из концентрированного раствора в течение около 12 ч. На следующий день проводилась замена раствора фуллеренола на буферный раствор при сохранении адсорбционной пленки фуллеренола. Затем в субфазу вводился с помощью дозатора заданный объем исходного раствора БСА до достижения требуемой концентрации БСА. В ходе по-

следующего проникновения БСА в пленку фуллеренола формировалась смешанная пленка.

Третий способ формирования смешанной пленки заключался в проникновении фуллеренола в нанесенную пленку БСА на водной поверхности. Для этого на поверхность буферного раствора в ванне Лэнгмюра с помощью стеклянной наклонной плоскости и дозатора наносился заданный объем исходного раствора БСА. Далее наклонная плоскость извлекалась из раствора, а в субфазу вводился концентрированный раствор фуллеренола. В процессе последующей адсорбции фуллеренола формировалась смешанная пленка.

Определение дилатационной поверхностной упругости проводилось на приборе ISR (KSV NIMA, Финляндия) методом осциллирующего барьера. В этом случае колебания площади поверхности раствора в ванне Лэнгмюра создавались в результате периодического движения двух фторопластовых барьеров вдоль краев ванны Лэнгмюра. Возникающие колебания поверхностного давления измерялись методом пластинки Вильгельми. Комплексная динамическая дилатационная поверхностная упругость $E(\omega)$ может быть определена следующим соотношением:

$$E = E_r + iE_i = |E|e^{-i\delta} = -\frac{\Delta P}{\Delta A},$$

где ω — круговая частота, E_r и E_i — действительная и мнимая части динамической дилатационной поверхностной упругости, $|E|$ — модуль дилатационной динамической поверхностной упругости, δ — сдвиг между фазами колебаний площади поверхности и поверхностного давления, A — площадь поверхности раствора, ΔP и ΔA — амплитуды колебаний поверхностного давления и площади поверхности, соответственно.

В данной работе амплитуда колебаний площади поверхности составляла 2%, что соответствует линейному отклику системы на колебания. Частота колебаний площади поверхности составляла 0.030 Гц, т. е. лежала в области работоспособности используемого прибора (<0.1 Гц).

Размеры агрегатов фуллеренола в водных растворах оценивались методом динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer ZS Nano (Malvern Instruments, Великобритания) при угле рассеяния 173° .

Эллипсометрические измерения проводились с помощью прибора Multiskop (Optrel GBR, Германия) с длиной волны лазера 632.8 нм при угле падения 49° , близком к углу Брюстера. Разность эллипсометрических углов для раствора одного поверхностно-активного вещества Δ и растворителя Δ_0 пропорциональна величине адсорбции растворенного компонента [18].

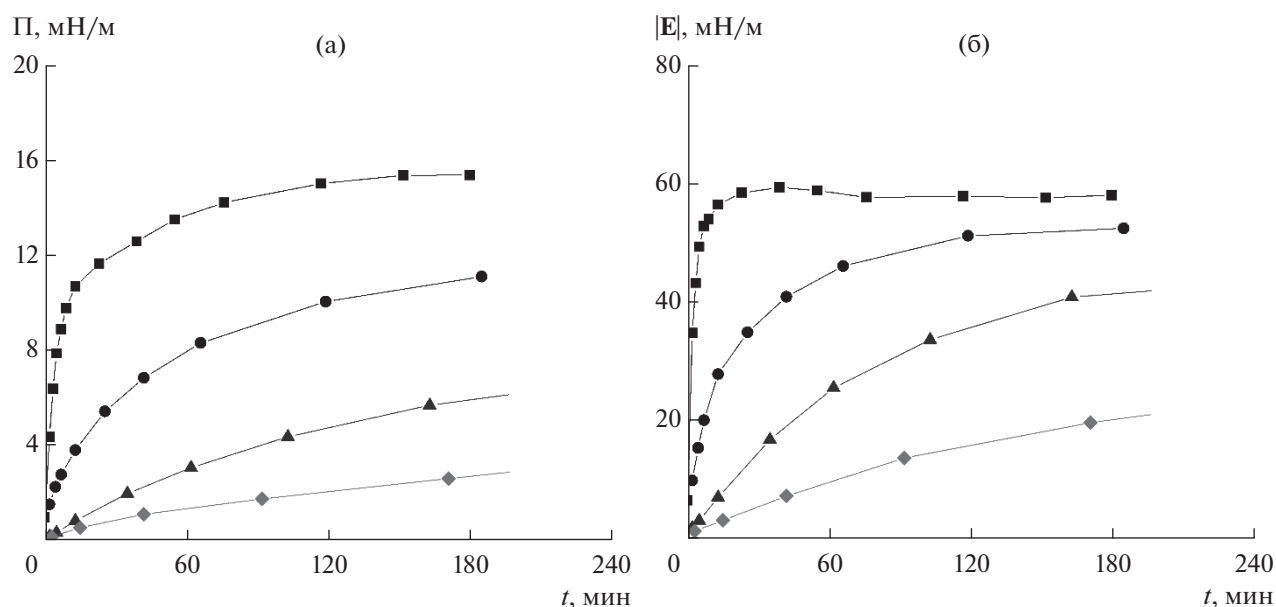


Рис. 1. Кинетические зависимости поверхностного давления (а) и модуля дилатационной динамической поверхностной упругости (б) растворов чистого БСА (квадраты) и смешанных растворов $C_{60}(OH)_{20}$ и БСА при отношениях молярных концентраций 10 : 1 (круги), 100 : 1 (треугольники) и 500 : 1 (ромбы). Концентрация БСА в растворе составляла 8×10^{-7} М.

Морфология слоев индивидуальных компонентов и их смесей определялась с помощью атомно-силового микроскопа (NT-MDT, Россия). Для этого пленка с водной поверхности переносилась на поверхность свежерасколотой пластинки слюды методом Лэнгмюра–Шеффера. Далее пластинки высушивались в эксикаторе при температуре 18°C в течение двух дней. Все измерения проводились в полуконтактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбционные пленки смешанных растворов фуллеренола и БСА

Согласно данным метода ДРС в растворе образовывались агрегаты фуллеренола с диаметром в диапазоне от 4 до 12 нм, при этом средний диаметр был близок к 8 нм, что согласуется с литературными данными [19].

На кинетических зависимостях поверхностного давления (рис. 1а) и дилатационной динамической поверхностной упругости (рис. 1б) растворов смеси БСА и фуллеренола наблюдалось замедление изменения поверхностных свойств по сравнению с результатами для раствора чистого белка. Этот эффект усиливался при увеличении отношения концентрации фуллеренола к концентрации БСА. Можно предположить, что взаимодействие фуллеренола и БСА в объеме раствора приводит к формированию относительно устойчивых комплексов $C_{60}(OH)_{20}/\text{БСА}$, что понижает

концентрацию свободных молекул белка и, как следствие, скорость их диффузии к поверхности, а с другой стороны скорость адсорбции агрегатов фуллеренола к поверхности также оказывается медленной из-за их относительно большого размера.

Для получения дополнительной информации на основе кинетических зависимостей на рис. 1 были построены зависимости модуля поверхностной упругости от поверхностного давления (рис. 2). Отклонение этих зависимостей от результатов для раствора чистого БСА не превышало примерно 10%. Это означает, что поверхностные свойства смешанных растворов определяются в основном адсорбцией белка.

Эллипсометрические данные также согласуются с предположением о преобладании БСА в адсорбционном слое смешанного раствора $C_{60}(OH)_{20}/\text{БСА}$. Близость кинетических зависимостей $\Delta - \Delta_0$ для смешанных растворов и для раствора чистого БСА (рис. 3) указывает на близкий состав адсорбционных слоев этих растворов. На начальном этапе адсорбции в течение примерно 90 мин после образования новой поверхности для смешанных растворов характерен более медленный рост угла Δ по сравнению с результатами для раствора БСА, что связано, по-видимому, с замедлением скорости диффузии к поверхности раствора. Относительно небольшие различия кинетических зависимостей для смешанных растворов и раствора БСА (рис. 3) по сравнению с соответствующими различиями на рис. 1, по-видимо-

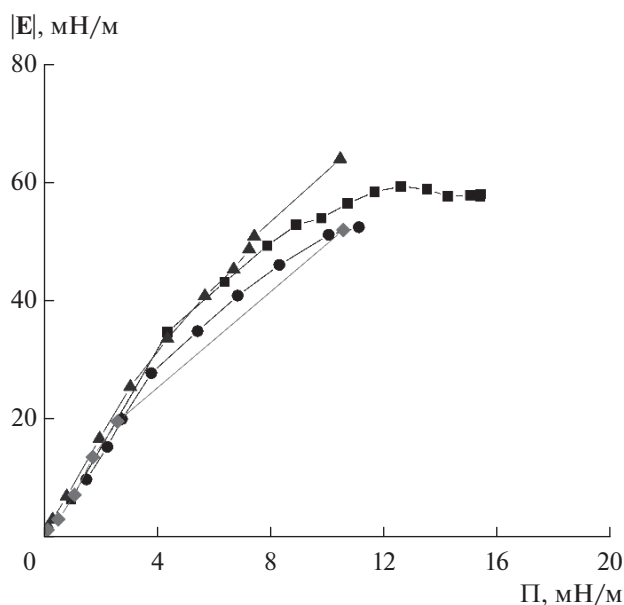


Рис. 2. Зависимости модуля дилатационной динамической поверхностной упругости от поверхностного давления растворов чистого БСА (квадраты) и смешанных растворов $C_{60}(OH)_{20}$ и БСА при отношениях молярных концентраций 10 : 1 (круги), 100 : 1 (треугольники) и 500 : 1 (ромбы). Все данные соответствуют возрасту поверхности 5 ч.

му, связаны с более высокой чувствительностью поверхностного давления и модуля поверхностной упругости к поверхностной концентрации при приближении к равновесию.

Представленные выше результаты указывают только на адсорбцию БСА из смешанного раствора, но не позволяют оценить адсорбцию фуллеренола. Присутствие фуллеренола в адсорбционной пленке проявляется только при ее сжатии. Скорость сжатия составляла $7.5 \text{ см}^2/\text{мин}$ при начальной площади поверхности раствора 517.5 см^2 (рис. 4). На начальном этапе сжатия поверхностное давление немного увеличивается и остается близким к поверхностному давлению слоя чистого БСА. При дальнейшем сжатии более чем на 40% отклонения от результатов для слоя БСА становятся более заметными. Быстрый рост поверхностного давления начинается для смешанных слоев раньше, чем для пленки БСА, и скорость роста увеличивается при увеличении молярного отношения $C_{60}(OH)_{20}/\text{БСА}$. Это, по-видимому, связано с усилением взаимодействия между агрегатами фуллеренола в поверхностном слое из-за повышения их локальной концентрации. Возникновение локального максимума при сильном сжатии до поверхностного давления около 50 мН/м может свидетельствовать о начале разрушения пленки (коллапс) в результате образования трехмерных агрегатов в почти двумерной поверхностной

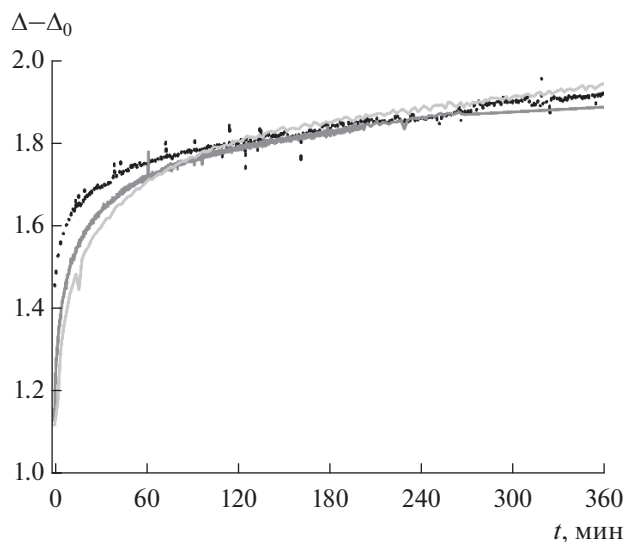


Рис. 3. Кинетические зависимости $\Delta - \Delta_0$ растворов чистого БСА (точки) и смешанных растворов $C_{60}(OH)_{20}$ и БСА при отношениях молярных концентраций 10 : 1 (сплошная серая линия), 500 : 1 (сплошная светло-серая линия).

пленке. Другое возможное объяснение может состоять в резком увеличении скорости процессов механической релаксации в пленке. Однако прямые измерения скорости этого процесса после остановки сжатия пленки не подтверждают эту гипотезу. Для пленки чистого БСА, несмотря на достижение поверхностного давления 50 мН/м , экстремума поверхностного давления не наблю-

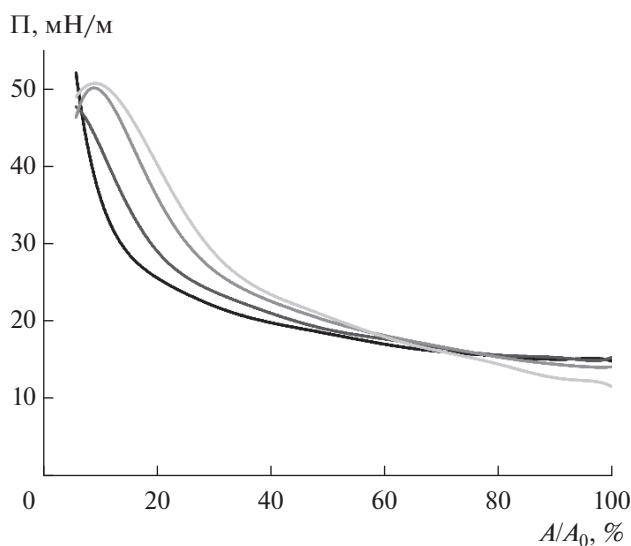


Рис. 4. Изотермы сжатия адсорбционных пленок растворов БСА (черная линия) и смешанных растворов $C_{60}(OH)_{20}$ и БСА при отношениях молярных концентраций 10 : 1 (темно-серая линия), 100 : 1 (серая линия) и 500 : 1 (светло-серая линия).

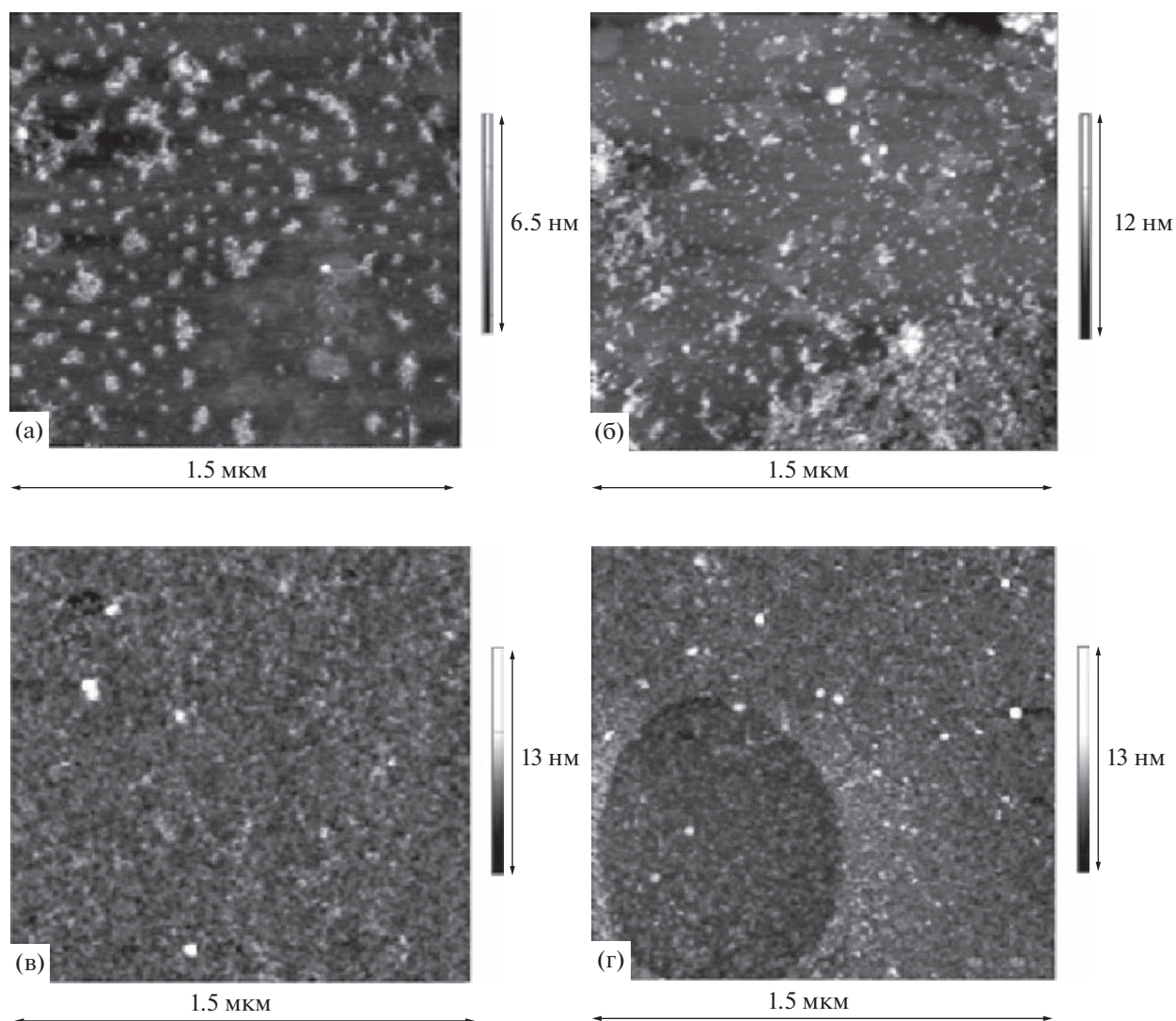


Рис. 5. АСМ изображения адсорбционных пленок $C_{60}(OH)_{20}$ и БСА при молярном отношении 100 : 1 через 20 ч после образования новой поверхности до сжатия (а, б) и после сжатия в 17.25 раз (в, г).

дается. В этом случае по мере сжатия поверхностной пленки, по-видимому, происходит непрерывный процесс перехода молекул белка из монослоя в подслои с образованием би- и трислоев. Результаты АСМ показывают, что после сжатия смешанная пленка становится более однородной, по-видимому, из-за ее уплотнения и постепенного уменьшения промежутков между агрегатами (рис. 5).

Проникновение БСА в адсорбционную пленку фуллеренола

Для получения смешанной пленки с повышенной поверхностной концентрацией фуллеренола применялся второй подход, заключающийся в адсорбции БСА из раствора с пленкой фуллеренола на его поверхности. На первой стадии

происходила адсорбция фуллеренола из его раствора. Затем раствор фуллеренола в кювете заменялся на фосфатный буфер и в него впрыскивался концентрированный раствор БСА. Последующая адсорбция белка вызвала быстрый рост поверхностного давления и модуля поверхностной упругости. При приближении к равновесию эти величины заметно превышали соответствующие значения для раствора чистого БСА (рис. 6). Увеличение поверхностной упругости связано, в первую очередь, с высокой поверхностной концентрацией фуллеренола, для адсорбционных слоев которого характерны высокие значения модуля поверхностной упругости [20]. Ускорение роста поверхностного давления и увеличение этой величины на 2–4 мН/м по сравнению со значениями для раствора чистого БСА может указывать на изменения конформации молекул БСА при адсорб-

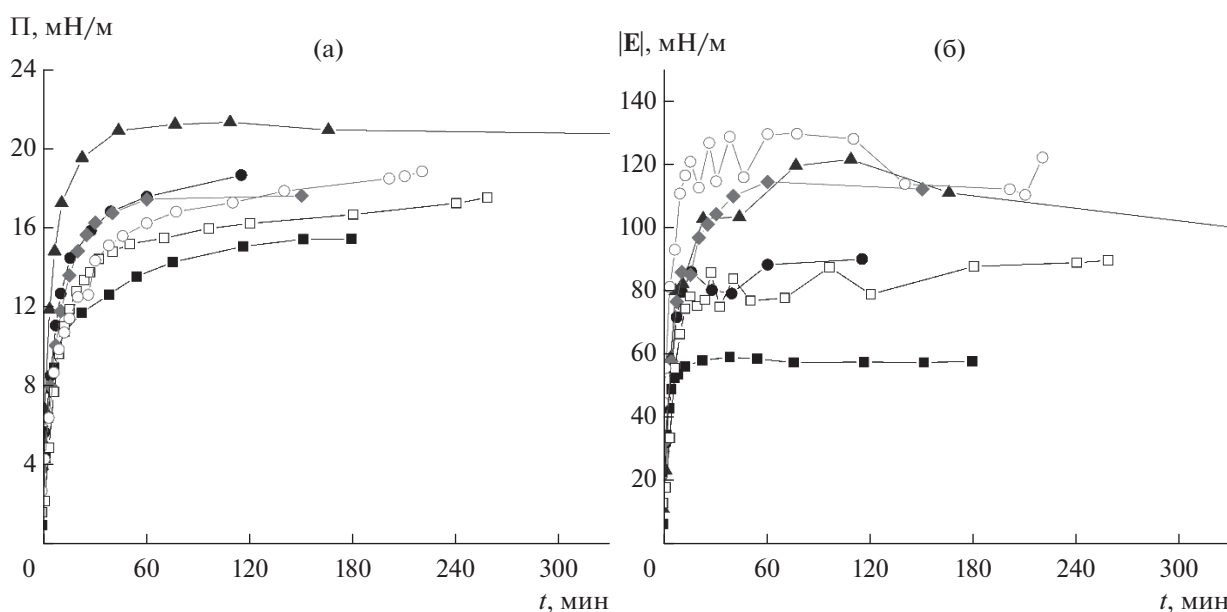


Рис. 6. Кинетические зависимости поверхностного давления (а) и модуля дилатационной поверхностной упругости (б) для смешанных пленок фуллеренола и БСА, полученных в результате проникновения БСА из раствора с концентрацией 7.8×10^{-7} М в пленку фуллеренола. Пленки фуллеренола формировались в результате адсорбции из его растворов с концентрациями 3.9×10^{-3} М (сплошные круги, треугольники и ромбы) и 2.3×10^{-3} М (пустые квадраты и круги). Сплошные квадраты соответствуют адсорбции из раствора БСА без пленки фуллеренола.

ции. В этом случае возможно увеличение концентрации гидрофобных групп в ближней области поверхностного слоя, и, следовательно, увеличение поверхностного давления.

Многочисленные измерения поверхностного натяжения и поверхностной упругости при одинаковых концентрациях БСА и фуллеренола приводят к заметным расхождениям результатов, превышающим стандартную погрешность измерения этих величин (рис. 6). Это связано с заметными и плохо воспроизводимыми изменениями морфологии адсорбционной пленки фуллеренола в процессе смены субфазы. В этом случае относительно плотная пленка, в основном состоящая из поверхностных агрегатов фуллеренола с диаметром менее 50 нм, частично растворяется. Данные АСМ показывают, что на поверхности возникают более крупные «острова», несоединенные между собой (рис. 7). При этом модуль динамической поверхностной упругости уменьшается в 4–5 раз. Свойства образующейся затем адсорбционной пленки БСА в значительной степени определяются недостаточно воспроизводимой структурой исходной пленки фуллеренола, и также оказываются плохо воспроизводимыми. На неоднородность смешанной пленки БСА/фуллеренол также указывают флуктуации динамической поверхностной упругости в процессе адсорбции белка (рис. 6).

Проникновение фуллеренола в нанесенную пленку БСА

В ходе адсорбции фуллеренола на нанесенной пленке БСА при различных поверхностных концентрациях происходит увеличение поверхностного давления от 3.5 и 8.5 до примерно 9.5 мН/м, а модуль поверхностной упругости при этом меняется от 25 и 50 мН/м до 80 мН/м, т.е. становится примерно в 1.5 раз больше значений, характерных для пленки чистого БСА (рис. 8). Увеличение поверхностного давления по сравнению со значениями для раствора фуллеренола при тех же концентрациях указывает на взаимодействие между фуллеренолом и БСА. На образование комплексов БСА/фуллеренол указывает также сильный рост динамической поверхностной упругости, по-видимому, связанный с изменением конформации БСА при взаимодействии с фуллеренолом. По-видимому, на начальном этапе адсорбция фуллеренола приводит только к уплотнению пленки БСА. При этом поверхностные свойства, по-прежнему, определяются молекулами белка, и зависимость поверхностной упругости от поверхностного давления (рис. 9) не отличается от соответствующей зависимости для раствора белка. Затем происходит резкий рост поверхностной упругости при относительно небольших изменениях поверхностного давления. Это может указывать на повышение локальной концентрации фулле-

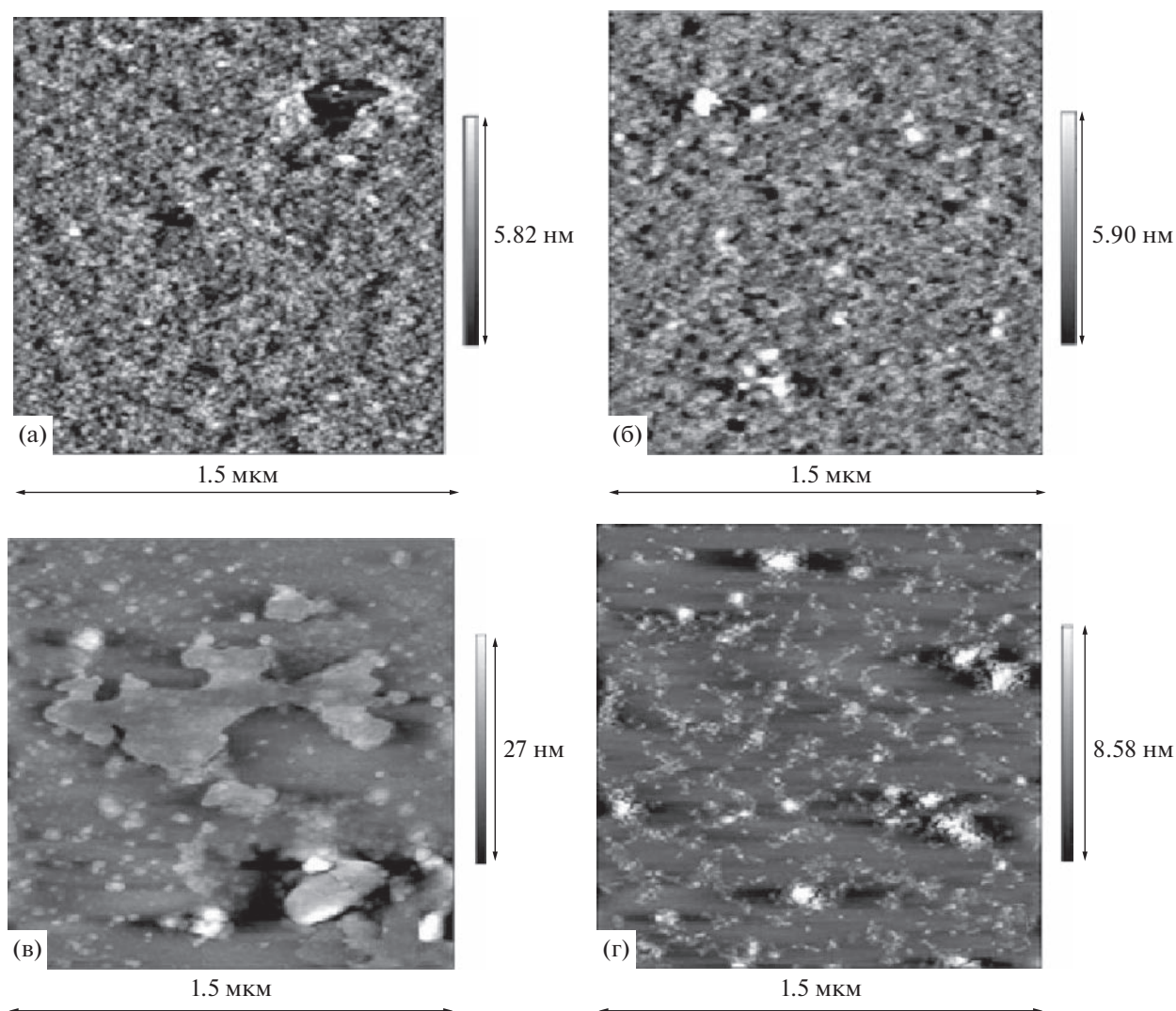


Рис. 7. АСМ изображения смешанных адсорбционных пленок фуллеренола до (а, б) и после (в, г) замены подложки. Исходная концентрация фуллеренола равна 4.0×10^{-3} М.

ренола, прежде всего, в дальней области поверхностного слоя. В ближней области поверхностного слоя преобладают молекулы БСА, определяющие значение поверхностного натяжения.

На изотермах сжатия смешанных пленок, полученных в результате проникновения фуллеренола из раствора в нанесенную пленку БСА возникает точка перегиба, соответствующая области уменьшения наклона изотермы, область “квазиплато” (рис. 10). Форма представленных кривых отличается от соответствующих результатов для поверхностных пленок, полученных в результате совместной адсорбции фуллеренола и БСА, где точка перегиба отсутствует и наблюдается локальный максимум поверхностного давления (рис. 4). Микроскопическая морфология пленок после сжатия также различна (рис. 5 и 11). На рис. 11 видны склад-

ки, соответствующие образованию многослойных структур в пленке и не видимые для пленок, полученных в результате совместной адсорбции. Эти складки образуются при относительно высокой концентрации фуллеренола в поверхностном слое. Образование складок могло быть обусловлено особенностями переноса пленки на твердую подложку. Однако, воспроизводимость основных особенностей морфологии пленки (образование складок) указывает на то, что они не связаны с влиянием процесса переноса на твердую подложку. Можно предположить, что область квазиплато на изотерме соответствует началу образования складок, т.е. формированию новой поверхностной фазы. При дальнейшем сжатии участки новой фазы начинают взаимодействовать друг с другом, приводя к увеличению наклона кривой.

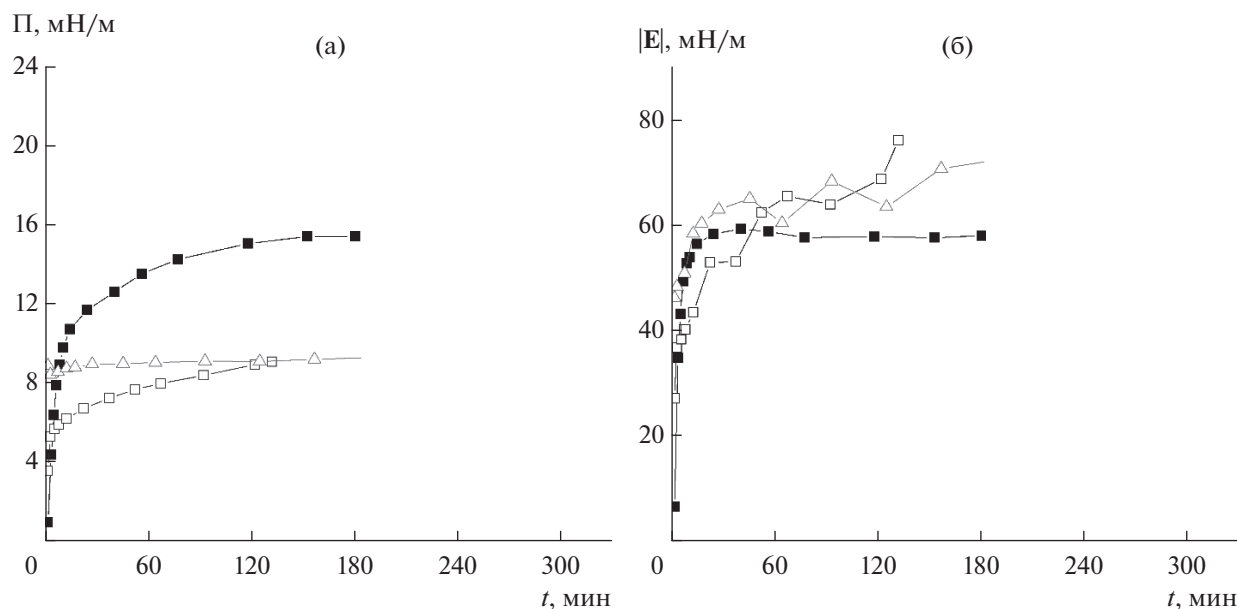


Рис. 8. Кинетические зависимости поверхностного давления (а) и модуля дилатационной поверхностной упругости (б) при проникновении фуллеренола из раствора с концентрацией 2.3×10^{-3} М в нанесенную пленку БСА (2.077×10^{-7} моль/м² – пустые треугольники; 3.530×10^{-8} моль/м² – пустые квадраты). Сплошные квадраты соответствуют адсорбционной пленке БСА (7.8×10^{-7} М) в отсутствие фуллеренола.

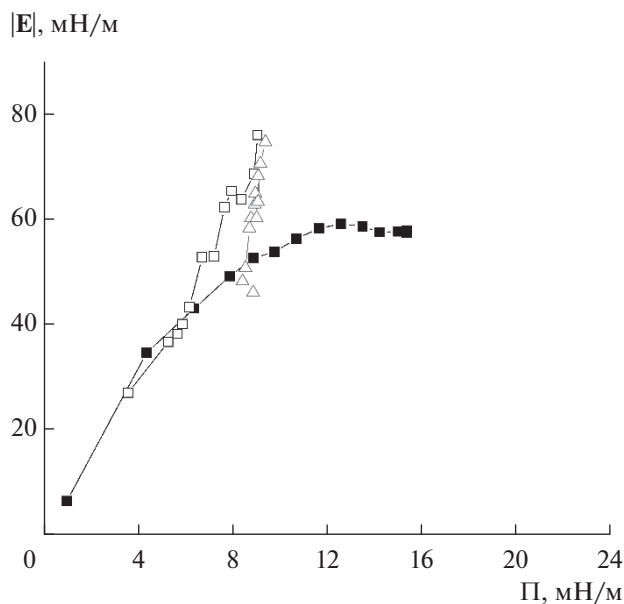


Рис. 9. Зависимости модуля дилатационной поверхностной упругости от поверхностного давления для смешанных пленок фуллеренола и БСА, полученных в результате проникновения фуллеренола из раствора с концентрацией 2.3×10^{-3} М в нанесенную пленку БСА (2.077×10^{-7} моль/м² – пустые треугольники; 3.530×10^{-8} моль/м² – пустые квадраты). Сплошные квадраты соответствуют адсорбционной пленке БСА (7.8×10^{-7} М) в отсутствие фуллеренола.

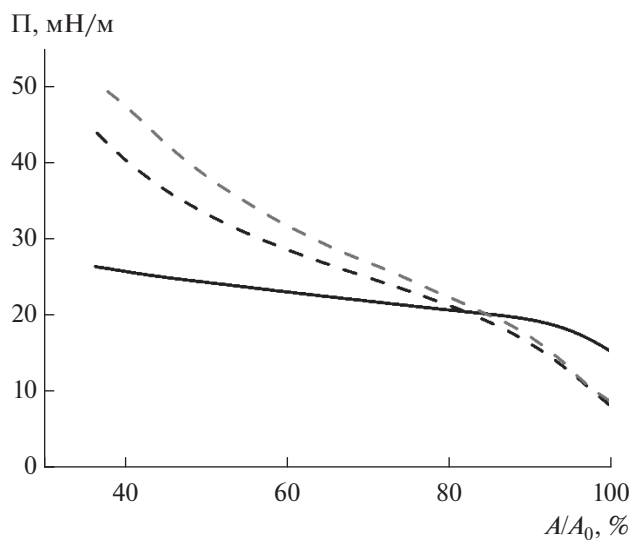


Рис. 10. Изотермы сжатия смешанных пленок фуллеренола и БСА, полученных в ходе проникновения фуллеренола из раствора с концентрацией 2.3×10^{-3} М в нанесенную пленку БСА (3.530×10^{-8} моль/м² – черная штриховая линия; 2.077×10^{-7} моль/м² – светло-серая штриховая линия). Черная линия соответствует сжатию адсорбционной пленки БСА (7.8×10^{-7} М) в отсутствие фуллеренола.

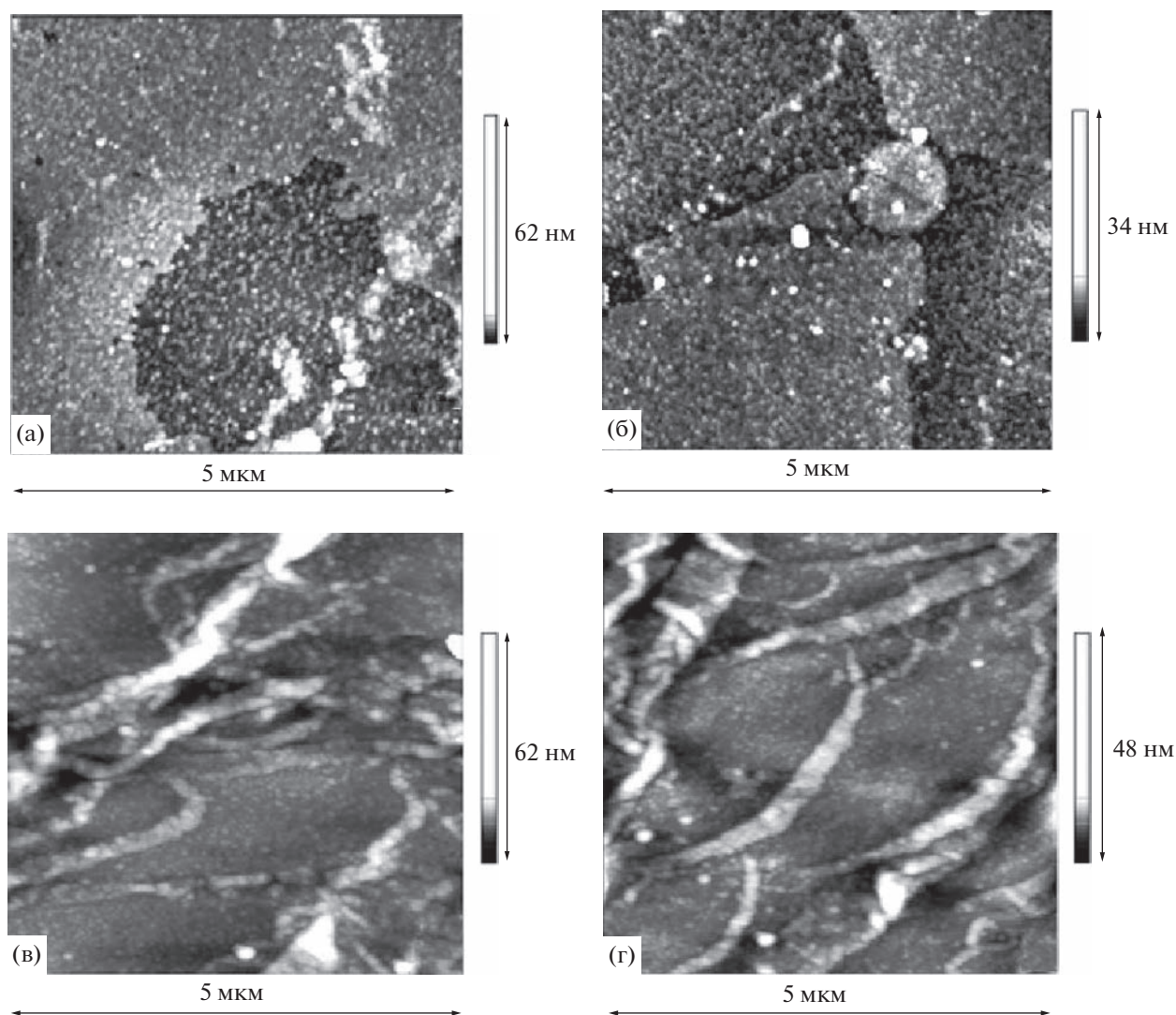


Рис. 11. Изображения АСМ смешанных пленок фуллеренола и БСА, полученных в ходе проникновения фуллеренола из раствора с концентрацией 2.3×10^{-3} М на нанесенной пленке БСА (3.530×10^{-8} моль/м²) до сжатия (а, б) и после сжатия в 2.85 раз (в, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства смешанной пленки фуллеренола и БСА на водной поверхности сильно зависят от способа ее формирования. Если смешанная пленка образуется в результате совместной адсорбции, то ее свойства определяются более поверхностно-активным белком. Фуллеренол значительно влияет только на скорость адсорбции БСА из-за уменьшения концентрации свободных молекул белка в объеме раствора в результате образования комплексов БСА/фуллеренол, характеризующихся низкой подвижностью. Присутствие фуллеренола в адсорбционной пленке проявляется также в изменении формы изотермы сжатия пленки. При высоких поверхностных давлениях (>45 мН/м) изотерма становится немонотонной, что указы-

вает на коллапс пленки и уменьшение ее устойчивости в присутствии фуллеренола.

Образование комплексов БСА/фуллеренол в поверхностном слое происходит при проникновении фуллеренола в нанесенную пленку БСА или при проникновении БСА из раствора в пленку фуллеренола на водной поверхности. В последнем случае эта пленка формируется в результате адсорбции фуллеренола из его раствора и последующей замены этого раствора на буферный раствор. В обоих случаях, проникновение фуллеренола в пленку БСА и БСА в пленку фуллеренола, наблюдается сильный синергетический эффект: поверхностное давление и динамическая поверхностная упругость при приближении к равновесию заметно превышают исходные значения, а также значения для раствора фуллеренола в первом слу-

чае и раствора БСА во втором случае, что указывает на сильные взаимодействия между компонентами в поверхностном слое. При сжатии смешанной пленки, образованной при проникновении фуллерена в пленку белка, пленка становится сильно неоднородной в результате образования микроскопических складок, однако, изотермы сжатия остаются монотонными во всей исследованной области поверхностных давлений (8–50 мН/м).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны В. П. Седову за синтез фуллеренола. Авторы выражают признательность ресурсным центрам Научного Парка СПбГУ: “Методы анализа состава вещества”, “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов”, “Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования” — за предоставленное оборудование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-13-00039).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giełdoń A., Witt M. M., Gajewicz A., Puzyn T. Rapid insight into C60 influence on biological functions of proteins // *Structural Chemistry*. 2017. V. 28. № 6. P. 1775–1788.
2. Castro E., Garcia A.H., Zavala G., Echegoyen L. Fullerenes in biology and medicine // *Journal of Materials Chemistry B*. 2017. V. 5. № 32. P. 6523–6535.
3. Kazemzadeh H., Mozafari M. Fullerene-based delivery systems // *Drug Discovery Today*. 2019. V. 24. № 3. P. 898–905.
4. Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al. Fullerenols: Physicochemical properties and applications // *Progress in Solid State Chemistry*. 2016. V. 44. № 2. P. 59–74.
5. Noskov B.A. Protein conformational transitions at the liquid–gas interface as studied by dilational surface rheology // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. V. 206. P. 222–238.
6. Li S., Zhao X., Mo Y. et al. Human serum albumin interactions with C60 fullerene studied by spectroscopy, small-angle neutron scattering, and molecular dynamics simulations // *Journal of Nanoparticle Research*. 2013. V. 15. № 7. P. 1769.
7. Liu S., Sui Y., Guo K. et al. Spectroscopic study on the interaction of pristine C60 and serum albumins in solution // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. № 1. P. 433.
8. Fu X., Fang Y., Zhao H., Liu S. Size-dependent binding of pristine fullerene (nC60) nanoparticles to bovine/human serum albumin // *Journal of Molecular Structure*. 2018. V. 1166. P. 442–447.
9. Liu S., Wang S., Liu Z. Investigating the size-dependent binding of pristine nC60 to bovine serum albumin by multi-spectroscopic techniques // *Materials*. 2021. V. 14. № 2. P. 298.
10. Zhang M.-F., Xu Z.-Q., Ge Y.-S. et al. Binding of fullerol to human serum albumin: spectroscopic and electrochemical approach // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2012. V. 108. P. 34–43.
11. Benyamini H., Shulman-Peleg A., Wolfson H.J. et al. Interaction of C 60 –fullerene and carboxyfullerene with proteins: docking and binding site alignment // *Bioconjugate Chemistry*. 2006. V. 17. № 2. P. 378–386.
12. Leonis G., Avramopoulos A., Papavasileiou K.D. et al. A comprehensive computational study of the interaction between human serum albumin and fullerenes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2015. V. 119. № 48. P. 14971–14985.
13. Calvaresi M., Zerbetto F. Baiting proteins with C60 // *ACS Nano*. 2010. V. 4. № 4. P. 2283–2299.
14. Bai Y., Wu X., Ouyang P. et al. Surface modification mediates the interaction between fullerene and lysozyme: protein structure and antibacterial activity // *Environmental Science: Nano*. 2021. V. 8. № 1. P. 76–85.
15. Noskov B.A., Grigoriev D.O., Latnikova A.V. et al. Impact of globule unfolding on dilational viscoelasticity of β -lactoglobulin adsorption layers // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. V. 113. № 40. P. 13398–13404.
16. Noskov B.A., Bykov A.G., Gochev G. et al. Adsorption layer formation in dispersions of protein aggregates // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2020. V. 276. P. 102086.
17. Noskov B.A., Mikhailovskaya A.A., Lin S.-Y. et al. Bovine serum albumin unfolding at the air/water interface as studied by dilational surface rheology // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 22. P. 17225–17231.
18. Campbell R.A., Yanez Arteta M., Angus-Smyth A. et al. Direct impact of nonequilibrium aggregates on the structure and morphology of pdadmac/SDS layers at the air/water interface // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 29. P. 8664–8674.
19. Lebedev V.T., Kulvelis Y.V., Voronin A.S. et al. Mechanisms of supramolecular ordering of water-soluble derivatives of fullerenes in aqueous media // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. № 1. P. 30–39.
20. Akentiev A.V., Gorniaia S.B., Isakov N.A. et al. Surface properties of fulleranol C60(OH)20 solutions // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 306. P. 112904.

УЛАВЛИВАНИЕ СУБМИКРОННЫХ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ФИЛЬТРАМИ ИЗ НАНОВОЛОКОН

© 2023 г. В. А. Кириш^{1, *}, А. А. Кириш²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: va_kirsch@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.

После доработки 27.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Рассмотрено осаждение аэрозольных частиц из стокового потока в фильтрах из нановолокон при числах Кнудсена $Kn \sim 1$. Эффективность улавливания частиц модельными фильтрами с 2D и 3D структурой определена численным моделированием с учетом эффекта скольжения газа на волокнах в зависимости от радиуса частиц r_p , параметров фильтров (радиуса нановолокон a , плотности упаковки α и толщины фильтра) и от условий фильтрации. Показано, что коэффициенты захвата частиц нановолокнами в 2D и 3D модельных фильтрах при одинаковой малой плотности упаковки $\alpha < 0.02$ практически не отличаются. Установлено, что зависимость проскока частиц от их радиуса при постоянной скорости, порядка нескольких см/с, при $Kn \sim 1$ проходит через максимум, соответствующий частицам с радиусом $r_p \sim a$. Рассчитанные размеры наиболее проникающих частиц согласуются с экспериментом. Полученные результаты найдут применение при выборе аэрозолей для испытания фильтров из нановолокон.

DOI: 10.31857/S0023291222600316, EDN: KESENS

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема совершенствования фильтрующих материалов для тонкой очистки воздуха в наше время вновь стала актуальной. Достижения теории и практики тонкой фильтрации газов обеспечили научно-техническую революцию в 1980-х годах, в результате которой были осуществлены в широких масштабах технологические процессы микроминиатюризации, а теперь и наноминиатюризации. Однако проблема совершенствования фильтрующих материалов для тонкой очистки воздуха все еще остается актуальной из-за опасности эпидемий. Необходимо создавать высокоэффективные волокнистые фильтрующие материалы для респираторов с минимально возможным сопротивлением потоку (при заданной эффективности улавливания). Только с помощью тонковолокнистых фильтров можно обеспечить персональную защиту органов дыхания от взвешенных в воздухе частиц, включая биологические аэрозоли. Представляются перспективными методы совершенствования фильтрующих материалов за счет их электризации [1, 2] или модификации поверхности волокон фильтра при выращивании на них высокопористых слоев или наноиглочек [3].

В последнее время в качестве нового средства для тонкой очистки воздуха распространение получили фильтры из нановолокон [4–6]. Их привлекательность вызвана тем, что при одинаковом перепаде давления (сопротивлении потоку) они более эффективны или при одинаковой эффективности улавливания частиц такие фильтры обладают меньшим сопротивлением потоку. Рост их эффективности и уменьшение сопротивления связаны с эффектом скольжения газа на волокне, который характеризуется величиной числа Кнудсена $Kn = \lambda/a$, где λ – средняя длина свободного пробега молекул воздуха, a – радиус волокна. В предыдущем сообщении [7] было рассмотрено осаждение наночастиц (в точечном приближении) на нановолокна и было показано, что эффект скольжения газа слабо влияет на эффективность улавливания точечных частиц с малым параметром зацепления $R = r_p/a \ll 1$, где r_p – радиус частиц. Это наблюдалось в эксперименте, и было подтверждено расчетами. Но эффект скольжения должен заметно сказываться при увеличении размера частиц относительно радиуса волокна, когда частицы движутся в непосредственной близости у поверхности волокна, где скорость потока отлична от нуля.

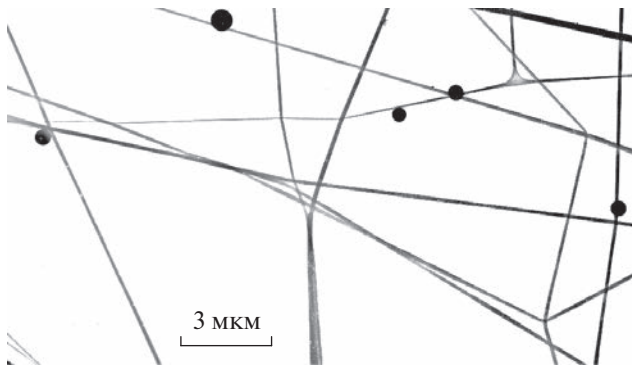


Рис. 1. Оплавленные субмикронные стеклянные частицы на полимерных нановолокнах фильтра.

В отсутствии диффузии частицы движутся по линиям тока, и осаждаются на волокно за счет эффекта касания (зацепления) [8]. В этом случае безразмерный коэффициент захвата (доля частиц из набегающего потока на волокно) равен расходу воздуха в пределах граничной траектории и для двумерного осесимметричного течения дается формулой

$$\eta_R = \int_1^{1+R} u_x(0, y) dy, \quad (1)$$

где u_x — тангенциальная компонента скорости потока. Все величины здесь и далее приведены к безразмерному виду. За характерные масштабы длины и скорости выбраны радиус волокна a и скорость потока перед фильтром U . Коэффициент захвата частиц волокном связан с эффективностью фильтра следующей формулой

$$E = 1 - n/n_0 = 1 - \exp(-2aL\eta), \quad (2)$$

где n и n_0 — концентрация частиц после и до фильтра, L — длина волокон на единице площади фильтра. При одновременном учете эффекта зацепления и броуновского движения частиц величина коэффициента захвата возрастает. Совместное действие диффузии и зацепления при заданной постоянной скорости U характерно для области максимума проскока частиц. В этом случае кривая зависимости проскока n/n_0 от размера частиц при заданной скорости проходит через максимум, соответствующий размеру, при котором осаждение происходит одновременно благодаря диффузии и зацеплению, причем их вклад в общий коэффициент захвата соизмерим [8]. Отметим, что для высокоэффективных фильтров характерна малая скорость потока, а в этом случае число Пекле Pe , определяющее диффузионное осаждение наночастиц за счет броуновского движения, для нановолокон соответствует $Pe \sim 1$, когда теория пограничного слоя не применима. Но при $R \geq 1$ и $Kn \sim 1$ осаждение частиц конечного размера на

волокна ранее не рассматривалось. Однако для новых типов высокопористых бимодальных (бидисперсных) фильтров расчет улавливания частиц при этих условиях представляет интерес, поскольку добавки нановолокон существенно повышают фильтрующие характеристики материала [9]. На рис. 1 показан слой нановолокон со сферическими частицами субмикронного размера. Осаждение таких частиц на нановолокна будет рассчитано в данном сообщении.

2. ВЫБОР МОДЕЛИ И ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ

Для рассмотрения осаждения на нановолокна более крупных микронных частиц при $R > 1$ с учетом эффекта скольжения газа выберем соответствующую модель фильтра. Обычно используются модели, в которых принимается, что на единицу длины волокна в фильтре набегают двумерный поперечный поток с однородной концентрацией аэрозолей. Результаты расчетов осаждения частиц на основе такого подхода, реализуемого в так называемой ячеечной модели [10] или в рядах параллельных волокон, перпендикулярных потоку, удовлетворительно согласуются с результатами экспериментов при диффузионном осаждении точечных частиц [8]. Но в случае, когда $R > 1$, ячеечная 2D модель не корректна для анализа эксперимента из-за того, что при малой диффузионной подвижности микронных частиц их концентрация за волокном не успевает стать однородной перед следующим слоем волокон. В этом случае в качестве 2D модели удобно рассматривать только отдельный ряд (рис. 2а) с расстоянием между волокнами, соответствующим расстоянию между волокнами в реальных фильтрах [8]. Поле течения в модельных фильтрах при малых числах Рейнольдса $Re \ll 1$ не зависит от Re , а определяется отношением диаметра волокна $2a$ к расстоянию между соседними волокнами $2h$. Для сравнения с экспериментальными данными для реальных фильтров необходимо выяснить, как сказывается трехмерность потока на осаждение слабодиффундирующих частиц. Это будет проверено с помощью двойной гексагональной модели (ДГМ) [11], составленной из двух гексагональных решеток параллельных волокон, вставленных одна в другую под прямым углом, где все волокна расположены перпендикулярно потоку (рис. 2б). Коэффициенты захвата частиц будут рассчитаны с одновременным учетом броуновской диффузии и зацепления в зависимости от числа Кнудсена, параметров фильтров и скорости течения газа. Метод расчета изложен в [12].

При обтекании волокон поле скоростей находилось численным решением стационарных урав-

нений Стокса [13], записанных в безразмерных переменных

$$\nabla p = \Delta \mathbf{u}, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (3)$$

где $\mathbf{u}$ — вектор скорости потока, p — давление. В качестве граничных условий на поверхности волокон при $\text{Kn} = 0$ ставится условие прилипания $\mathbf{u} = 0$, а при $\text{Kn} > 0$ ставится условие прилипания для нормальных компонент скорости u_n и условие скольжения для тангенциальных компонент

$$u_n = 0, \quad \mathbf{u}_s = \tau \text{Kn} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{nn}), \quad (4)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — тензор напряжений, $\mathbf{I}$ — единичный тензор, $\mathbf{n}$ — единичный вектор внешней нормали к поверхности, $\tau = 1.147$ — коэффициент изотермического скольжения, учитывающий взаимодействие газовых молекул с поверхностью волокон [14]. При двумерном обтекании волокна условие (4) примет вид

$$u_r = 0, \quad u_\theta = \tau \text{Kn} \sigma_{r\theta}, \quad (5)$$

где $\sigma_{r\theta}$ — касательное напряжение, r, θ — безразмерные полярные координаты. Мы используем приближенную модель течения со скольжением вплоть до промежуточных чисел Кнудсена $\text{Kn} \sim 0.1 - 1$, поскольку профили скоростей, рассчитываемые этим методом, оказались близки к найденным в [15] более точным методом в рамках кинетической теории газов (решением уравнения Больцмана в приближении БГК). На входной границе расчетной ячейки (рис. 2) при $x = -X$ ставится условие невозмущенной скорости $u = 1$, а при $x = X$ — условие отсутствия вязких напряжений и нулевого давления $p = 0$. На боковых границах ячейки ставятся условия симметрии компонент скорости.

Поле концентрации находилось численным решением уравнения конвективной диффузии [16]

$$2\text{Pe}^{-1} \Delta n - \mathbf{u} \cdot \nabla n = 0, \quad (6)$$

где $\text{Pe} = 2aU/D$ — диффузионное число Пекле, D — коэффициент диффузии частиц, n — концентрация, нормированная на n_0 . В качестве граничных условий для концентрации на поверхности волокна ставилось условие полного поглощения $n = 0$, а на входе и выходе из расчетной ячейки ставились соответственно условия $n = 1$ ($x = -X$) и $\partial c/\partial x = 0$ ($x = X$). На боковых гранях ставились условия симметрии. Уравнения (3) и (6) решались с помощью методов вычислительной гидродинамики [17].

Безразмерный коэффициент захвата частиц конечного размера волокном в ряду с учетом диффузии и зацепления в общем случае рассчитывался по формуле

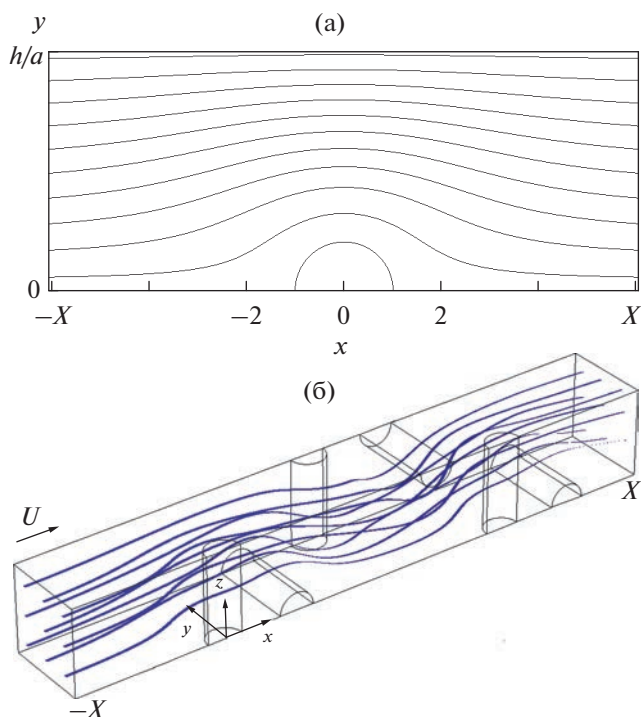


Рис. 2. Расчетные ячейки для ряда параллельных волокон (а) и ДГМ-фильтра (б).

$$\eta = \int_s j_n \Big|_{\rho=1+R} dS, \quad (7)$$

где j_n — нормальный диффузионный поток на волокно, dS — элемент поверхности волокна, ρ — полярный радиус в локальной системе координат в поперечном сечении волокна. Для ряда волокон с двумерным полем течения расчеты велись по формуле

$$\eta = \frac{2}{\text{Pe}} (1 + R) \int_0^\pi \left(\partial n / \partial r \right) \Big|_{r=1+R} d\theta. \quad (8)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

3.1. Осаждение частиц за счет эффекта зацепления

На рис. 3 дан пример рассчитанных профилей скорости потока вблизи волокна на линии, соединяющей центры соседних волокон в ряду при нескольких значениях Kn (поток направлен по оси Ox), откуда видно, что расход воздуха вблизи волокна возрастает с ростом Kn и, следовательно, увеличивается осаждение частиц. Это наглядно показано на рис. 4, где приведены зависимости коэффициента захвата частиц за счет зацепления от R при разных Kn . На рис. 4 точки 1 и 2 получены численным моделированием для ряда волокон, а кривые 1' и 2' оценены по формуле [8]

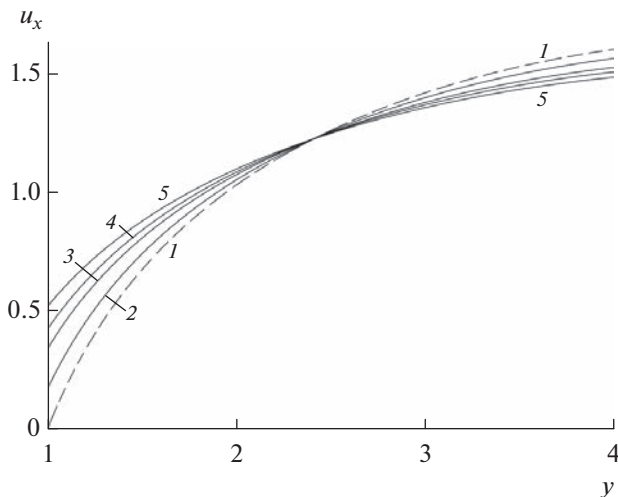


Рис. 3. Скорость потока вблизи волокна на линии, соединяющей центры соседних волокон в ряду с $b = 0.2$ при $\text{Kn} = 0$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.5 (4); 1 (5).

$$\eta_R = (2k_1)^{-1} \{ (1+R)^{-1} - (1+R) + 2(1+R) \ln(1+R) + 2\tau \text{Kn} R (2+R)(1+R)^{-1} \}, \quad (9)$$

где $k_1 = 4\pi/F$ — гидродинамический фактор. Здесь сила сопротивления волокна в ряду F (10) была получена экстраполяцией силы сопротивления, рассчитанной по (3) и (5), на область промежуточных и линейных чисел Кнудсена. Этот метод, впервые предложенный в [18], расширяет область применимости модели течения со скольжением.

Из рис. 4 следует, что значения η различаются в несколько раз при малых R и при разных Kn , а при больших R — всего на несколько процентов, причем при $R > 1$ значения η , рассчитанные при довольно большом числе Кнудсена, $\text{Kn} = 1.5$, мало отличаются от расчетов η по (9). Таким образом, для частиц с размером, соизмеримым с радиусом нановолокон, при $R \sim 1$ влияние эффекта скольжения на осаждение частиц мало. Отметим, что расчетные η (кривая 2) точно совпадают с оценками η (2') по аналитической формуле во всем диапазоне R . Этот результат может быть использован в расчетах фильтрации грубодисперсных аэрозолей, когда влияние диффузии не существенно.

Здесь следует особо отметить, что к расчету силы сопротивления F для нановолокон при $\text{Kn} \sim 1$ гидродинамический подход “течения со скольжением” не применим, поскольку поправка на скольжение в этом случае [19] пропорциональна величине $\text{Kn}/(1+\text{Kn})$, в результате чего расчетная эффективность при $\text{Kn} \sim 1$ будет сильно завышена. Поэтому мы используем подход, впервые предложенный в [18], основанный на экспериментальных данных, из которых следует, что обратная ве-

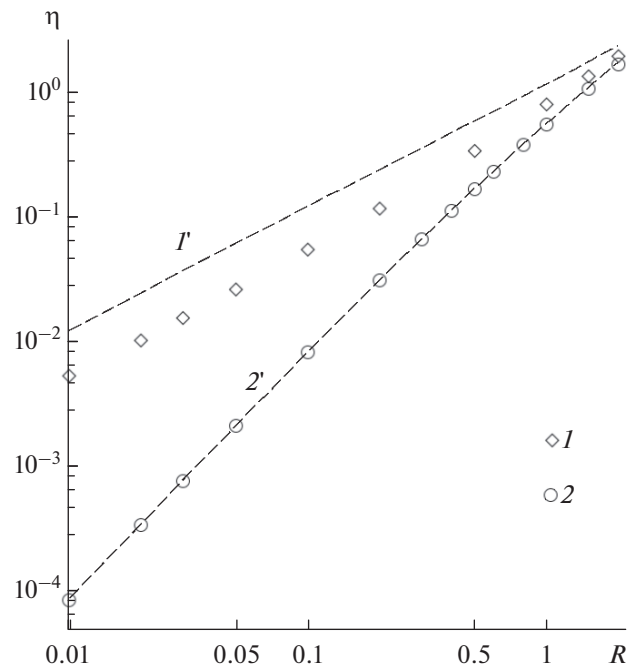


Рис. 4. Зависимости коэффициента захвата частиц за счет эффекта зацепления (без учета диффузии) от параметра зацепления R в отдельном ряду с $b = 0.169$ при $\text{Kn} = 1.5$ (1, 1') и $\text{Kn} = 0$ (2, 2'), 1, 2 — численное моделирование, 1', 2' — оценки по формуле (9).

личина перепада давления для модельных и реальных фильтров, в том числе полидисперсных, в широком диапазоне чисел Кнудсена пропорциональна давлению газа или, что $F^{-1} \sim \text{Kn}$. Для изолированного ряда волокон эта зависимость, полученная линейным разложением (экстраполяцией) по Kn формулы, выведенной при $\text{Kn} \ll 1$, оказалась применима для расчета F и при $\text{Kn} > 1$ до $\text{Kn} \approx 4$ [18, 8]:

$$\begin{aligned} F^{-1} &= F_0^{-1} + \frac{\tau \text{Kn}}{4\pi} \left(1 - \frac{2}{3} t^2 \right), \\ F_0 &= 4\pi \left(1 - 2 \ln 2t + \frac{2}{3} t^2 \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $t = \pi a/2h$, F_0 — сила сопротивления волокна в ряду при $\text{Kn} = 0$. Сила сопротивления волокна единичной длины F связана с перепадом давления в ряду волокон формулой $\Delta p = U\mu FL$, где U — скорость потока перед фильтром, μ — вязкость газа, $L = 1/2h$ — длина волокон на единице площади.

Линейность зависимости $F^{-1}(\text{Kn})$ впоследствии была подтверждена методами кинетической теории газов в [15].

3.2. Осаждение броуновских частиц с учетом эффекта зацепления

При вычислении осаждения броуновских частиц учитываем одновременно диффузию частиц, размер частиц и влияние эффекта скольжения в кнудсеновском слое у поверхности волокна с толщиной порядка радиуса волокна. Отметим, что ряд задач в этой области был решен ранее [8]. Для $R < 1$ для двухмерного течения, без учета эффекта скольжения, Стечкина и Фукс впервые показали, что коэффициент захвата, рассчитанный в приближении диффузионного пограничного слоя с учетом конечного размера частиц, превышает сумму коэффициентов захвата за счет отдельных механизмов осаждения—диффузии и зацепления [20]. Много лет спустя было показано, что в условиях сильного влияния эффекта скольжения при $Kn > 1$ суммарный коэффициент захвата должен быть равен сумме $\eta_D + \eta_R$, и может быть даже меньше этой суммы [21]. Эти расчеты относились к малым R . При $Kn \sim 1$ и $R \sim 1$ этого не происходит.

На рис. 5 даны примеры расчета коэффициентов захвата при $Kn = 1.3$ для $R = 1$ и $R = 2$ в отдельном ряду (2D) нановолокон с $2a = 100$ нм, откуда видно, что суммарный коэффициент захвата η превышает сумму коэффициентов захвата за счет диффузии η_D и зацепления η_R . Здесь коэффициенты захвата находились из рассчитанных величин проскока частиц через ряд волокон, которые связаны простой формулой

$$n/n_0 = 1 - 2a\tilde{N}\eta = 1 - b\eta, \quad (11)$$

где $b = a/h$, $2h$ — расстояние между центрами волокон в ряду, $\tilde{N} = 1/2h$ — число волокон на единице площади. И, более того, как видно из следующего рис. 6, полученные численным моделированием значения коэффициентов захвата в области минимума примерно равны значениям коэффициентов захвата η , оцененным для изолированных рядов с разными диаметрами волокон и разными расстояниями между ними по формулам [8]

$$\eta = \eta_R + \eta_D + \eta_{DR}, \quad (12)$$

$$\eta_D = 2.9k_1^{-1/3}Pe^{-2/3} \left(1 + 0.39k_1^{-1/3}Pe^{1/3}Kn\right), \quad (13)$$

$$\eta_{DR} = 1.24k_1^{-1/2}Pe^{-1/2}R^{2/3}. \quad (14)$$

Здесь η_R — коэффициент захвата за счет зацепления (9). Отметим, что удвоение диаметра волокон или удвоение шага в ряду волокон слабо влияет на положение минимума, и соответствует размеру частиц, примерно равному толщине нановолокон.

Рассмотренные выше вопросы осаждения частиц на нановолокна относились к плоскому течению в 2D модели. Влияние трехмерного течения на осаждение частиц на нановолокна при $Kn \sim 1$ и $R > 1$ показано на рис. 7. Здесь представлены кри-

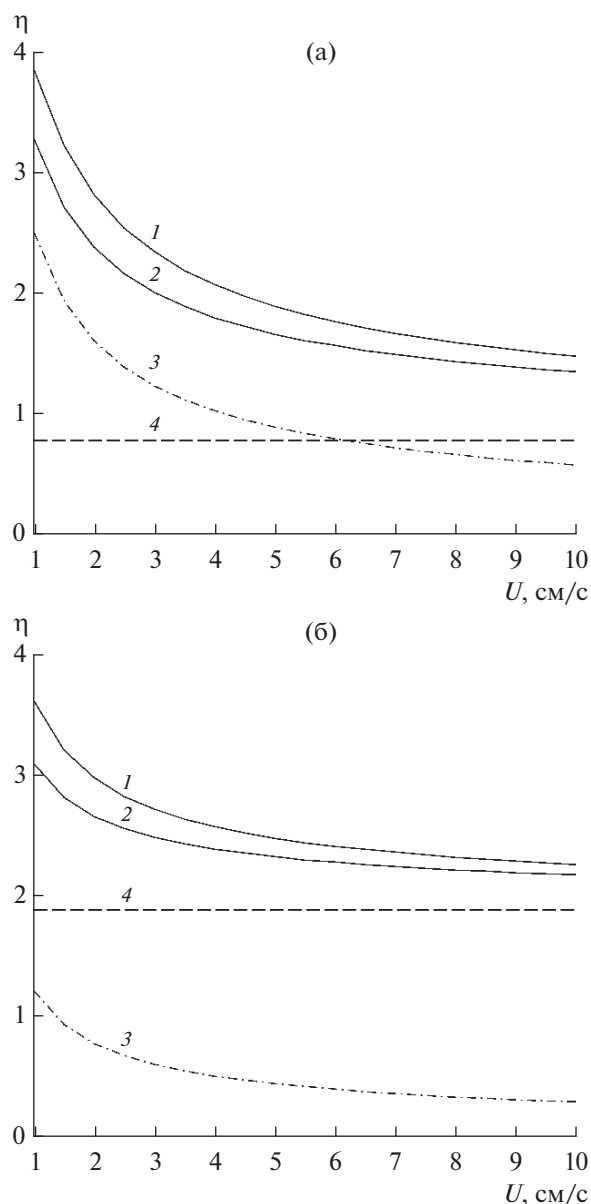


Рис. 5. Зависимости коэффициента захвата субмикронных частиц от скорости при $R = 1$ (а) и $R = 2$ (б) для ряда волокон с $a = 50$ нм ($Kn = 1.3$) и $b = 0.17$: 1 — численное моделирование с одновременным учетом диффузии и зацепления, 2 — аддитивное приближение $\eta_R + \eta_D$, 3 — η_D , 4 — η_R .

вые зависимостей коэффициентов захвата при $U = 2$ см/с и при $Kn \sim 1$ и $R > 1$ для 2D и для 3D модели. В качестве 3D модели выбраны пористые ДГМ фильтры, состоящие из шести параллельных рядов волокон с $2a = 100$ нм и с $2a = 200$ нм с $b = 0.01$, $b = 0.1$ и $b = 0.2$. Коэффициент захвата в отдельном ряду рассчитывался по формуле (11), а в ДГМ фильтре по формуле

$$n/n_0 = \exp(-bN\eta), \quad (15)$$

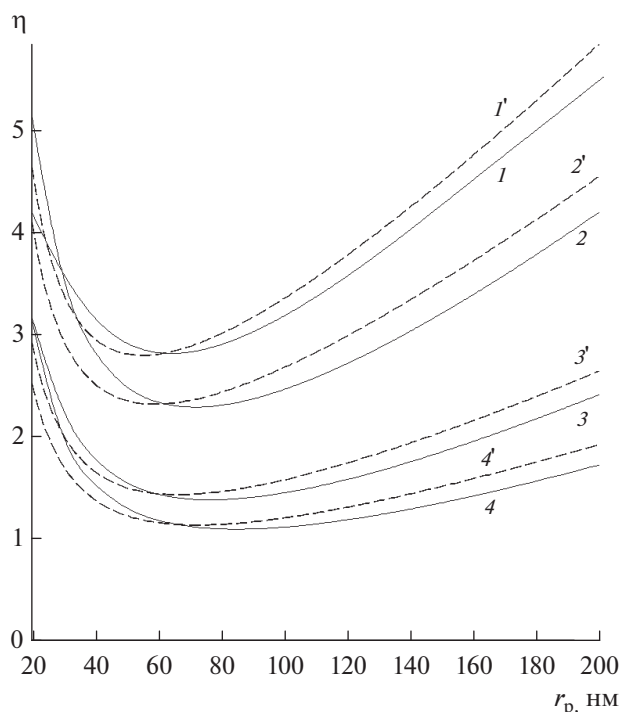


Рис. 6. Зависимости коэффициентов захвата от радиуса частиц, рассчитанные при $U = 2$ см/с прямым численным моделированием (1–4) и по формуле (12) (1'–4') для рядов волокон с $a = 50$ нм (1, 1', 2, 2') и $a = 100$ нм (3, 3', 4, 4') при $b = 0.2$ (1, 1', 3, 3') и $b = 0.1$ (2, 2', 4, 4').

где N — число рядов волокон. В предположении о выравнивании концентрации за каждым слоем волокон проскок за фильтром может быть выражен как $n/n_0 = (1 - b\eta)^N$, откуда при $N \rightarrow \infty$ следует формула (15). Из рис. 7 следует, что для рассмотренных высокопористых моделей кривые зависимостей почти сливаются. Различие коэффициентов захвата возрастает с увеличением плотности упаковки слоя волокон и с уменьшением толщины волокон, причем с ростом скорости течения различие уменьшается во всем диапазоне размеров (здесь не показано). Для наиболее распространенных сегодня фильтров из нановолокон с $a = 100$ нм можно считать, что в области минимума эффективности (максимума проскока) значения η для 2D и 3D моделей почти равны и, следовательно, это новый и важный для практики результат, поскольку для оценки коэффициентов захвата и, соответственно, эффективности высокопористых однородных фильтров при больших значениях R и K_n можно использовать расчетные данные коэффициентов захвата для одного ряда, которые, как следует из рис. 6, в области минимума совпадают с оценками по простым аналитическим формулам. Отметим также,

что этот вывод относительно высокопористых слоев с $b = 0.01 - 0.1$ является основой для расчета эффективности новых бимодальных фильтров, в которых нановолокна распределены между микроволокнами в слое на большом расстоянии друг от друга.

4. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Поскольку экспериментов с моделями из рядов эквидистантных нановолокон пока проведено не было, сравнение расчетов дадим с результатами экспериментов, полученными с реальными слоями нановолокон. В данном случае для сравнения мы выбрали работы [5, 6], в которых фильтры были изготовлены методом электроспиннинга, когда слипания волокон не происходит [7]. При сравнении с экспериментальными данными для точечных частиц погрешность при оценке плотности упаковки не важна (поскольку, как было впервые обнаружено в [22], в трехмерной высокопористой системе при $\alpha < 0.1$ диффузионное осаждение частиц не зависит от плотности упаковки, т.е. если высокопористый фильтр сжимается, то эффективность осаждения точечных частиц не изменяется). Но для сравнения коэффициентов захвата частиц в области их минимума необходимо точное знание α . Однако авторы, например, работы [5], как и многие другие, величину α находят по измеренной величине перепада давления из эмпирической формулы Девиса [23], полученной без учета эффекта скольжения газа на волокнах

$$\kappa/a^2 = U\mu H/\Delta p a^2 = [16\alpha^{1.5}(1 + 56\alpha^3)]^{-1}. \quad (16)$$

Насколько большую ошибку при этом они совершают, можно судить по рис. 8, где в зависимости от пористости фильтров $\phi = 1 - \alpha$ даны значения, пропорциональные проницаемости воздуха κ через разные фильтры при $K_n = 0$ (кривые и точки 2–5) и при $K_n = 1$ (кривая 1). Из этого рисунка видно, что рост неоднородности расположения волокон в фильтре несколько увеличивает его проницаемость (точки выше кривых), но особенно резко проницаемость возрастает с ростом K_n и, следовательно, учет эффекта скольжения при определении α для фильтров из нановолокон совершенно необходим.

При определении плотности упаковки фильтров в [5] были использованы данные, приведенные в этой статье в табл. 1 и на рис. 11 для фильтра из нановолокон с $a = 47$ нм при $U = 5$ см/с. Перепад давления при этой скорости был равен $\Delta p = 20.91$ Па. Вес нановолокон на единице площади составлял $W = 0.0423$ г/м². Плотность материала волокон была равна $\rho = 1.081$ г/см³. Исходя из этих данных, и принимая в качестве однородного 3D-фильтра ДГМ модель, находим плотность упаковки по формуле

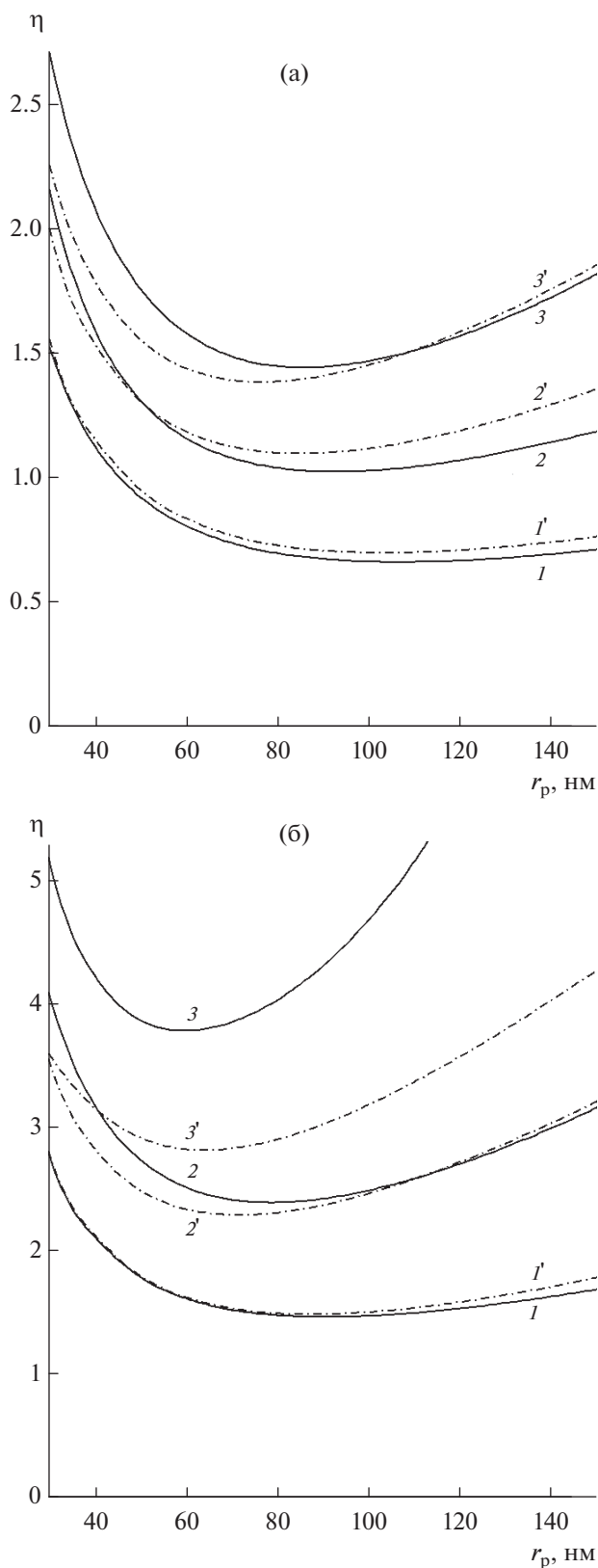


Рис. 7. Зависимости коэффициента захвата от радиуса частиц: (а) $a = 100$ нм, (б) $a = 50$ нм; $b = 0.01$ (1, 1'), $b = 0.1$ (2, 2'), $b = 0.2$ (3, 3'). 1'–3' – ряд параллельных волокон (2D), 1–3 – ДГМ 3D-фильтр, $U = 2$ см/с.

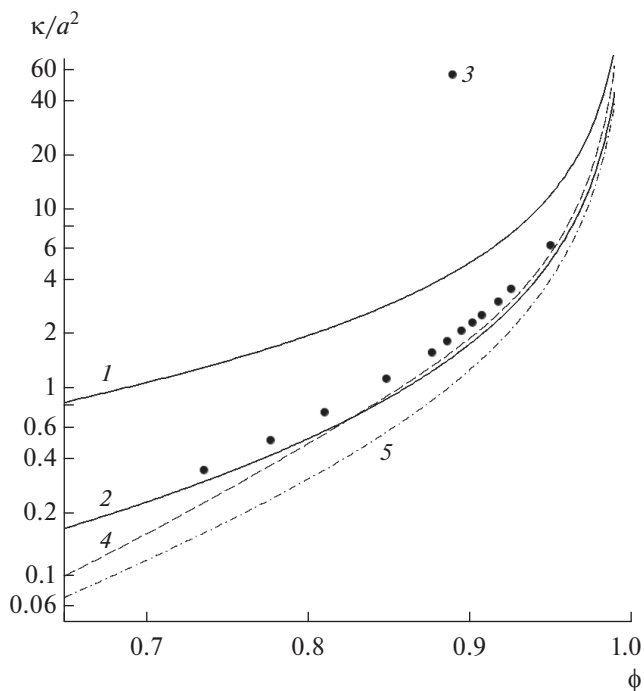


Рис. 8. Зависимости проницаемости κa^{-2} от пористости $\phi = 1 - \alpha$, 1, 2 – прямое численное моделирование для ДГМ 3D-фильтра при $Kn = 1$ (1) и $Kn = 0$ (2), 3 – расчеты для неоднородных рядов волокон [24], 4 – по эмпирической формуле Девиса (16), 5 – по формуле Кувабары для ячеечной модели с 2D полем течения.

$$\Delta p / U \mu = LF = (\alpha H / \pi a^2) F, \quad (17)$$

где $\alpha H = W / \rho$, а сила сопротивления единицы длины волокна F равна

$$F^{-1} = F_0^{-1} + (1.2/4\pi)(1 - \alpha)Kn, \quad (18)$$

$$F_0 = 4\pi(-0.5\ln\alpha - 0.46 + \alpha^2)^{-1}.$$

Найденное значение плотности упаковки фильтра оказалось равным $\alpha = 0.02$, что в три раза превышает значение, приводимое в таблице в [5], и более соответствует фильтрам, показанным на приведенных там фотографиях (рис. 5, [5]), из-за малой толщины фильтра ($H = 2$ мкм). Но экспериментальные значения проскоков наиболее проникающих частиц в области максимума во много больше расчетных, возможно из-за того, что на величину проскока оказывает влияние неоднородность слоя волокон по площади фильтра из-за малой толщины фильтра. Возможно также, что эта неоднородность расположения волокон в слое вызвана тем, что осаждение нановолокон происходит не на плоскую поверхность, а на субстрат – грубоволокнистую поверхность. В этом случае нановолокна стремятся осесть на эти волокна. Но, тем не менее, расчет осаждения частиц в слое таких волокон при скорости $U = 5$ см/с по-

Таблица 1. Сравнение расчетных значений коэффициентов проскока n/n_0 через модельные (ДГМ) 3D-фильтры из нановолокон с экспериментальными данными из [6] (даны в скобках)

a (нм)	r_p (нм)		
	50	100	150
100 (6 слоев волокон)	0.1340 (0.33)	0.1567 (0.39)	0.0842 (0.29)
150 (4 слоя)	0.3731 (0.60)	0.4553 (0.68)	0.3806 (0.61)

казывает, что в области максимума проскока радиус наиболее проникающих частиц примерно равен радиусу нановолокон.

Этот же вывод следует и из другой работы [6]. Здесь слой нановолокон наносился на гладкую металлическую заземленную поверхность, причем авторам удалось измерить толщину и плотность упаковки, но данные эффективности улавливания частиц сравнивали с эмпирическими формулами, полученными с неоднородными фильтрами из волокон диаметром 9 мкм без учета эффекта скольжения [25]. Более того, в своих расчетах авторы также использовали формулу Девиса (16). Но поскольку, как мы сказали выше, эти авторы получали фильтры электродинамическим методом и слипания волокон в них быть не должно, то их данные по проскоку можно использовать для сравнения с теорией. Сравнение полученных нами расчетных и экспериментальных данных, приведенных в [6], даны в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что максимальные расчетные и экспериментальные значения проскоков частиц для фильтров из нановолокон соответствуют одинаковым частицам, причем положение максимума проскока наблюдаются именно при размере частиц, близким к диаметру нановолокон. Расчеты для параметров фильтров, приведенных в [6], были выполнены в [7] для модельных ДГМ 3D фильтров при $U = 1.67$ см/с для $N = 6$ слоев нановолокон с $a = 100$ нм и $N = 4$ слоя нановолокон с $a = 150$ нм. Что касается абсолютных значений проскоков частиц, то, как и следовало ожидать, рассчитанные величины оказались меньше экспериментальных, что связано с тем, что реальные слои очень тонкие, и поэтому структура слоев нановолокон не вполне однородная, в результате чего через них наблюдается больший проскок частиц. Но важно, что размер наиболее проникающих частиц через фильтры из нановолокон соизмерим с толщиной нановолокон, т.е. максимум проскока частиц через фильтр из нановолокон при $Kn \sim 1$ соответствует $R \sim 1$, что следует учитывать при выборе аэрозолей для испытания таких фильтров.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено осаждение аэрозольных частиц из стока потока в модельных фильтрах из нановолокон с 2D и 3D структурой с учетом эффекта скольжения газа. В работе были рассчитаны коэффициенты проскока частиц через модельные фильтры в зависимости от размеров частиц, параметров фильтров (диаметра нановолокон, плотности упаковки и толщины фильтра) и от условий фильтрации. Было показано, что в области размеров частиц, соответствующих максимуму их проскока через фильтр, осаждение частиц происходит в результате действия двух механизмов осаждения — диффузии и зацепления, причем размер наиболее проникающих частиц оказался почти равным толщине нановолокон. Это должно быть учтено при выборе аэрозолей для испытания фильтров. Показано также, что в высокопористых фильтрах из нановолокон значения коэффициентов захвата частиц в 2D и 3D моделях оказались одинаковыми. Этот результат представляется полезным, поскольку расчеты эффективности фильтров из нановолокон можно проводить для более простого 2D течения в ряду нановолокон, что значительно сокращает расчетное время. И, более того, рассчитанные значения коэффициентов захвата частиц в высокопористых 2D моделях в области максимума проскока оказались примерно равными значениям коэффициентов захвата, рассчитанным по аналитическим формулам, что еще более упрощает теоретические оценки эффективности фильтров и размеров тестовых частиц. Для плотных фильтров из нановолокон эффективность осаждения частиц в 3D существенно больше, чем в 2D фильтрах, и расчеты эффективности в этом случае возможны только численными методами.

В заключение необходимо отметить, что, несмотря на возможное большое различие диаметров частиц и нановолокон (рис. 1), сдвиг частиц с нановолокон при обычных скоростях фильтрации, порядка нескольких см/с, не происходит. В этом случае коснувшиеся волокна частицы удерживаются молекулярными силами адгезии, которые на порядки превышают гидродинамическую силу сдвига [26]. Добавим, что при использовании высокопористых материалов из нановолокон в респираторах, скорость потока через которые может составлять $U \sim 10$ см/с и более, необходимо учитывать инерцию частиц. Осаждение инерционных частиц на нановолокна будет рассмотрено в следующих сообщениях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 619 от 28.03.2022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняков А.Л., Кириш А.А. Эффективность фильтрации волокнистыми материалами с неоднородным распределением зарядов на волокнах // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 792–801.
2. Петрянов И.В., Кошечев В.С., Басманов П.И. и др. “Лепесток” — легкие респираторы. Издание 2-е, М.: Наука, 2015.
3. Кириш А.А., Кириш В.А. Улавливание аэрозольных частиц фильтрами из волокон, покрытых слоями висцерозов // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 6. С. 706–716.
4. Xia T., Bian Y., Zhang L., Chen C. Relationship between pressure drop and face velocity for electrospun nanofiber filters // Energy and Buildings. 2018. V. 158. P. 987–999.
5. Hung C.H., Leung W.W.F. Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low Peclet number and transitional flow regime // Separation and Purification Techn. 2011. V. 79. № 1. P. 34–42.
6. Kim H.B., Lee W.J., Choi S.C., Lee K.E., Lee M.N. Filter quality factors of fibrous filters with different fiber diameter // Aerosol Sci. Techn. 2021. V. 55. № 2. P. 154–166.
7. Кириш В.А., Кириш А.А. Улавливание наноаэрозолей фильтрами из нановолокон // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 6. С. 651–659.
8. Kirsch A.A., Stechkina I.B. The theory of aerosol filtration with fibrous filters, Ch. 4, in Fundamentals of Aerosol Science / Ed. By Shaw D.T. N.Y.: Wiley-Interscience, 1978. P. 165–256.
9. Choi H.Y., Kumita M., Seto T., Inui Y., Bao L., Fujimoto T., Otani Y. Effect of slip flow on the pressure drop of nanofiber filters // J. Aerosol Sci. 2017. V. 114. P. 244–249.
10. Kuwabara S. The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small Reynolds numbers // J. Phys. Soc. Jpn. 1959. V. 14. № 4. P. 527–532.
11. Кириш В.А. Гидродинамическое сопротивление трехмерных модельных волокнистых фильтров // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 3. С. 293–298.
12. Кириш В.А. Осаждение аэрозольных наночастиц в волокнистых фильтрах // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 795–801.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Теоретическая физика, Т. 6 Гидродинамика. Издание 4-е, М.: Наука, 1988.
14. Albertoni S., Cercignani C., Gotsusso L. Numerical evaluation of the slip coefficient // Phys. Fluids. 1963. V. 6. № 7. P. 993–996.
15. Ролдугин В.И., Кириш А.А., Емельяненко А.М. Моделирование аэрозольных фильтров при промежуточных числах Кнудсена // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. № 4. С. 530–542.
16. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: ГИФМЛ, 1959.
17. Берковский Б.М., Полевилов В.К. Вычислительный эксперимент в конвекции. Минск: “Университетское”, 1988.
18. Kirsch A.A., Stechkina I.B., Fuchs N.A. Effect of gas slip on the pressure drop in a system of parallel cylinders // J. Colloid Interface Sci. 1971. V. 37. № 2. P. 458–461.
19. Pich J. Pressure drop of fibrous filters at small Knudsen Numbers // Ann. Occup. Hyg. 1966. V. 9. № 1. P. 23–27.
20. Стечкина И.Б., Фукс Н.А. Исследование в области волокнистых аэрозольных фильтров. Расчет диффузионного осаждения аэрозолей в волокнистых фильтрах // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. № 2. С. 260–265.
21. Кириш В.А. Осаждение субмикронных аэрозольных частиц в фильтрах из ультратонких волокон // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 3. С. 352–357.
22. Кириш А.А., Фукс Н.А. Исследования в области волокнистых аэрозольных фильтров. Диффузионное осаждение аэрозолей // Коллоид. журн. 1968. Т. 30. № 6. С. 836–841.
23. Davies C.N. The separation of airborne dust and particles // Proc. Inst. Mech. Engineers, London. 1952. V. 167. № 5. P. 185–213.
24. Reai M., Drolet F., Vidal D., Vadeiko I., Bertrand F. A Lattice Boltzmann approach for predicting the capture efficiency of random fibrous media // Asia-Pacific J. Chem. Eng. 2011. V. 6. № 1. P. 29–37.
25. Lee K.W., Liu B.Y.H. Theoretical study of aerosol filtration by fibrous filters // Aerosol Sci. Techn. 1982. V. 1. № 2. P. 147–161.
26. Кириш В.А., Кириш А.А. Влияние наноиглолек на волокнах и частицах на эффективность фильтрации аэрозолей // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 3. С. 293–301.

ПЕРЕСТРОЙКА КОНФОРМАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛЮСНУТОЙ СФЕРОИДАЛЬНОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ НАНОЧАСТИЦЫ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2023 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 01.09.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Представлена математическая модель формирования конформационной структуры звеньев цепи полиэлектролита, адсорбированного на сплюснутом проводящем заряженном наносфереоиде, поляризуемом во внешнем гармонически изменяющемся электрическом поле с частотой много меньшей плазменной частоты металла. Методом молекулярной динамики исследована перестройка конформационной структуры однородно заряженных полипептидов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы, находящейся во внешнем переменном электрическом поле, вектор напряженности которого изменялся вдоль оси вращения наночастицы. Построены зависимости одномерной вдоль оси вращения, а также радиальной плотности атомов полипептидов, адсорбированных на поверхности наносфереоида. При низкой температуре в экваториальной области сплюснутого металлического наносфереоида образовывалась узкая кольцеобразная полиэлектролитная опушка, плотность которой увеличивалась при увеличении полного заряда наносфереоида и количества заряженных звеньев в макроцепи. При высокой температуре происходили периодические смещения образовавшегося узкого макромолекулярного кольца вдоль оси вращения наносфереоида около экватора вслед за изменением направления вектора поляризуемого электрического поля, а амплитуда таких колебаний была тем выше, чем меньше был полный заряд наночастицы и больше доля заряженных звеньев в полиэлектролите.

DOI: 10.31857/S0023291222600493, EDN: KETVNF

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в биомедицинских исследованиях, в сенсорах на основе эффектов гигантского комбинационного рассеяния или поверхностного плазмонного резонанса, а также в элементах ряда устройств наноэлектроники находят широкое применение золотые наночастицы, на поверхности которых адсорбированы макромолекулярные цепи [1–12]. При этом для получения наносистем с управляемыми под воздействием внешнего электрического поля характеристиками в качестве таких адсорбированных макроцепей могут быть использованы макромолекулы полиэлектролитов. Вместе с тем, особый интерес вызывает использование не только золотых наночастиц сферической формы или цилиндрических наностержней, но и наночастиц в форме вытянутых и сплюснутых сфероидов для получения наносистем с настраиваемыми плазмонными характеристиками [13–16].

Как было показано авторами в ряде ранее опубликованных работ [17–26], конформационная структура адсорбированных на поверхности золотых наночастиц макромолекул, содержащих в своей цепи заряженные звенья, значительно изменяется под воздействием как статического, так и переменного внешнего электрического поля. При этом форма золотого нанообъекта и, соответственно, различное распределение зарядов на его поверхности, оказывали большое влияние на конформационную структуру адсорбированной макроцепи [17–26].

В работах [20, 26] были исследованы конформационные изменения однородно заряженных полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной золотой наночастицы сферической [20] или вытянутой сфероидальной формы [26]. При этом направление поляризации наночастицы изменялось с высокой частотой, соответствующей сверхвысокочастотно-

му электрическому полю. Выбор противоположно заряженных полипептидов по отношению к заряженной золотой наночастице был обусловлен возможностью изменять силу взаимодействия макромолекулы с наночастицей через изменение величины ее полного заряда. Это оказывало значительное влияние на конформационную структуру адсорбированной макроцепи полиэлектролита. Кроме того, из-за взаимного отталкивания звеньев сильно заряженный полиэлектролит обладает большой жесткостью. Поэтому при адсорбции на поверхности нейтральной наночастицы, линейные размеры которой намного меньше контурной длины макроцепи, полиэлектролит частично обвивает наночастицу, а большая часть звеньев не адсорбируется. В случае же адсорбции на противоположно заряженной наночастице полиэлектролит за счет электростатических сил притягивается к поверхности тем сильнее, чем выше значение полного заряда наночастицы и выше доля заряженных звеньев на единицу длины макроцепи. Поэтому при увеличении полного заряда наночастицы вся макромолекула полиэлектролита адсорбируется на поверхности, а в случае наночастицы небольших размеров полиэлектролит плотно обволакивает ее.

В случае помещения такой гибридной наносистемы во внешнее электрическое поле на поверхности металлической наночастицы вследствие наведенной поляризации индуцируются электрические заряды и распределение поверхностной плотности зарядов изменится. Следовательно, изменится и конформационная структура адсорбированного на поверхности металлической наночастицы полиэлектролита, которая будет зависеть от соотношения между значениями полного заряда наночастицы, количества заряженных звеньев на единицу длины макроцепи, а также напряженности внешнего поляризуемого электрического поля. В случае воздействия переменного электрического поля распределение зарядов на поверхности металлической наночастицы будет периодически изменяться, что приведет к изменению конформационной структуры адсорбированного на поверхности наночастицы полиэлектролита. Распределение зарядов на поверхности сплюснутого металлического наносфероида, находящегося во внешнем электрическом поле, значительно отличается от рассмотренных ранее металлических наночастиц сферической, цилиндрической и вытянутой сфероидальной формы [17–24, 26]. Поэтому конформационная структура полиэлектролитной макроцепи, которая адсорбирована на поверхности противоположно заряженного сплюснутого металлического наносфероида, находящегося во внешнем переменном электрическом поле, также будет отличаться от случаев адсорбции на поверхности сферической и вытянутой сфероидальной наночастицы [20, 26].

На звеньях цепи полиэлектролита могут быть закреплены функциональные молекулы, например, органических люминофоров, выполняющих роль сенсора со световой индикацией, причем в силу близкого расположения центра свечения к поверхности плазмонной наночастицы, его радиационные и кинетические характеристики будут иметь сильную зависимость от расстояния до поверхности. Это расстояние может быть изменено произвольным образом электрическим полем заряженной или поляризованной наночастицы.

Адсорбированной наночастицей опущенный слой макромолекулы создает охватывающую частицу рыхлую оболочку с регулируемой толщиной и плотностью атомов. Диэлектрические свойства такой оболочки существенно изменяют характеристики поляризуемости наносистемы “ядро–слой”, а возможность полевой модуляции геометрии слоя позволяет рассматривать ее как фактор управления плазмонными свойствами наноагрегата.

Таким образом, целью данной работы является исследование конформационных изменений однородно заряженных полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной сплюснутой золотой наночастицы, под воздействием внешнего переменного электрического поля, вектор напряженности которого направлен вдоль оси вращения наночастицы.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПУЩЕННОГО СЛОЯ В НИЗКОЧАСТОТНОМ ПОЛЕ

Формирование конформационной структуры звеньев цепи полиэлектролита, адсорбированного на сжатом проводящем заряженном наносфероиде, поляризуемом во внешнем гармонически изменяющемся электрическом поле с частотой существенно меньшей плазменной частоты металла

Опущенная приповерхностная структура адсорбированной полиэлектролитной макроцепи на поверхности наночастицы может рассматриваться как гауссова цепь, взаимодействующая с силовыми полями частицы-адсорбента [18, 21, 25]. Одно из них — это поле вандерваальсова типа поверхности нейтральной наночастицы, а второе — поле заряженной и поляризованной наночастицы во внешнем электрическом поле.

Энтропийный фактор формирования конформаций макромолекулы может быть рассчитан на основе конформационной функции $\psi(\mathbf{r})$, зависящей от радиус-вектора $\mathbf{r}$ звена цепи [27], что было сделано для случая адсорбирующего поля короткого радиуса действия в ряде работ [18, 25]. В случае переменного внешнего электрического поля $E_0 \exp(-i\omega t)$, при достаточно медленном, гармоническом его изменении с характерной частотой ω , может быть использовано квазистационарное

приближение, если частота ω будет меньше некоторой характерной частоты движения макроцепи, так называемой раузовой моды. При этом допустимо рассмотрение квазиравновесных конформаций адсорбированной полимерной молекулы.

В упрощенной модели макроцепи без объемных взаимодействий (свободно-сочлененной цепи), в описании пространственной структуры опушки адсорбированной макромолекулы выделяется энтропийный фактор $\psi^2(\mathbf{r})$, а дальнейший учет взаимодействия звеньев с полем заряженной и поляризованной НЧ сводится к введению больцмановского фактора W [18, 24, 25].

Для описания поля заряженных и/или поляризованных эллипсоидов вращения (полуоси $a = b \neq c$) используют сфероидальные координаты $\xi = (r_1 + r_2)^2/4 - a^2$, $\eta = (r_1 - r_2)^2/4 - a^2$, φ [28], некоторой точки, где r_1 , r_2 – минимальное и максимальное расстояния от этой точки до окружности радиуса $\sqrt{a^2 - c^2}$ в плоскости xy , a – наибольший радиус окружности на поверхности сплюснутого эллипсоида вращения. Эксцентриситет такого сфероида $e = \sqrt{a^2/c^2 - 1}$. Для точек поверхности сфероида получаем $\xi = 0$. Угол φ – полярный, который изменяется в плоскости, перпендикулярной оси сфероида $\varphi \in [0, 2\pi)$. В однородном поле, направленном вдоль оси вращения сфероида характеристики поля от угла φ не зависят.

При помещении сфероидальной наночастицы в однородное электрическое поле $\mathbf{E}_0$ возникает дополнительное поле поляризованной частицы. В случае ориентации вектора $\mathbf{E}_0$ напряженности вдоль малой оси c сфероида потенциал $\Phi(\xi, \eta)$ внешнего поля $\mathbf{E}_0\mathbf{r}$ вместе с потенциалами $\varphi_Q(\xi)$ и $\varphi_P(\xi, \eta)$ поля заряженного и поляризованного сфероида может быть записан в виде [26]

$$\Phi(\xi, \eta) = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \varphi_Q(\xi) + \varphi_P(\xi, \eta). \quad (1)$$

В переменном электрическом поле, гармонически изменяющемся с достаточно высокой частотой ω , металл, из которого состоит наночастица, характеризуется диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega)$. Тогда потенциал $\varphi^{(e)}(\xi, \eta) = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \varphi_P(\xi, \eta)$ результирующего поля вне проводящего незаряженного сфероида, поляризованного в *переменном* внешнем однородном поле, параллельном его оси симметрии z , может быть записан в следующем виде (фазовый множитель $\exp(-i\omega t)$ опускается) [26]

$$\varphi^{(e)}(\xi, \eta) = \varphi_0(\xi, \eta) \times \left\{ 1 - \frac{[\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]a^2c}{\{\epsilon^{(e)} + [\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]n^{(z)}\}} \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi'}{(\xi' + c^2)^{3/2}(\xi' + a^2)} \right\}. \quad (2)$$

$$n^{(z)} = \frac{1 + e^2}{e^3}(e - \arctg e),$$

$$\varphi_0(\xi, \eta) = -E_0 z = -E_0 \left[\frac{(\xi + c^2)(\eta + c^2)}{c^2 - a^2} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь, в (2), $\epsilon^{(e)}$ – не зависящая от частоты диэлектрическая проницаемость окружающей среды (растворителя).

Потенциал поля вдали от поверхности незаряженного сфероида

$$\varphi^{(e)}(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \alpha^{(j)}(\omega)\mathbf{E}_0\mathbf{r}/r^3, \quad (4)$$

где $\alpha^{(j)}(\omega)$ – дипольная динамическая поляризуемость сфероида, представляющая собой тензор второго ранга и в системе главных осей принимающая диагональную форму

$$\alpha^{(j)}(\omega) = \frac{a^2c}{3} \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}}{\epsilon^{(e)} + [\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]n^{(j)}}, \quad j = x, y, z. \quad (5)$$

Постоянные множители $n^{(j)}$ – коэффициенты деполаризации сфероида, причем $n^{(x)} = n^{(y)} = \frac{1}{2}[1 - n^{(z)}]$. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ материала наночастицы представлена обобщенной моделью Друде–Лоренца [29]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (6)$$

где ω_p , γ – плазменная частота и частота столкновений электронов металла; ϵ_{∞} – постоянная высокочастотная часть диэлектрической проницаемости металла, вводимая в связи с необходимостью учета межзонных переходов в металле. Однако при частотах существенно ниже плазменной ω_p фактор поляризуемости

$$\frac{[\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]a^2c}{\{\epsilon^{(e)} + [\epsilon(\omega) - \epsilon^{(e)}]n^{(z)}\}}, \quad (7)$$

фигурирующий перед интегралом в правой части выражения (2), и практически совпадающий с (7), фактически утрачивает зависимость от частоты. Для более детального анализа этой зависимости в области “конформационного резонанса”, т.е. частот порядка 10^9 – 10^{10} Гц, воспользуемся формулой предельного перехода от диэлектрической проницаемости металла (6) к выражению, содержащему удельную проводимость $\sigma = \text{const}$ металла без учета ее дисперсии [28]

$$\epsilon(\omega) \rightarrow i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad \omega \ll \omega_p. \quad (8)$$

Сферическая наночастица

Для дипольной поляризуемости проводящей сферической наночастицы радиуса R коэффициенты деполяризации $n^{(j)} = 1/3$ для всех трех значений j , и тогда для частот $\omega \ll \omega_p$ получаем

$$\alpha_S(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon^{(e)}}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon^{(e)}} R^3 \rightarrow \frac{i4\pi\sigma - \omega\varepsilon^{(e)}}{i4\pi\sigma + 2\omega\varepsilon^{(e)}} R^3. \quad (9)$$

Тогда действительная и мнимая части дипольной поляризуемости $\alpha_S(\omega)$ могут быть записаны в виде

$$\alpha'_S(\omega) = \frac{(4\pi\sigma)^2 - 2\omega^2\varepsilon^{(e)2}}{(4\pi\sigma)^2 + 4\omega^2\varepsilon^{(e)2}} R^3, \quad (10)$$

$$\alpha''_S(\omega) = \frac{12\pi\sigma\omega\varepsilon^{(e)}}{(4\pi\sigma)^2 + 4\omega^2\varepsilon^{(e)2}} R^3. \quad (11)$$

Для частоты ω_0 переключения знака поляризации наночастицы из (10) получаем

$$\omega_0 = (2\sqrt{2}\pi/\varepsilon^{(e)})\sigma.$$

Отметим, что выражения (9) и (10)–(11) могут быть получены не только на основе использования предельного перехода (8), но и путем решения уравнений для поля внутри и снаружи проводящей наночастицы, с последующей сшивкой полученных решений на граничной сфере радиуса R . Нетрудно показать, что в пределе очень низких частот $\omega \rightarrow 0$ из (10) и (11) получаем

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \alpha'_S(\omega) = \left[1 - \frac{6\omega^2\varepsilon^{(e)2}}{(4\pi\sigma)^2} \right] R^3, \quad (12)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \alpha''_S(\omega) = \frac{3\varepsilon^{(e)}\omega}{4\pi\sigma} R^3. \quad (13)$$

Из (10) следует, что все возможные значения $\alpha'_S(\omega)/R^3$ действительной части поляризуемости принадлежат отрезку $[-1/2, 1]$. Мнимая часть поляризуемости $\alpha''_S(\omega)$ определяет не только диссипацию энергии внешнего электромагнитного поля в наночастице, но и амплитуду колебаний части наведенного дипольного момента $\alpha''_S(\omega)E_0 \exp(-i\omega t + i\pi/2)$ и колебания соответствующей дипольной составляющей поля, сдвинутые по фазе на величину $\pi/2$ относительно колебаний внешнего поля $E_0 \exp(-i\omega t)$. Синфазными с затравочным полем будут колебания части поляризуемости $\alpha'_S(\omega)E_0 \exp(-i\omega t)$ и соответствующие ей колебания вторичного, т.е. наведенного поля.

Сфероидальная наночастица

В случае сфероидальной наночастицы для диагональных компонент $\alpha^{(j)}(\omega)$ тензора поляризуемости из (5) и (8) получаем

$$\alpha^{(j)}(\omega) = \frac{a^2 c}{3} \frac{i4\pi\sigma - \omega\varepsilon^{(e)}}{\omega\varepsilon^{(e)} + [i4\pi\sigma - \omega\varepsilon^{(e)}] n^{(j)}}, \quad (14)$$

$j = x, y, z.$

Тогда для соответствующих (14) действительной и мнимой частей тензора поляризуемости сфероида можем записать

$$\alpha'^{(j)}(\omega) = \frac{a^2 c}{3} \frac{(4\pi\sigma)^2 n^{(j)} - \omega^2\varepsilon^{(e)2} [1 - n^{(j)}]}{\omega^2\varepsilon^{(e)2} [1 - n^{(j)}]^2 + [4\pi\sigma n^{(j)}]^2}. \quad (15)$$

$$\alpha''^{(j)}(\omega) = \frac{a^2 c}{3} \frac{4\pi\sigma\omega\varepsilon^{(e)}}{\omega^2\varepsilon^{(e)2} [1 - n^{(j)}]^2 + [4\pi\sigma n^{(j)}]^2}. \quad (16)$$

Для частоты ω_0 переключения знака поляризации в этом случае из (15) следует

$$\omega_0 = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon^{(e)}} \sqrt{\frac{n^{(j)}}{1 - n^{(j)}}}, \quad (17)$$

откуда при $n^{(j)} = 1/3$ вытекает значение частоты $\omega_0 = (2\sqrt{2}\pi/\varepsilon^{(e)})\sigma$ для шара.

Простой оценочный расчет величин $\alpha'_S(\omega)/R^3$ и $\alpha^{(z)}(\omega)/(a^2 c)$ в области частот “конформационного резонанса”, т.е. $\sim 10^9 - 10^{10}$ Гц, выполненный на основе выражений (10) или (15) для сферических или сфероидальных наночастиц из металлов с высокой проводимостью типа Ag или Au ($4\pi\sigma \sim 10^{16} - 10^{17}$ с⁻¹) показал, что величи-

ны $\alpha'_S(\omega)/R^3$ и $\alpha^{(z)}(\omega)/(a^2 c)$ отличаются от 1 лишь в шестом знаке. Поэтому частотная зависимость поляризуемостей $\alpha_S(\omega)$ и $\alpha^{(j)}(\omega)$ будет проявляться более заметно в случае наночастиц с низкой удельной проводимостью, порядка $4\pi\sigma \sim 10^9 - 10^{10}$ с⁻¹. Проводимость такого порядка величины имеют чистые или слаболегированные полупроводники типа Ge.

Для сплюснутого сфероида, несущего на себе избыточный заряд Q возникает дополнительный электростатический потенциал поля вне сфероида ($a = b > c$) [28]

$$\varphi_Q(\xi) = \frac{Q}{\sqrt{a^2 - c^2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{\xi + c^2}}. \quad (18)$$

Энергия взаимодействия суммарного электрического поля с группой звеньев полиэлектролита с характерным электрическим зарядом q' отдель-

ного сегмента (единичного звена или группы звеньев) принимает вид:

$$V_{tot}(\xi, \eta) = q' \varphi_Q(\xi) + q' \varphi^{(e)}(\xi, \eta). \quad (19)$$

Больцмановский фактор $W(\xi, \eta)$, определяющий вероятность обнаружения полимерного звена в точке с координатами ξ, η в равновесной конфигурации опущенной системы, в случае макроцепей полиэлектролита получаем на основе потенциала $V_{tot}(\xi, \eta)$, определенного формулой (19) при тепловой энергии kT

$$W(\xi, \eta) = \exp \left\{ -\frac{q'}{kT} [\varphi_Q(\xi) + \varphi^{(e)}(\xi, \eta)] \right\}. \quad (20)$$

Его роль в формировании конформаций макроцепи при ее адсорбции на поляризованной вытянутой сфероидальной наночастице, в рамках модели несвязанных звеньев во внешнем поле была исследована в [21, 24]. В рамках такой модели вклад квазистационарного поля (19) в появление равновесных конформаций макромолекулы учитывался исключительно посредством введения этого фактора с энергией взаимодействия звеньев с этим полем, а короткодействующий вандерваальсов потенциал служил лишь для закрепления на наночастице фрагментов полимера, контактирующих с ее поверхностью.

Итоговое радиально-угловое распределение плотности $n(\xi, \eta)$ звеньев макроцепи полиэлектролита, адсорбированной сплюснутым поляризованным наносфероидом в приближении независимого действия энтропийного и силового факторов [18, 25] принимает следующий вид

$$n(\xi, \eta) = \psi^2(\xi, \eta) \exp \left[-\frac{V_{tot}(\xi, \eta)}{kT} \right]. \quad (21)$$

Таким образом, равновесное распределение плотности сегментов цепи формируется двумя факторами в (21). Энтропийный фактор $\psi^2(\xi, \eta)$ учитывает не только линейную память макроцепи, но и детали кривизны поверхности адсорбирующей наночастицы и потенциала адсорбции с коротким радиусом действия [18, 25]. Больцмановский фактор (20) в модели независимых звеньев содержит в себе всю информацию о взаимодействии полимера с электрическим полем. Конформационные функции $\psi^2(\xi, \eta)$ на поверхности сплюснутого сфероида могут быть вычислены, например, как это было сделано в работах [18, 25].

Конформационные и релаксационные свойства макроцепей будут претерпевать изменения в приповерхностном слое адсорбирующих твердых поверхностей. Особенно заметным будет влияние поля адсорбента в случае плотной структуры опушки в слое достаточно малой толщины. Однако, в хорошем растворителе, при достаточно коротком радиусе притяжения поверхности, адсор-

бировавшись на ней будет лишь относительно малая часть звеньев цепи. Тогда качественная картина, отражающая конформационные свойства опущенной структуры, будет больше напоминать структуру гауссова клубка, нежели более плотного образования, с другими характеристиками строения и подвижности. В используемой аналитической модели радиус притяжения поверхности не просто мал, еще и очень малую (дельта-функциональную) протяженность имеет связанная с ним потенциальная яма.

Как известно, при комнатных температурах частота γ столкновений электронов с фононами в разных металлах и полупроводниках принимает значения $\sim 10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$. В случае, когда длина свободного пробега электронов может оказаться сравнимой с размерами самой частицы, рассеяние электронов проводимости на ее поверхности будет приводить к уменьшению времени релаксации импульса, т.е. увеличению частоты столкновений.

Особенно важным этот эффект становится для наночастиц, с их высоким отношением площади поверхности к объему. Это увеличение частоты γ_{sc} , вызванное действием поверхности, пропорционально скорости Ферми v_F : $\gamma_{sc} = A v_F / R$, где R — эффективный радиус наночастицы, A — параметр, описывающий степень потери когерентности при рассеянии электрона на поверхности. Частота γ суммарного рассеяния электронов в случае наночастиц может быть представлена эмпирической формулой [30]:

$$\gamma = \gamma_{bulk} + \gamma_{sc}, \quad (22)$$

в которой γ_{bulk} определена процессами столкновения электронов в объемном образце металла.

Значение параметра A для серебра и золота лежит в пределах $0.1 < A < 0.7$ и $v_F \approx 1.4 \text{ нм/фс}$ для Au и Ag [31]. Зависимость частоты столкновения электронов от радиуса R и температуры T металлической наночастицы такова, что, например, для золотой наночастицы радиуса 70 нм, частота столкновений, при которой рассеяние на поверхности становится более существенным, чем электрон-фононное рассеяние при температуре $T = 35 \text{ К}$, и составляет $\gamma \approx 2 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [32]. Для частиц радиусом менее 70 нм необходимо учитывать рассеяние электронов поверхностью частицы. Уменьшение частоты γ приводит к повышению разрешения линий оптического спектра поглощения наночастицами. Так, уменьшение радиуса наночастицы до значений $R < 10 - 15 \text{ нм}$ приводит к резкому увеличению частоты γ_{sc} на порядок ($\gamma \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$), что делает температурный метод увеличения времени релаксации электронов в металлических телах малых размеров неэффективным. Для проведения спектральных оптиче-

ских измерений с высоким разрешением для систем, содержащих проводящие наночастицы, необходима совместная оптимизация геометрических и термодинамических параметров. Фактически критическим значением радиуса наночастицы при котором рассеяние электронов поверхностью дает вклад, сравнимый с электрон-фононным рассеянием при температуре $T = 35$ К, является радиус около 70 нм [32].

Для частот переменного поля в области “конформационного резонанса”, т.е. порядка 10^9 – 10^{10} Гц, диэлектрическая проницаемость металла выражается через удельную проводимость $\sigma = \text{const}$ металла без учета ее дисперсии [28]

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &\rightarrow i \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \\ \text{или } \varepsilon(\omega) &= i \frac{\omega_p^2}{\omega\gamma} = i \frac{\omega_p^2}{\omega(\gamma_{\text{bulk}} + A v_F/R)}, \end{aligned} \quad (23)$$

где ω_p — плазменная частота металла. Таким образом, для малых частиц, и в случае низких частот, порядка 10^9 – 10^{10} Гц, как и в [32], для частот порядка плазменных, эффект рассеяния электронов на поверхности наночастицы будет заметным.

На основе изложенной модели были рассчитаны пространственные распределения плотности звеньев полиэлектролита на поверхности металлической наночастицы, составленной из двух одинаковых сферических сегментов радиуса R , при различной величине амплитуды напряженности внешнего электрического поля E_0 : 10^6 и 10^7 В/см, с направлением вектора E_0 вдоль оси z . При этом использовались следующие значения параметров модели: заряд звена $q' = -2|q_e|$; большие полуоси сплюснутого сфероиды $a = b = 5$ нм; малая полуось сфероиды $c = 3$ нм; радиус сферы, из которой вырезаны сферические сегменты, $R \approx 5.7$ нм; дельта-функциональная потенциальная яма располагалась на расстоянии $r_0 = R + 0.5$ нм, параметр глубины потенциальной ямы принимался равным $\alpha = 5 \times 10^{-3}$ эВ нм; температура $T = 300$ К; размер звена $a = 0.5$ нм.

Наблюдалось, что при увеличении амплитуды напряженности электрического поля, за половину периода его колебания, происходило смещение звеньев макроцепи полиэлектролита в определенную (верхнюю или нижнюю) положительно заряженную половину поверхности сфероидальной наночастицы. То есть возникала асимметричная деформация полиэлектролитной опушки под воздействием внешнего электрического поля. При малых значениях амплитуды напряженности электрического поля макромолекула полиэлектролита практически однородно обволакивает наночастицу, а с ростом амплитуды большая часть плотности звеньев полиэлектролита сосредоточена около

соответствующего на данный полупериод положительно заряженного полюса поляризованной наночастицы.

3. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы было произведено с использованием программного комплекса NAMD 2.14 [33]. Модель сплюснутого золотого наносфероиды была получена путем вырезания из кристалла золота сфероиды с большими полуосями длиной 3 нм и малой полуосью длиной 1.5 нм, а его атомы в процессе МД-моделирования оставались зафиксированными.

Были рассмотрены полипептиды с однородным распределением отрицательно заряженных звеньев Asp (D, заряд $-1|q_e|$) по макроцепи, состоящей из нейтральных звеньев Ala (A). Было рассмотрено три полипептида с общей длиной 400 аминокислотных остатков:

1) полипептид P1 (суммарный заряд макроцепи $-20|q_e|$), состоящий из 380 звеньев Ala с равномерно распределенными 20 звеньями Asp — $(A_{10}DA_9)_{20}$;

2) полипептид P2 (суммарный заряд макроцепи $-40|q_e|$), состоящий из 360 звеньев Ala с равномерно распределенными 40 звеньями Asp — $(A_5DA_4)_{40}$;

3) полипептид P3 (суммарный заряд макроцепи $-80|q_e|$), состоящий из 320 звеньев Ala с равномерно распределенными 80 звеньями Asp — $(A_2DA_2)_{80}$.

Для полипептидов было использовано силовое поле CHARMM36 [34, 35]. Нековалентные взаимодействия с золотым сплюснутым наносфероидом описывались потенциалом Леннард–Джонса, параметризованным в работе [36]: глубина потенциальной ямы для атома золота задавалась равной -5.29 ккал/моль, а минимум потенциала находился на расстоянии 2.951 Å. Данный потенциал находит широкое применение при МД-моделировании пептидов на поверхностях золотых нанообъектов различной формы [37–42]. 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) [43] с шагом сетки 0.11 нм. Вся наносистема была помещена в куб с ребрами 22 нм, заполненный молекулами воды TIP3P [44].

На первом этапе были получены такие конформации однородно заряженных полипептидов, при которых они полностью обволакивали сплюснутый наносфероид. Для этого было произведено МД-моделирование отрицательно заряженных по-

липептидов Р1–Р3 на поверхности сплюснутого золотого наносфероида, положительно заряженного с полным зарядом $Q \approx 187|q_e|$. На поверхности заряженного сплюснутого металлического наносфероида распределение поверхностной плотности зарядов σ_Q описывается формулой [28]:

$$\sigma_Q = \frac{Q}{4\pi a^2 c \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4}\right)}}, \quad (24)$$

где a — длина больших полуосей, а c — длина малой полуоси, направленной вдоль оси z , которая совпадает с осью вращения сфероида. При этом поверхностная плотность в экваториальной области во столько же раз больше поверхностной плотности на полюсах сплюснутого заряженного металлического сфероида, во сколько его длина большей полуоси больше длины малой полуоси. При таком значении полного заряда Q сплюснутого наносфероида атомы, которые были расположены на поверхности на его полюсах, имели парциальные заряды [45], равные $+0.125|q_e|$, а на экваторе наносфероида заряды атомов были в два раза больше: $+0.25|q_e|$. Для компенсации избыточного заряда всей молекулярной системы добавлялись ионы натрия или хлора, которые были распределены случайным образом по всей ячейке моделирования. Полученные конформационные структуры для каждого рассмотренного полипептида были использованы в качестве стартовых конфигураций при МД-моделировании на поверхности заряженного сплюснутого золотого наносфероида, находящегося во внешнем переменном электрическом поле.

Далее было произведено МД-моделирование при постоянных температурах (термостат Берендсена) 300 и 600 К для каждого рассмотренного однородно заряженного полипептида на поверхности противоположно заряженного сплюснутого золотого наносфероида с периодическим изменением во времени его полярности с периодом колебаний $T = 2.4$ нс (частота колебаний 416.7 МГц). Шаг интегрирования был равен 1 фс. Были рассмотрены наносфероиды, заряженные с различным полным положительным зарядом $Q_1 \approx 37.5|q_e|$, $Q_2 \approx 75|q_e|$ и $Q_3 \approx 150|q_e|$. При таких значениях полного заряда сплюснутого наносфероида атомы, которые были расположены на поверхности на его полюсах, имели парциальные заряды, равные соответственно $+0.025|q_e|$, $+0.05|q_e|$ и $+0.1|q_e|$.

На поверхности поляризованного во внешнем однородном электрическом поле вдоль оси вращения сплюснутого золотого наносфероида поверхностная плотность индуцированных зарядов σ_p распределена по формуле [28]:

$$\sigma_p = \frac{\sigma_{\max} z}{c^2 \sqrt{\left(\frac{x^2 + y^2}{a^4} + \frac{z^2}{c^4}\right)}}, \quad (25)$$

где $\sigma_{\max} = \frac{p_z}{V}$ — значение поверхностной плотности заряда на полюсе вытянутого поляризованного сфероида, p_z — дипольный момент сфероида, V — объем сфероида.

Локальное электрическое поле задавалось через периодическое изменение величины зарядов атомов на поверхности сплюснутого наносфероида. При этом заряды на его поверхности изменялись так, как если бы заряженный наносфероид был помещен во внешнее переменное электрическое поле. Парциальные заряды на поверхности заряженного золотого наносфероида, распределенные по формуле (24), в дальнейшем суммировались с парциальными зарядами, индуцированными направленным вдоль оси вращения внешним электрическим полем, распределенными по формуле (25). Были рассмотрены следующие пиковые значения индуцированного дипольного момента сплюснутого наносфероида: $p_1 \approx 7.7$ и $p_2 \approx 15.4$ кД. При этих значениях дипольного момента сплюснутого наносфероида атомы на поверхности его положительно заряженного полюса имели парциальные заряды: $+0.25|q_e|$ и $+0.5|q_e|$ соответственно. Плотности этих зарядов в процессе моделирования периодически изменялись во времени по закону синуса с периодом колебаний $T = 2.4$ нс в течение 3–4 периодов колебаний. При этом каждый период колебания был разбит на 8 равных временных отрезков по 0.3 нс, в течение которых поле не изменялось, а значение дипольного момента наносфероида на выбранном отрезке задавалось путем его усреднения по всей длине отрезка. Дипольный момент сфероида наночастицы изменялся в следующей последовательности, начиная со стартовой конформации полипептида (p — пиковое значение дипольного момента): $+0.69p$ (среднее значение на участке колебаний от $\pi/8$ до $3\pi/8$), $+0.97p$ (от $3\pi/8$ до $5\pi/8$), $+0.69p$ (от $5\pi/8$ до $7\pi/8$), 0 (от $7\pi/8$ до $9\pi/8$), $-0.69p$ (от $9\pi/8$ до $11\pi/8$), $-0.97p$ (от $11\pi/8$ до $13\pi/8$), $-0.69p$ (от $13\pi/8$ до $15\pi/8$), 0 (от $15\pi/8$ до $17\pi/8$). При суммировании парциальных зарядов атомов на поверхности сплюснутого наносфероида, распределенных согласно выражениям (24) и (25), атомы, расположенные в районе экватора, при периодической переполаризации наночастицы всегда оставались положительно заряженными.

По результатам моделирования рассчитывались распределения линейной плотности атомов полипептидов вдоль оси вращения сплюснутого наносфероида, а также радиальные распределения плотности атомов полипептидов.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а и 1б [46] изображена стартовая конформация однородно заряженного полипептида РЗ, которая была получена в результате МД-моделирования на поверхности противоположно заряженной сплюснутой золотой наночастицы. Видно, что полипептид полностью обволакивает сплюснутый наносфероид. Схожие стартовые конформационные структуры были получены также и для других рассмотренных полипептидов Р1 и Р2. На рис. 2 (кривые 1) изображены распределения линейной плотности атомов полипептидов Р1 (рис. 2а) и РЗ (рис. 2б) вдоль направления оси вращения сплюснутого наносфероида в стартовой конформации. Видно, что на расстоянии около 2 нм от центра наносфероида наблюдаются пики линейной плотности атомов полипептида, появление которых связано с попаданием в расчетный слой линейной плотности в приполярной области с малой кривизной большего количества атомов полипептида. На рис. 3 (кривые 1) изображены радиальные зависимости плотности атомов полипептидов Р1 (рис. 3а) и РЗ (рис. 3б) в стартовой конформации, на которых видно, что пиковые значения плотности находятся на расстоянии примерно 3 нм от оси вращения противоположно заряженного наносфероида, то есть в его экваториальной области с наиболее высокой поверхностной плотностью электрического заряда. Это особенно хорошо выражено для полипептида РЗ (рис. 3б) с наибольшей долей заряженных звеньев на единицу длины макроцепи и связано с увеличением сил электростатического притяжения заряженной макроцепи к поверхности противоположно заряженной наночастицы.

В результате моделирования с периодическим изменением полярности заряженного сплюснутого золотого наносфероида при температуре 300 К происходило смещение звеньев однородно заряженной макроцепи полипептида в экваториальную область наночастицы. При этом в случае моделирования с пиковым значением индуцированного дипольного момента наносфероида p_2 в экваториальной области сплюснутой сфероидальной наночастицы образовывалась макромолекулярная опушка в виде узкого кольца (рис. 1б–1е), плотность атомов в которой изменялась при изменении полного заряда наночастицы. При увеличении полного заряда наночастицы от Q_1 до Q_3 увеличивалась сила притяжения противоположно заряженного полиэлектролита к поверхности наносфероида. Поэтому при самом малом рассмотренном заряде наносфероида, расположенная около экватора полиэлектролитная опушка была более рыхлая (рис. 1в и 1д). При увеличении полного заряда сплюснутого наносфероида опоясывающее полипептидное кольцо сжималось и становилось более плотным (рис. 1г и 1е). При

этом, чем больше была доля одинаково заряженных звеньев в макроцепи, тем макромолекулярная опушка была плотнее (рис. 1д и 1е).

Как было показано в работах [20, 26], образование опоясывающей полиэлектролитной опушки в экваториальной области противоположно заряженной сферической [20] или вытянутой сфероидальной наночастицы [26] связано с тем, что при периодическом изменении полярности наночастицы заряженная макроцепь начинает смещаться в экваториальную область с одноименно заряженного полюса, где электрическое поле достигает максимально возможных значений. При этом в экваториальной области наночастицы напряженность электрического поля со стороны полюсов наиболее слабая, а в районе экватора на поверхности находятся атомы металла, которые остаются положительно заряженными в течение всего периода колебаний. Поэтому звенья отрицательно заряженной макромолекулы, смещаясь с отрицательно заряженного полюса наночастицы, попадают в положительно заряженную экваториальную область и остаются там. На второй половине периода колебаний, когда на другом полюсе наночастицы индуцируется отрицательный заряд, звенья полиэлектролита смещаются в экваториальную область уже с другого полюса наночастицы. Таким образом, вся заряженная макроцепь оказывается сосредоточенной в экваториальной области наночастицы.

На поверхности сплюснутого положительно заряженного наносфероида, помещенного во внешнее переменное электрическое поле, вектор напряженности которого изменяется вдоль оси вращения сфероида, пояс из атомов металла в экваториальной области, которые остаются положительно заряженными в течение всего периода колебаний, в отличие от случая сферической [20] и вытянутой сфероидальной наночастицы [26], очень узкий. Кроме того, в районе экватора сплюснутого наносфероида поверхностная плотность электрического заряда согласно (24) наиболее высокая, а согласно (25) при смещении от центра сфероида вдоль оси вращения поверхностная плотность заряда изменяется резко, достигая значений близких к максимальным на небольшом расстоянии от экватора. Таким образом, полиэлектролит при переполяризации сплюснутого наносфероида смещается из обширных приполярных областей, доходящих согласно (25) практически до экватора, в узкую экваториальную область, образуя узкую кольцеобразную полиэлектролитную опушку, удерживаемую притяжением сильно заряженных атомов, расположенных в экваториальной области. При изменении полного заряда наносфероида плотность звеньев адсорбированной в районе экватора противоположно заряженной макроцепи меняется. При этом образуется либо рыхлое макромолекулярное кольцо при неболь-

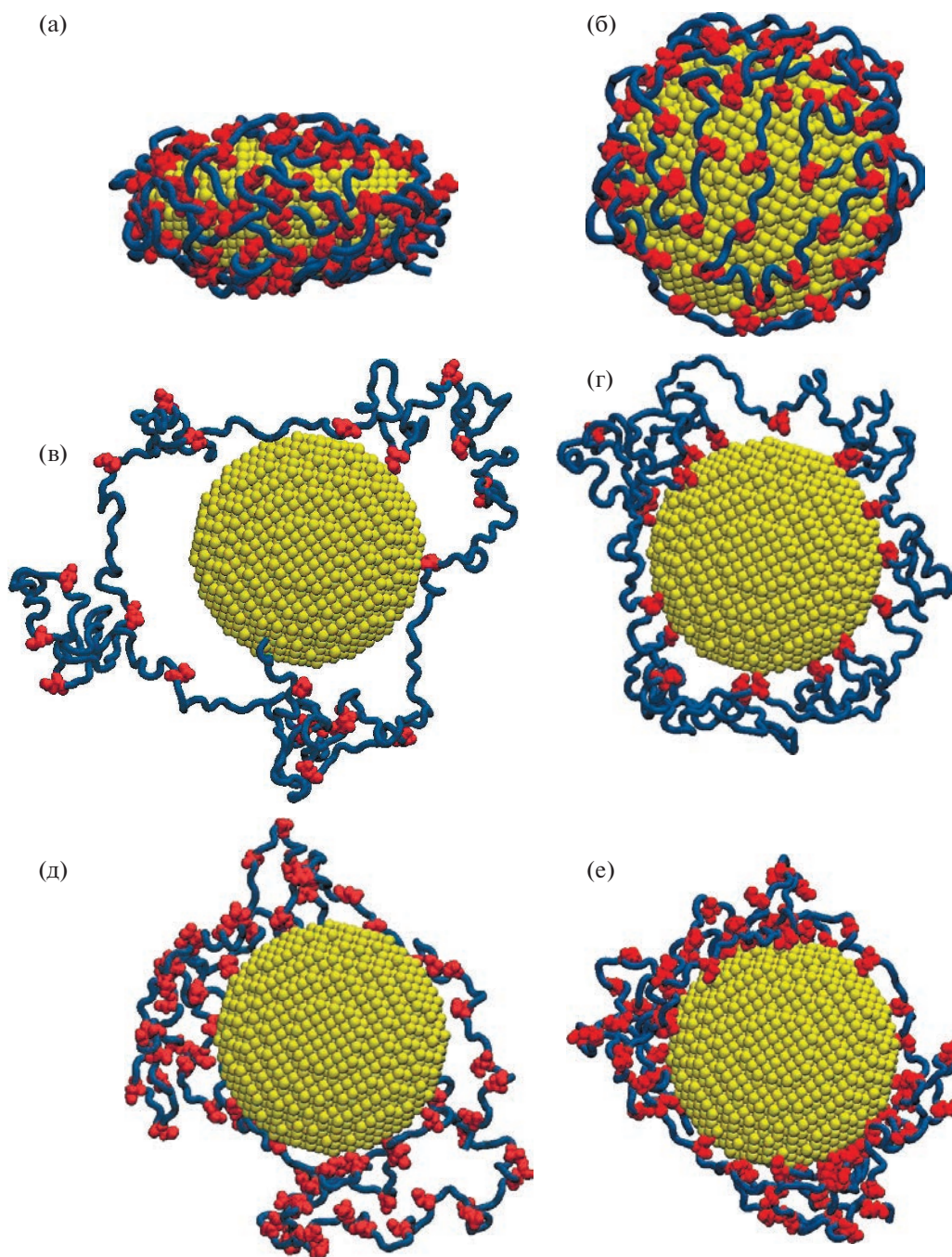


Рис. 1. Конформационные структуры полипептидов при МД-моделировании при температуре 300 К с периодическим изменением полярности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы вдоль оси вращения: а) и б) стартовые конформация полипептида РЗ (а — вид сбоку, б — вдоль оси вращения), в) конечная конформация полипептида Р1 при полном заряде наносфероида Q_1 и пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида p_2 , г) конечная конформация полипептида Р1 при Q_3 и p_2 , д) конечная конформация полипептида РЗ при Q_1 и p_2 , е) конечная конформация полипептида РЗ при Q_3 и p_2 (синяя трубка — звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp).

шом заряде наночастицы и при низком количестве заряженных звеньев в макроцепи (рис. 1в), либо плотно обволакивающий полиэлектролитный пояс при большом заряде наночастицы и большом количестве заряженных звеньев в макромолекуле (рис. 1е).

Ширина образовавшейся кольцеобразной опушки меняется слабо, в отличие от случаев сферической [20] и, особенно, вытянутой сфероидальной наночастицы [26], где ширина образовавшегося макромолекулярного пояса могла изменяться в широких пределах при изменении ве-

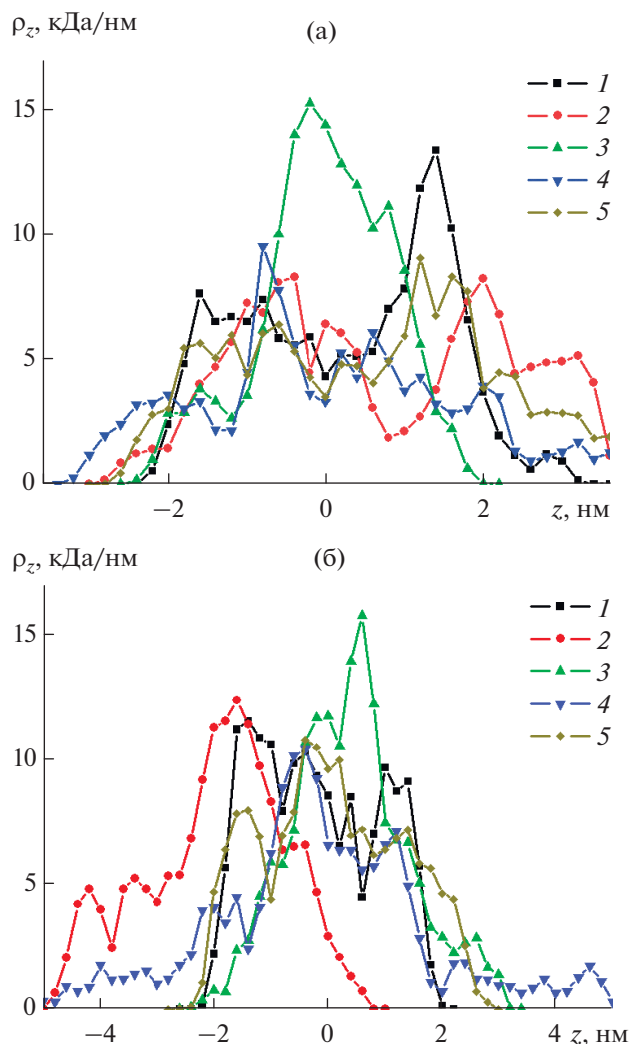


Рис. 2. Распределения линейной плотности атомов полипептидов P1 (а) и P2 (б) вдоль направления оси вращения сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы, полученные по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль оси вращения (1 – в стартовой конформации, 2 – при полном заряде наночастицы Q_1 и пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида p_2 , 3 – при Q_3 и p_2 , 4 – при Q_1 и p_1 , 5 – при Q_3 и p_1).

личин полного заряда наночастицы, амплитуды напряженности внешнего переменного электрического поля, а также количества заряженных звеньев в макроцепи. Ширина опоясывающей макромолекулярной опушки рассчитывалась как толщина слоя макроцепи вблизи поверхности наночастицы вдоль оси вращения наносфероида (вдоль которой изменялся вектор внешнего электрического поля). При переполаризации положительно заряженного наносфероида, заряд атомов, расположенных на его поверхности в приполярных областях, периодически изменяет знак, а в экваториальной области образуется пояс из находящихся

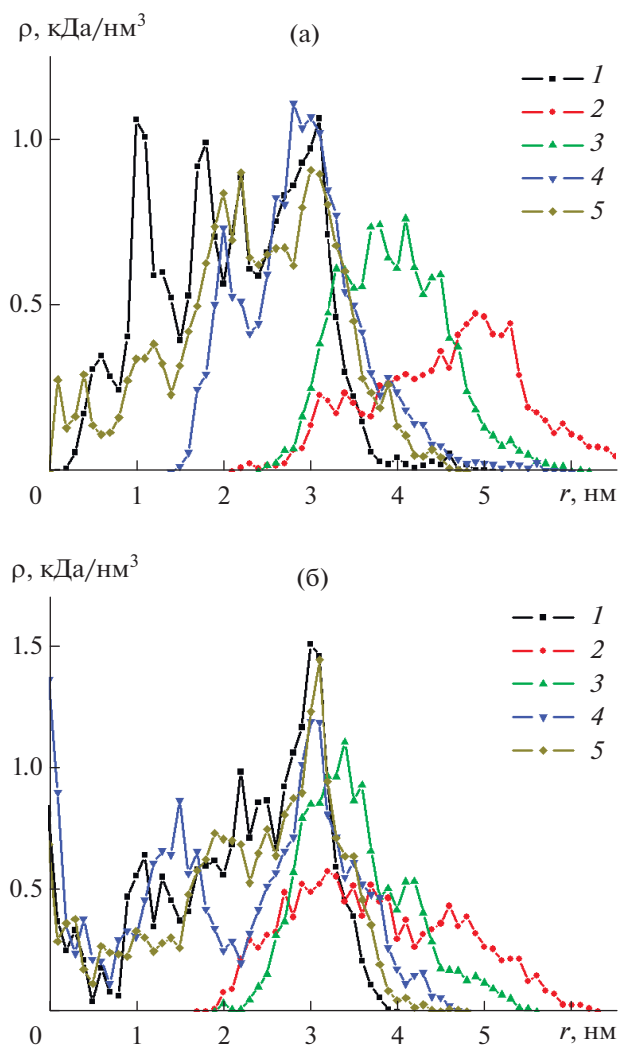


Рис. 3. Радиальные зависимости плотности атомов полипептидов P1 (а) и P2 (б) на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы, полученные по окончании МД-моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности наносфероида вдоль оси вращения (1 – в стартовой конформации, 2 – при полном заряде наночастицы Q_1 и пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида p_2 , 3 – при Q_3 и p_2 , 4 – при Q_1 и p_1 , 5 – при Q_3 и p_1).

ся на поверхности атомов металла, которые не изменяют знак заряда при периодическом изменении полярности наносфероида и всегда остаются положительно заряженными. Чем выше полный заряд наночастицы и меньше амплитуда внешнего переменного электрического поля, тем больше ширина этого пояса, которая определяется по результатам суммирования парциальных зарядов атомов на поверхности сплюснутого наносфероида, распределенных согласно выражениям (24) и (25). В данном поясе заряженных атомов на поверхности наночастицы адсорбируются заря-

женные звенья макромолекулы полиэлектролита. Поэтому ширина опоясывающей полиэлектролитной опушки тем больше, тем больше этого пояса на поверхности наночастицы. У сплюснутого сфероида при изменении полного заряда и дипольного ширина такого пояса менялась слабо согласно формулам (24) и (25), а сам пояс был сосредоточен около экватора на краю наносфероида, если смотреть на него вдоль оси вращения. Поэтому и толщина полиэлектролитного слоя для рассмотренного наносфероида вблизи поверхности была около 1 нм. На поверхности сферической наночастицы радиуса 1.5 нм [20], который равен длине малой полуоси рассмотренного сплюснутого наносфероида, толщина полиэлектролитного слоя достигала значений более 2 нм. Но наиболее сильно толщина полиэлектролитного слоя изменялась на поверхности вытянутого наносфероида [26] с большой полуосью длиной 6 нм и малыми полуосями длиной 1.5 нм. В данном случае его ширина изменялась от 1.5 до 6 нм.

При моделировании при различных комбинациях полного положительного заряда наносфероида отрицательно заряженных полипептидов добавлялось от 3 до 167 ионов того или иного знака. Так как данные ионы были распределены случайно по всей ячейке моделирования, то на поверхности заряженного наносфероида или макроцепи полиэлектролита адсорбировались лишь некоторые из них. Большая часть ионов хаотически перемещалась на значительном расстоянии от наносфероида с адсорбированным на нем полипептидом. Это происходило потому, что заряды макроцепи и наносфероида частично компенсировали друг друга, а также из-за того, что с увеличением расстояния от наносфероида в воде электрическое поле гибридной наносистемы значительно снижалось, оказывая значимое влияние только на близко расположенные ионы. При изменении дипольного момента наночастицы некоторые из общего числа ионов адсорбировались в противоположно заряженной в данный момент времени области сплюснутого наносфероида, то есть отдельные ионы периодически смещались от одного полюса к другому. В целом противоионы не оказывали значимого влияния на адсорбцию макроцепи и ее конформационные изменения.

На рис. 2 (кривые 2–3) и рис. 3 (кривые 2–3) изображены распределения линейной плотности атомов полипептидов P1 (рис. 2а) и P2 (рис. 2б) вдоль направления оси вращения сплюснутого наносфероида и радиальные зависимости плотности атомов этих же полипептидов (рис. 3), полученные по окончании моделирования при температуре 300 К с периодическим изменением полярности наночастицы при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида p_2 . Видно, что при увеличении полного заряда наночастицы профиль распределения ли-

нейной плотности атомов полипептида P1 постепенно сужается (рис. 2а) к центру наночастицы, а профиль радиального распределения плотности атомов полипептида P1 (рис. 3а) при этом сжимается к краю наносфероида, если смотреть на наносфероид вдоль оси вращения. Это говорит о том, что при увеличении полного заряда наночастицы макромолекулярное кольцо сужается и становится более плотным. При максимальном значении полного заряда Q_3 наблюдается самый высокий пик линейной плотности атомов полипептида P1 вблизи начала координат (рис. 2а, кривая 3), что советует образованию узкого и плотного макромолекулярного кольца в экваториальной области.

Для полипептида P3 при увеличении полного заряда наносфероида и при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида p_2 наблюдается схожий характер изменений линейного (рис. 2б) и радиального (рис. 3б) распределений плотности атомов макроцепи и, соответственно, перестройки конформационной структуры опоясывающей полиэлектролитной опушки. Однако, на кривой 2 (рис. 2б) видно, что профиль линейного распределения плотности атомов макромолекулы немного смещен в область отрицательных значений по оси абсцисс. Это связано с тем, что из-за более высокого по сравнению с другими полипептидами количества заряженных звеньев в полипептиде P3 при переполяризации наночастицы происходит смещение образовавшегося полиэлектролитного кольца вдоль оси вращения наносфероида. Это видно на рис. 4а и 4б, где изображены конформационные структуры полипептида P3 на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы на последнем периоде моделирования с периодическим изменением полярности при температуре 300 К в моменты времени, когда ее дипольный момент имеет максимальное значение и направлен в разные стороны.

При увеличении полного заряда наночастицы такие колебания вдоль оси вращения наносфероида становились все меньше (рис. 4в). Это хорошо видно на рис. 5а, где изображены распределения линейной плотности атомов полипептида P3 вдоль направления оси вращения сплюснутой сфероидальной наночастицы на последнем периоде моделирования с периодическим изменением ее полярности при температуре 300 К и при пиковом значении индуцированного дипольного момента p_2 . Видно, что профили распределений линейной плотности атомов полипептида при различных направлениях дипольного момента смещены относительно начала координат тем сильнее, чем меньше полный заряд наночастицы (рис. 5а). Такой характер смещения полиэлектролитной опушки вдоль оси вращения при температуре 300 К наблюдался только для полипептида P3 и связан с

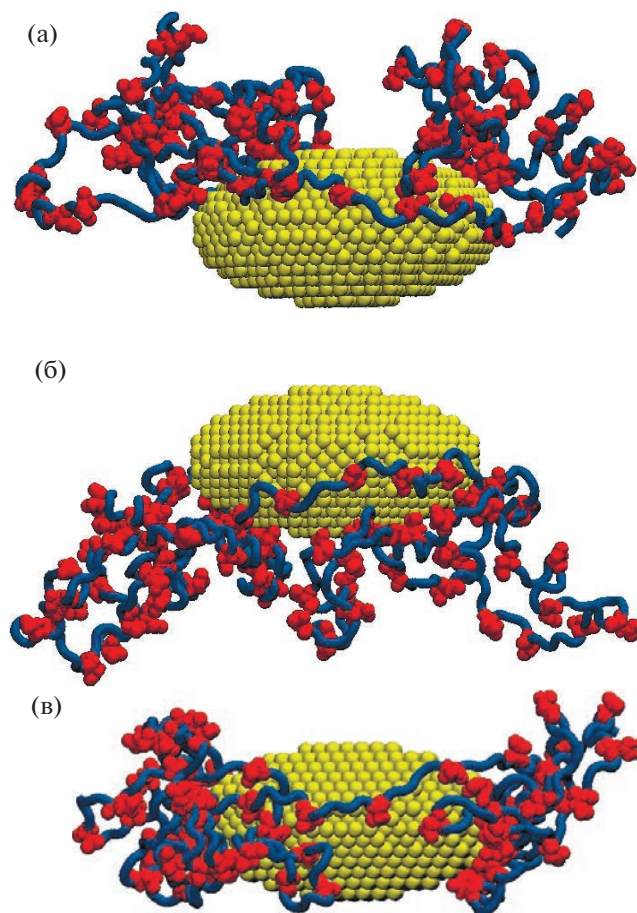


Рис. 4. Конформационные структуры полипептида P3 на поверхности сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением полярности при температуре 300 К в момент времени, когда ее дипольный момент имеет максимальное значение (вид сбоку): а) дипольный момент наночастицы направлен снизу — вверх при Q_1 и p_2 , б) дипольный момент наночастицы направлен сверху-вниз при Q_1 и p_2 , в) дипольный момент наночастицы направлен сверху-вниз при Q_3 и p_2 (синяя трубка — звенья Ala, красным цветом изображены звенья Asp).

тем, что силы, действующие на него со стороны заряженных вследствие поляризации приполярных областей, наиболее значительные. Такие же смещения кольцеобразной опушки наблюдались также для полипептидов P1 (рис. 5в) и P2 при температуре моделирования 600 К, а для полипептида P3 при температуре 600 К они были еще ярче выражены (рис. 5б), так как при более высокой температуре из-за более легкого преодоления потенциальных барьеров конформационная структура макроцепи под воздействием переменного электрического поля изменялась легче.

В случае моделирования при температуре 300 К с пиковым значением индуцированного дипольного момента сплюснутого золотого наносфероид

p_1 перестройка конформационной структуры адсорбированной макромолекулы со смещением звеньев в экваториальную область была выражена слабо. Из-за малых значений наведенного дипольного момента наносфероид сил, действующих со стороны индуцированных в приполярных областях зарядов на макроцепь, было недостаточно для преодоления вандерваальсова и электростатического, обусловленного полным зарядом наночастицы, притяжения макромолекулы к поверхности. Поэтому изменения на кривых линейных (рис. 2, кривые 4–5) и радиальных (рис. 3, кривые 4–5) распределений не такие яркие, как в случае моделирования при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероид p_2 . При этом линейные и радиальные зависимости плотности атомов макроцепи изменяются сильнее при более низком значении полного заряда наночастицы (рис. 2 и 3, кривые 4–5). На графике линейных распределений плотности атомов полипептида P3 (рис. 2б, кривые 4–5) видно появление пика в районе экватора, что говорит об образовании кольцеобразной опушки. При этом такой эффект у полипептидов с более низким числом заряженных звеньев выражен значительно слабее (рис. 2а, кривые 4–5). На графике радиальных распределений атомов полипептидов (рис. 3, кривые 4–5) наблюдается частичное смещение звеньев макроцепи к экватору, но при этом, в отличие от случая моделирования при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероид p_2 (рис. 3, кривые 2–3) в приполярных областях остается достаточно большое количество атомов адсорбированных полипептидов.

В случае МД-моделирования при температуре 600 К с пиковым значением индуцированного дипольного момента сплюнутого золотого наносфероид p_1 полиэлектролитная опушка совершала периодические колебания вдоль оси вращения, но они, в отличие от моделирования при пиковом дипольном моменте p_2 , не приводили к значительному смещению всей макроцепи. Так, на рис. 5г видно, что при изменении направления дипольного момента сплюнутого наносфероид p_2 наблюдается увеличение линейной плотности атомов полипептида то на одной, то другой половине наносфероид, разделенной экватором. При этом в целом профиль линейного распределения атомов полиэлектролита не смещался, в отличие от случая моделирования при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероид p_2 (рис. 5а–5в).

Таким образом, в случае металлических наночастиц (Ag, Au), рассматриваемых ниже в МД-моделировании, для расчета переменных полей в диапазоне частот порядка 10^9 – 10^{10} Гц можно использовать статические поляризуемости $\alpha^{(j)}(\omega) \rightarrow \alpha^{(j)}(0)$ наночастиц как сфероидальной, так и любой дру-

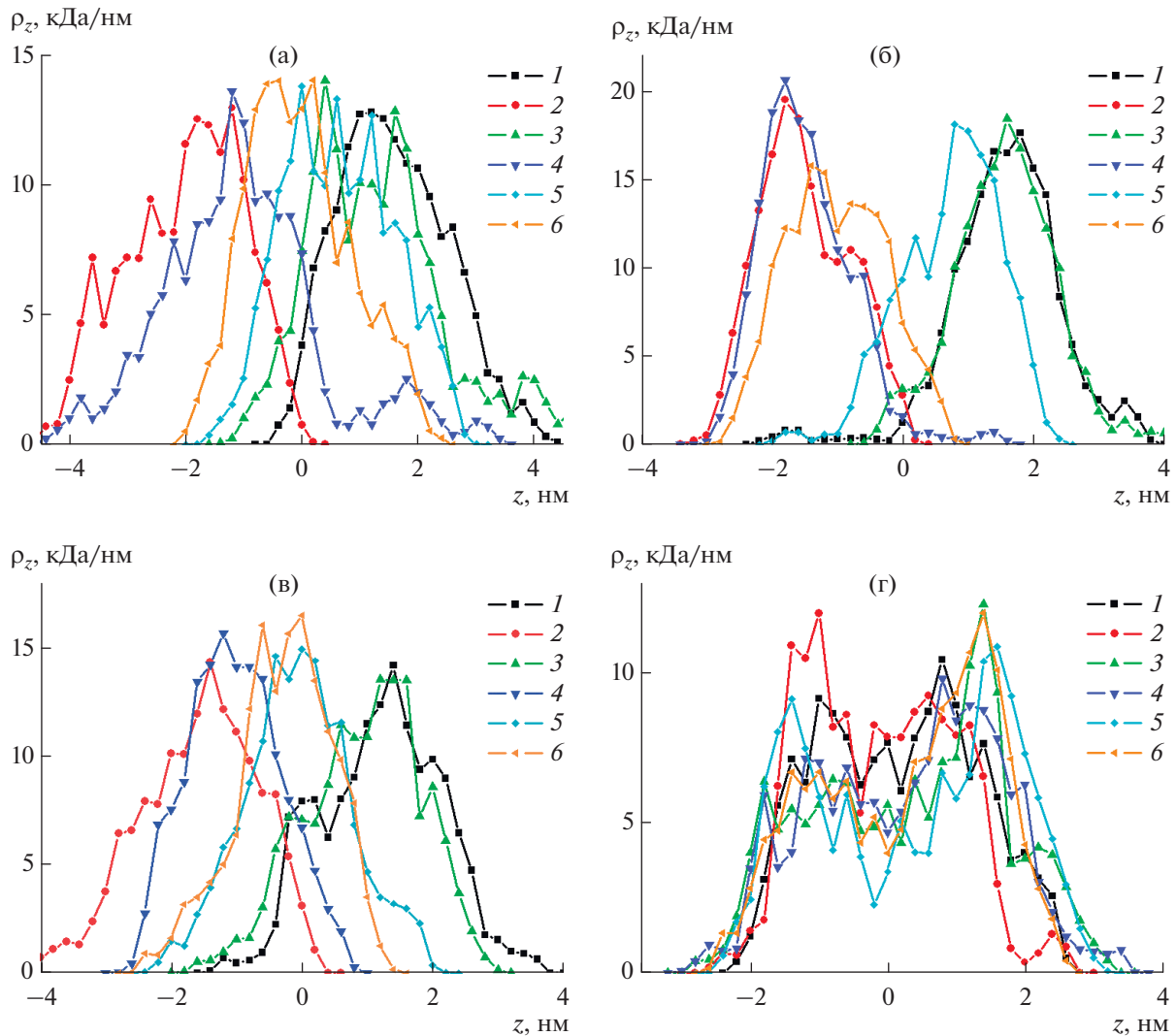


Рис. 5. Распределения линейной плотности атомов полипептида РЗ (а и б) и Р1 (в, г) вдоль направления оси вращения сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы на последнем периоде МД-моделирования с периодическим изменением ее полярности при температуре 300 К (а) и 600 К (б, в, г) при пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида p_2 (а, б, в) и p_1 (г). Цифрами обозначены распределения линейной плотности атомов по окончании временного отрезка МД-моделирования с параметрами: 1) $+0.97p$ и Q_1 , 2) $-0.97p$ и Q_1 , 3) $+0.97p$ и Q_2 , 4) $-0.97p$ и Q_2 , 5) $+0.97p$ и Q_3 , 6) $-0.97p$ и Q_3 .

гой формы. При этом точное выражение для потенциала поля вне незаряженного ($Q = 0$) проводящего сплюснутого эллипсоида вращения, справедливое и вблизи поверхности частицы, находящейся в постоянном внешнем однородном поле E_0 параллельном оси z принимает вид [28]

$$\varphi_{st}^{(e)}(\xi, \eta) = -E_0 z \left[1 - \frac{\sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{c^2 + \xi}}}{\sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}} \right].$$

Тогда потенциал $\varphi^{(e)}(\xi, \eta; t)$ соответствующего переменного поля вне сфероида можно записать

как $\varphi^{(e)}(\xi, \eta; t) = \varphi_{st}^{(e)}(\xi, \eta) \exp(-i\omega t)$. Вдали от поверхности незаряженного сфероида, в соответствии с (4) получаем

$$\varphi^{(e)}(\mathbf{r}, t) = [-\mathbf{E}_0 \mathbf{r} + \alpha^{(j)}(0) \mathbf{E}_0 \mathbf{r} / r^3] \exp(-i\omega t).$$

Как уже отмечалось в разделе 2, частотные зависимости дипольных поляризуемостей $\alpha_s(\omega)$ и $\alpha^{(j)}(\omega)$ становятся существенными в случае наночастиц с относительно низкой электропроводностью σ , порядка $10^9 - 10^{10} \text{ c}^{-1}$. Проводимость такого порядка типична для чистых или слабелегированных Ge полупроводников. При адсорбции полимеров на слабелегированных полупровод-

никовых наночастицах появляется возможность более гибкого воздействия на конформационные переходы в макроцепной опушке переменным электрическим полем изменяемой частоты в диапазоне 10^9 – 10^{10} Гц.

В результате МД-моделирования однородно заряженных полипептидов на поверхности противоположно заряженной сплюснутой сфероидальной золотой наночастицы в переменном электрическом поле происходили значительные изменения конформационной структуры адсорбированной макроцепи полиэлектролита, которые зависели от амплитуды вектора напряженности внешнего переменного электрического поля, величины полного заряда наносфероида, а также от числа заряженных звеньев на единицу длины макроцепи.

При низкой температуре МД-моделирования и высоком пиковом значении индуцированного дипольного момента сплюснутого металлического наносфероида в его экваториальной области образовывалась узкая кольцеобразная полиэлектролитная опушка. Плотность атомов макроцепи в этой опушке увеличивалась при увеличении полного заряда наносфероида и количества заряженных звеньев на единицу длины полиэлектролита. При уменьшении доли заряженных звеньев в полиэлектролите и полного заряда наночастицы опоясывающая кольцеобразная макромолекулярная опушка становилась более рыхлой.

При высокой температуре МД-моделирования и высоком пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида для всех рассмотренных полипептидов, а для полипептида с наибольшим количеством заряженных звеньев и при низкой температуре, наблюдались периодические смещения образовавшегося узкого макромолекулярного кольца вдоль оси вращения сплюнутого золотого наносфероида вслед за изменением направления вектора поляризующего электрического поля. Амплитуда таких колебаний кольцеобразной полиэлектролитной опушки была тем выше, чем меньше был полный заряд наночастицы и больше доля заряженных звеньев в макроцепи.

В случае МД-моделирования при низком пиковом значении индуцированного дипольного момента наносфероида и низкой температуре происходило частичное смещение звеньев полиэлектролита из приполярных областей сплюнутого наносфероида в его экваториальную область, которое было тем сильнее, чем был меньше полный заряд наночастицы. При увеличении температуры происходили периодические изменения конформационной структуры адсорбированного полиэлектролита, приводящие к частичному смещению звеньев из одной половины наносфероида в другую.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе анализировалась конечная конформация полипептида. Выделить энтропийный фактор сам по себе при выполнении МД-моделирования сложно, поскольку в ходе проведения такого моделирования помимо учета взаимодействия зарядов цепи с полем поляризованной наночастицы учитывались и объемные взаимодействия звеньев друг с другом. МД-моделирование дает результирующую картину без разложения на отдельные составляющие, связанные с энтропийным, либо силовыми факторами. Очевидно, что наблюдаемое смещение звеньев в некоторую область фрагмента поверхности наносфероида отражает и результат действия энтропийного фактора, препятствующего одностороннему смещению сегментов макроцепи в поле. То есть при воображаемом “отключении” энтропийного фактора указанные смещения звеньев были бы еще более ярко выраженными. В предложенной аналитической модели энтропийный фактор формируется на основе анализа конформационной статистики гауссовой цепи, т.е. в пренебрежении объемными взаимодействиями. По этой причине, предсказания аналитической модели следует рассматривать как носящие качественный, иллюстративный характер. Они будут соответствовать реальной ситуации тем в большей степени, чем более приемлемой будет становиться модель гауссовой цепи (хороший растворитель, малые, или скомпенсированные объемные взаимодействия звеньев).

Такие конформационные изменения заряженных полиэлектролитов, адсорбированных на поверхности противоположно заряженной сплюнутой металлической наночастицы, под воздействием внешнего переменного электрического поля или электромагнитного излучения могут найти применение при создании и улучшении характеристик сенсоров и нанозондов, работа которых основана на эффекте гигантского комбинационного рассеяния, а также в других устройствах наноэлектроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Szekeres G.P., Montes-Bayón M., Bettmer J., Kneipp J.* Fragmentation of proteins in the corona of gold

- nanoparticles as observed in live cell surface-enhanced Raman scattering // *Analytical Chemistry*. 2020. V. 92. P. 8553–8560.
2. *Franco D., De Plano L.M., Rizzo M.G. et al.* Bio-hybrid gold nanoparticles as SERS probe for rapid bacteria cell identification // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. V. 224. P. 117394.
3. *Fuller M.A., Köper I.* Biomedical applications of polyelectrolyte coated spherical gold nanoparticles // *Nano Convergence*. 2019. V. 6. P. 11.
4. *Bavelaar B.M., Song L., Jackson M.R. et al.* Oligonucleotide-functionalized gold nanoparticles for synchronous telomerase inhibition, radiosensitization, and delivery of theranostic radionuclides // *Molecular Pharmaceutics*. 2021. V. 18. P. 3820.
5. *Li X., Zhu Q., Xu F. et al.* Lateral flow immunoassay with peptide-functionalized gold nanoparticles for rapid detection of protein tyrosine phosphatase 1B // *Analytical Biochemistry*. 2022. V. 648. P. 114671.
6. *Farcas A., Janosi L., Astilean S.* Size and surface coverage density are major factors in determining thiol modified gold nanoparticles characteristics // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2022. V. 1209. P. 113581.
7. *Ma F., Wang Q., Xu Q., Zhang C.* Self-assembly of superquenched gold nanoparticle nanosensors for lighting up BACE-1 in live cells // *Anal. Chem.* 2021. V. 93. P. 15124–15132.
8. *Aljabali A.A.A., Lomonosoff G.P., Evans D.J.* CPMV-polyelectrolyte-templated gold nanoparticles // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12. P. 2723–2728.
9. *Nguyen Q.K., Hoang T.H., Bui X.T. et al.* Synthesis and application of polycation-stabilized gold nanoparticles as a highly sensitive sensor for molecular cysteine determination // *Microchemical Journal*. 2021. V. 168. P. 106481.
10. *Chen S., Mock J.J., Hill R.T. et al.* Gold nanoparticles on polarizable surfaces as Raman scattering antennas // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 6535–6546.
11. *Huang B., Wen J., Yu H. et al.* Polyelectrolyte wrapped methylation morpholine-phthalocyanine gold nanorod for synergistic photodynamic therapy and photothermal therapy photodegradation of DNA // *Journal of Molecular Structure*. 2022. V. 1256. P. 132510.
12. *Lee J.W., Choi S., Heo J.H.* Simultaneous stabilization and functionalization of gold nanoparticles via biomolecule conjugation: progress and perspectives // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 42311–42328.
13. *Penninkhof J.J., Moroz A., van Blaaderen A., Polman A.* optical properties of spherical and oblate spheroidal gold shell colloids // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 4146–4150.
14. *Norton S.J., Vo-Dinh T.* Spectral bounds on plasmon resonances for Ag and Au prolate and oblate nanospheroids // *J. Nanophotonics*. 2008. V. 2. P. 029501.
15. *Firoozi A., Khordad R., Mohammadi A. et al.* Plasmon-exciton interactions in a spheroidal multilayer nanoshell for refractive index sensor application // *Eur. Phys. J. Plus*. 2021. V. 136. P. 1073.
16. *Chandra S., Doran J., McCormack S.J.* Two step continuous method to synthesize colloidal spheroid gold nanorods // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015. V. 459. P. 218.
17. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Перестройка конформационной структуры полипептидов на поверхности металлического нанопровода во вращающемся электрическом поле: молекулярно-динамическое моделирование // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 1. С. 57–65.
18. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г., Неясов П.П.* Конформационные изменения однородно заряженных цепей полиэлектrolитов на поверхности поляризованной золотой наночастицы: молекулярно-динамическое моделирование и теория гауссовой цепи в поле // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 2. С. 262–271.
19. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* Rearrangement of the conformational structure of polyampholytes on the surface of a metal nanowire in a transverse microwave electric field // *Eurasian Physical Technical Journal*. 2021. V. 18. № 1. P. 16–28.
20. *Кручинин Н.Ю.,* Молекулярно-динамическое моделирование однородно заряженных полипептидов на поверхности заряженной металлической наночастицы в переменном электрическом поле // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 3. С. 302–310
21. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Молекулярно-динамическое моделирование конформационных изменений макромолекул полиэлектrolитов на поверхности заряженной или поляризованной вытянутой сфероидальной металлической наночастицы // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 5. С. 557–571.
22. *Kruchinin N.Yu., Kucherenko M.G.* Rearrangements in the conformational structure of polyampholytic polypeptides on the surface of a uniformly charged and polarized nanowire: molecular dynamics simulation // *Surfaces and Interfaces*. 2021. V. 27. P. 101517.
23. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Моделирование перестройки конформационной структуры полиамфолитов на поверхности вытянутой сфероидальной металлической наночастицы в переменном электрическом поле // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55. № 6. С. 423–435.
24. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Конформации однородных полипептидов на поверхности поляризованного вытянутого металлического наносфероиды при изменении водородного показателя: молекулярно-динамическое моделирование // *Журнал физической химии*. 2022. Т. 96. № 3. С. 416–425.
25. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Статистическое и молекулярно-динамическое моделирование электрически индуцированных изменений конформационной структуры полиамфолитов на поверхности сплюснутого металлического наносфероиды // *Коллоидный журнал*. 2022. Т. 84. № 2. Р. 171–185.
26. *Кручинин Н.Ю., Кучеренко М.Г.* Конформационные изменения макромолекул полиэлектrolитов на поверхности заряженного металлического вытянутого наносфероиды в переменном электрическом поле // *Высокомолекулярные соединения (серия А)*. 2022. Т. 64. № 3. С. 223–238.
27. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
28. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.

29. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.
30. *Jiang K., Pinchuk P.* Temperature and size-dependent Hamaker constants for metal nanoparticles // *Nanotechnology*. 2016. V. 27. P. 345710.
31. *Genzel L., Kreibig U.* Dielectric function and infrared absorption of small metal particles // *Z. Phys. B Cond. Matter*. 1980. V. 37. P. 93–101.
32. *Kucherenko M.G., Nalbandyan V.M.* Formation of the spectral contour width of nanoparticles plasmon resonance by electron scattering on phonons and a boundary surface // *Eurasian Physical Technical Journal*. 2018. V. 15. № 2(30). P. 49–57.
33. *Phillips J.C., Braun R., Wang W. et al.* Scalable molecular dynamics with NAMD // *J. Comput. Chem*. 2005. V. 26. P. 1781–1802.
34. *MacKerell A.D. Jr., Bashford D., Bellott M. et al.* All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 3586–3616.
35. *Huang J., Rauscher S., Nawrocki G. et al.* CHARMM36m: an improved force field for folded and intrinsically disordered proteins // *Nature Methods*. 2016. V. 14. P. 71–73.
36. *Heinz H., Vaia R.A., Farmer B.L., Naik R.R.* Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12–6 and 9–6 Lennard-Jones potentials // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 17281–17290.
37. *Walsh T.R.* Pathways to structure–property relationships of peptide–materials interfaces: challenges in predicting molecular structures // *Acc. Chem. Res*. 2017. V. 50. P. 1617–1624.
38. *Verde A.V., Acres J.M., Maranas J.K.* Investigating the specificity of peptide adsorption on gold using molecular dynamics simulations // *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. P. 2118–2128.
39. *Cannon D.A., Ashkenasy N., Tuttle T.* Influence of solvent in controlling peptide–surface interactions // *J. Phys. Chem. Lett*. 2015. V. 6. P. 3944–3949.
40. *Bellucci L., Corni S.* Interaction with a gold surface reshapes the free energy landscape of alanine dipeptide // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 11357–11364.
41. *French W.R., Iacovella C.R., Cummings P.T.* The influence of molecular adsorption on elongating gold nanowires // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 18422–18433.
42. *Tang M., Gandhi N.S., Burrage K., Gu Y.* Adsorption of Collagen-like peptides onto gold nanosurfaces // *Langmuir*. 2019. V. 35. P. 4435–4444.
43. *Darden T., York D., Pedersen L.* Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems // *J. Chem. Phys*. 1993. V. 98. P. 10089.
44. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *J. Chem. Phys*. 1983. V. 79. P. 926.
45. *Shankla M., Aksimentiev A.* Conformational transitions and stop-and-go nanopore transport of single-stranded DNA on charged grapheme // *Nat. Commun*. 2014. V. 5. P. 5171.
46. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* VMD: Visual molecular dynamics // *J. Molec. Graphics*. 1996. V. 14. P. 33–38.

УДК 544.723.5+544.722.132

О ВАЖНОСТИ ПОДБОРА РЕЖИМА ГИДРОФОБИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2023 г. Е. А. Кузина¹, *, Ф. Ш. Омран¹, А. М. Емельяненко¹, Л. Б. Бойнович¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: kuzina.katya26.01@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 25.11.2022 г.

Принята к публикации 29.11.2022 г.

Описан способ получения супергидрофобных покрытий на поверхности вольфрама и сплава алюминия Д16 с использованием наносекундной лазерной обработки с последующим химическим осаждением фтороксисилана из паровой фазы. На примере алюминия и вольфрама показано, что для получения химически стойких покрытий необходим подбор режима подготовки образцов для нанесения гидрофобизатора индивидуально для каждого материала. Варьирование временем предварительной обработки поверхности в кислородной плазме позволяет контролируемо изменять плотность поверхностных адсорбционных центров и управлять химической стойкостью слоя гидрофобного агента, а, значит, и покрытия в целом. На исследованных металлах получены супергидрофобные покрытия с углами смачивания более 170°, сохраняющимися при длительном непрерывном контакте с водными средами.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия, химическая стойкость, обработка в плазме, десорбция гидрофобных молекул

DOI: 10.31857/S0023291222600614, **EDN:** KEVWVV

ВВЕДЕНИЕ

Супергидрофобные покрытия обычно используются как пассивные защитные покрытия. Они защищают поверхность от обледенения [1–3] и от обрастания [4–7], придают металлическим материалам стойкость к коррозии [8, 9], снижают водопоглощение древесины [10]. При разработке супергидрофобных материалов, которые будут длительное время находиться под влиянием различных разрушающих факторов, актуальной задачей является обеспечение высокой стойкости супергидрофобного состояния. Часто сразу после изготовления супергидрофобные покрытия демонстрируют высокие эксплуатационные характеристики, но под влиянием различных нагрузок свойства материала ухудшаются. Для быстрой деградации супергидрофобного материала при контакте с водными средами может быть несколько причин, связанных с особенностями приготовления поверхностей. Это, в первую очередь, неоднородное распределение молекул гидрофобного агента по глубине текстурированного поверхностного слоя. Неправильно подобранный метод нанесения гидрофобизатора может вызвать неоднородное покрытие поверхности текстуры гидрофобными молекулами, при котором часть внут-

ренних поверхностей микро- и нанопор остаются непокрытыми гидрофобным агентом. Кроме того, слабая связь молекул гидрофобного агента и элементов текстуры, например, за счет физической адсорбции или слабой водородной связи, приводит к десорбции молекул гидрофобизатора при длительном контакте с водой [11]. Как правило, времена измерения углов смачивания составляют несколько минут, что значительно меньше времени жизни метастабильного супергидрофобного состояния, поэтому на этапе измерения начальных углов натекания и оттекания не удастся обнаружить дефекты нанесения гидрофобного слоя на текстурированную поверхность. Однако при продолжительном погружении образца с супергидрофобным покрытием в водную среду дефекты полученного покрытия выявляются при анализе поведения углов смачивания и поверхностного натяжения капли тестовой жидкости [12, 13].

До настоящего времени было проведено множество исследований по оценке и увеличению стойкости супергидрофобных покрытий, но, в основном, внимание уделялось именно механической стойкости текстуры на поверхности [14–16] так как часто микро- и нанотекстура на поверхности бывает недостаточно прочной. Однако при эксплуатации супергидрофобных покрытий

не менее важна химическая стойкость гидрофобизатора. Ранее нами использовались стандартизованные режимы подготовки поверхности с применением $\text{УФ}/\text{O}_3$ [17] или плазменной обработки для пришивки к поверхности адсорбционно-активных центров перед нанесением гидрофобизатора [9, 18]. При этом детальный выбор оптимального времени обогащения поверхности гидрофобизируемого материала адсорбционно-активными центрами не проводился. В данной работе на примере подложек из алюминия и вольфрама мы покажем, что индивидуальный подбор времени плазменной обработки, зависящий от свойств обрабатываемого материала, важен для получения химически стойкого супергидрофобного состояния на различных материалах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения влияния времени обработки в плазме на химическую стойкость супергидрофобных покрытий использовали пластины из вольфрама толщиной 0.5 мм марки ВА и пластины из алюминиевого сплава Д16 толщиной 3 мм. Перед лазерной обработкой пластины мыли под проточной водой от пыли и грязи, сушили и обезжиривали изопропиловым спиртом. Для создания текстуры на поверхности образцов их обрабатывали импульсным лазерным излучением. Применялся инфракрасный иттербиевый волоконный лазер с длиной волны 1.064 мкм, длительностью импульсов 200 нс, частотой импульсов от 20 до 30 кГц (в зависимости от материала), и пиковой мощностью до 0.95 мДж в режиме ТЕМ₀₀. Плотность линий составляла 12.5 мм⁻¹, скорость линейного перемещения луча 100 мм/с, флюенс 0.18 Дж/мм². Луч лазера фокусировался на поверхности обрабатываемого образца и, с помощью управляемой с компьютера двухосевой отклоняющей системы MS10 (Raylase, Германия), перемещался по поверхности образца. В зоне воздействия лазерного луча происходит нагрев до высокой температуры, плавление, возгонка и взрывная абляция материала. В этих процессах частицы материала удаляются с поверхности и, впоследствии, осаждаются из лазерного факела на поверхность вокруг зоны воздействия в виде микро- и наночастиц. При осаждении таких частиц на нагретую поверхность происходит диффузионная сварка частиц с поверхностью, что способствует хорошей адгезии микро- и наночастиц к обрабатываемому материалу и высоким прочностным свойствам получаемого текстурированного покрытия.

Для снижения поверхностной энергии образцов со сформированным при лазерной обработке слоем текстуры использовали нанесение гидрофобного агента — метокси-3 [(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-пентадекафтороктил)-окси]-про-

пил}-силана, синтезированного в лаборатории академика А.М. Музафарова. Обогащение поверхности вольфрама хемосорбционно-активными центрами, необходимыми для дальнейшей гидрофобизации, проводили на установке Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай). В данной работе применяли кислородную плазму при давлении O_2 — 20–30 Па [19, 20].

Гидрофобизация состоит из нескольких основных этапов. Первый — обработка в кислородной плазме для формирования на поверхности хемосорбционных центров. С ними будет связываться гидрофобный агент — фтороксисилан. Второй этап — хемосорбция гидрофобного агента из паров. Процесс происходит в герметичном сосуде в печи при температуре $T = 105^\circ\text{C}$. Чтобы удалить лишний, физически адсорбированный гидрофобизатор с поверхности, образцы отмывали сначала в спирте, а затем в ацетоне. После отмывки образцы помещали на 1 ч в печь, нагретую до 150°C .

Время и температура, при которой проводили осаждение гидрофобизатора из паров, соответствовали значениям, оптимизированным в предыдущих работах — 1 ч в печи при температуре 105°C [21]. Время обработки в плазме варьировали для определения оптимальных времен для каждого из исследованных металлов.

В качестве тестовой жидкости для определения углов смачивания и скатывания использовалась дистиллированная вода. Угол смачивания определяли на установке, подробно описанной в [13], как среднее арифметическое значений, полученных на пяти разных участках покрытия. Угол скатывания капли воды измеряли с помощью установки, представленной на рис. 1, помещая каплю воды объемом 15 мкл на горизонтальную поверхность. Регулирование наклона поверхности и скорости вращения происходило вручную. Углом скатывания считали угол наклона, при котором начиналось движение капли по поверхности. Точность отсчета углов скатывания на данной установке составляет 3°.

Химическую стойкость покрытия при контакте с водой и парами воды исследовали в атмосфере насыщенных водяных паров [13], чтобы снизить скорость испарения капли. Для исследования стойкости при контакте с водой, на поверхность образца помещали каплю воды и следили за изменением ее угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема во времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для начала было исследовано влияние обработки в плазме на угол смачивания исходного гладкого образца вольфрама. Для этого мы отмывали вольфрамовые пластины в ультразвуковой



Рис. 1. Установка для определения углов скатывания.

ванне сначала в изопропиловом спирте, а затем в дистиллированной воде в течение 10 мин, пластину промокали обеззоленным фильтром, после чего измеряли угол смачивания. Далее пластины обрабатывали в кислородной плазме в течение 5, 7, 10, 15 и 20 мин и снова измеряли углы смачивания. В табл. 1 приведены значения углов смачивания при разном времени обработки в плазме.

Углы смачивания сильно уменьшаются при увеличении времени обработки, а при времени обработки в плазме более 10 мин капля воды полностью растекается по поверхности, что говорит о том, что обработка в плазме является эффективным методом прививки гидроксильных групп, легко образующих гидратную оболочку при контакте с водой. Именно благодаря большому количеству гидратированных гидроксильных групп, поверхность вольфрамового образца показывает изменение угла смачивания от 86° для необработанного плазмой образца, до 0° — для обработанного.

Рассмотрим теперь влияние времени обработки в плазме на химическую стойкость текстурированных покрытий после хемосорбции на поверхность молекул фтороксисилана. Для этого обсудим подробнее процесс гидрофобизации. На первой стадии — при обработке поверхности в плазме — ионизированные частицы кислорода, контактируя с атомами на поверхности, образуют полярные гидроксильные и карбоксильные группы, которые являются хемосорбционными центрами.

На втором этапе — осаждение гидрофобизатора из паров — группа $-\text{OCH}_3$ гидрофобного агента

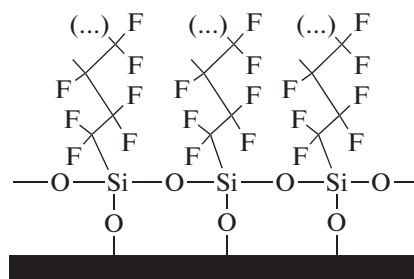
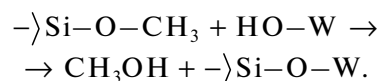


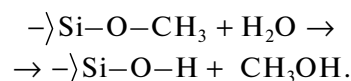
Рис. 2. Схема кросс-сшивки хемосорбированных молекул гидрофобизатора с образованием силоксановой связи.

взаимодействует с поверхностной группой $-\text{OH}$ по реакции:



Последней стадией гидрофобизации является нагрев в печи для сшивания молекул гидрофобизатора. После осаждения из паров на поверхности присутствует химически и физически адсорбированный гидрофобизатор. При нагреве соседние молекулы хемосорбированного гидрофобизатора образуют силоксановые связи, как показано на рис. 2.

Физически адсорбированные молекулы остаются на поверхности и отрицательно влияют на сохранение супергидрофобного состояния покрытия. Это происходит потому, что три концевые функциональные группы $-\text{OCH}_3$ молекулы фтороксисилана легко взаимодействуют с водой с образованием силанольных групп:



Гидратация силанольных групп при контакте с водой приводит к снижению угла смачивания и, в ряде случаев, к потере супергидрофобного состояния.

При малом времени обработки в плазме расстояние между хемосорбционными центрами на поверхности оказывается достаточно большим, что не позволяет молекулам сшиваться друг с дру-

Таблица 1. Углы смачивания вольфрама при различных временах обработки в плазме

Время обработки, мин	Угол смачивания, град
0	86.7 ± 2.3
5	42.5 ± 3.5
7	22.5 ± 1.3
10	Полное растекание
15	Полное растекание
20	Полное растекание

гом. В этой ситуации, после длительного нахождения в воде, на поверхности будут образовываться небольшие фильные участки, будет наблюдаться падение угла смачивания из-за гидратации несвязанных —ОН групп гидрофобизатора.

При слишком большом времени обработки в плазме на поверхности образуется много близко расположенных хемосорбционных —ОН центров. Адсорбция фтороксисиланов на такие центры и взаимодействие функциональных оксиметильных групп соседних молекул в присутствии воды приводит к образованию силоксановых связей, поперечно сшивающих адсорбционный монослой. При расстояниях между поверхностными —ОН группами менее длины Si—O—Si связи, формирующиеся силоксановые связи оказываются деформированными. Вследствие этого при длительном контакте такого покрытия с водой облегчается разрыв силоксановой связи с дальнейшим образованием концевых силанольных групп, что приводит к падению угла смачивания.

В оптимальном случае количество хемосорбционных центров должно быть таким, чтобы между ними было расстояние, достаточное для сшивания молекул гидрофобизатора, при этом не должно быть пустых или сильно наполненных участков.

Чтобы узнать, сколько именно времени нужно обрабатывать образцы вольфрама в плазме, мы приготовили несколько образцов, текстурированных с применением одного и того же режима лазерной обработки. Время обработки в плазме составило 5, 7, 10, 13, 15 и 20 мин. После обработки в плазме проводили хемосорбцию гидрофобизатора из паров, как описано выше, и далее образцы отжигали в сушильном шкафу. Все приготовленные описанным методом образцы демонстрировали супергидрофобное состояние, на что указывали их углы смачивания, которые превышали 170° , и низкие углы скатывания водных капель ($<2^\circ$).

О химической стойкости судили по времени контакта капли с поверхностью, в течение которого угол смачивания капли оставался неизменным.

На рис. 3 изображены графики изменения угла смачивания поверхностей гидрофобизованного вольфрама при временах их обработки в плазме на этапе приготовления покрытий 5, 7, 10, 13, 15 и 20 мин (а) и поверхностного натяжения капли воды, контактировавшей с поверхностью, обработанной 5, 10 и 20 мин (б). Образец, который обрабатывали в плазме 5 мин, не показал долгосрочную стабильность при контакте с водой. Угол смачивания упал до значения 153.5° менее чем за сутки. 7-минутная обработка оказалась немного лучше, угол смачивания не падал в течение 31 ч, но потом начал резко уменьшаться. Такое поведение мы связываем с тем, что при растекании капля попала на участок с недостаточной плотностью молекул гидрофобизатора. Это тот случай,

когда обработка в плазме была недостаточно длительной, чтобы получить равномерное распределение хемосорбционных центров по поверхности. Натекание капли на более фильный участок, не полностью закрытый слоем гидрофобизатора, вызывает взаимодействие воды с триоксидом вольфрама, образованным в процессе лазерного текстурирования, и формирование гидратов [22]. Как следствие, угол смачивания начинает уменьшаться. Обработки в плазме в течение 10 мин было достаточно, чтобы обеспечить стабильность супергидрофобного состояния в течение двух суток. Через 2500 мин капля, растекаясь, встречает дефект смачивания, после чего угол смачивания начинает падать. Обработка образцов в плазме в течение 13, 15 и 20 мин показала дальнейшее улучшение состояния покрытия на вольфраме и его большую химическую стойкость. При длительности плазменной обработки 15 и 20 мин стабильность угла смачивания сохраняется около трех суток. Наблюдающееся после 60 ч контакта капли с покрытием медленное падение угла, по видимому, связано с испарением капли из-за небольшого недосыщения атмосферы в экспериментальной ячейке парами воды. Для дополнительного подтверждения высокой химической стойкости супергидрофобных покрытий, полученных при больших временах обработки в плазме, мы исследовали поведение поверхностного натяжения водной капли, контактировавшей с покрытием.

На рис. 3б показано изменение поверхностного натяжения капель, контактировавших с образцами, которые обрабатывали в плазме 5, 10 и 20 мин. Как было описано выше, химически стойкими образцами являются те, контакт капли воды с которыми не сопровождается значительным падением поверхностного натяжения. Согласно данным, представленным на рис. 3б, падение поверхностного натяжения водных капель наблюдается на всех образцах. Однако целесообразно выбрать тот режим обработки, при котором поверхностное натяжение будет падать в меньшей степени. Из графика следует, что поверхностное натяжение меньше всего меняется у образца, который обрабатывали в плазме в течение 20 мин. Именно он показал наибольшее постоянство угла смачивания при непрерывном длительном контакте с водой.

Таким образом, наибольшей стойкости супергидрофобного покрытия на вольфраме соответствует нанесение гидрофобизатора из паров на поверхность, предобработанную в кислородной плазме в течение 20 мин. Стойкость покрытия, полученного в этих условиях, оказывается достаточной для практического применения таких покрытий, сопровождающегося периодическим контактом покрытий с водой.

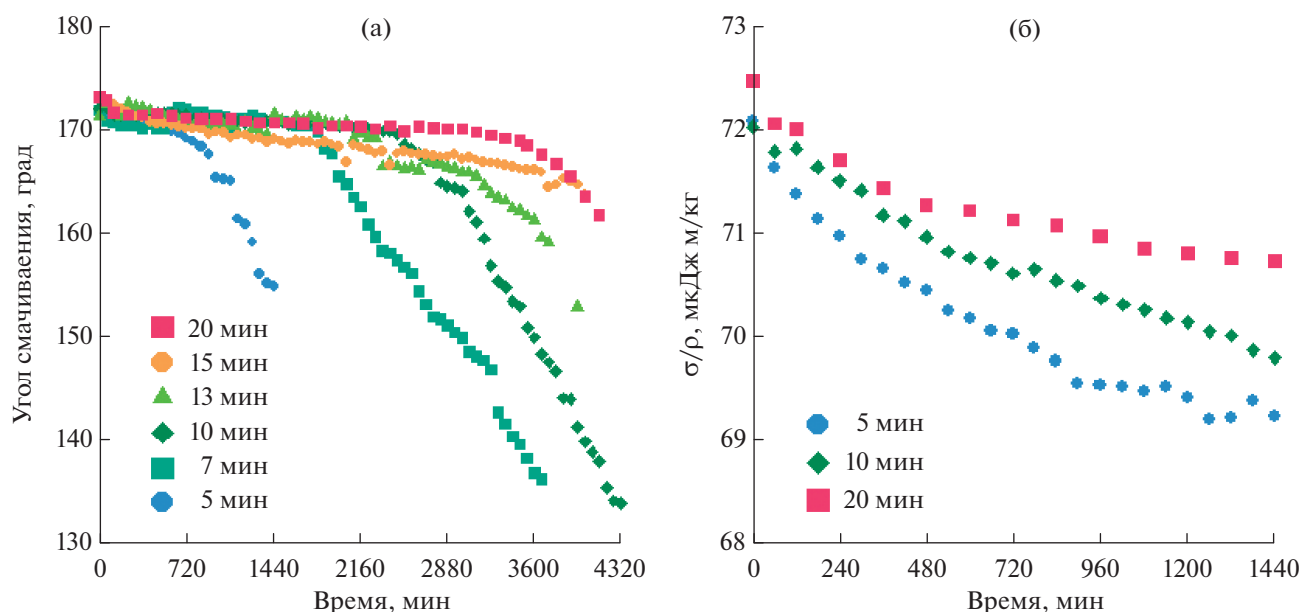


Рис. 3. Изменение углов смачивания супергидрофобных поверхностей вольфрама при времени их обработки в плазме на этапе приготовления покрытий 5, 7, 10, 13, 15 и 20 мин (а), изменение поверхностного натяжения капли воды, контактировавшей с поверхностью, обработанной в плазме 5, 10, 20 мин (б).

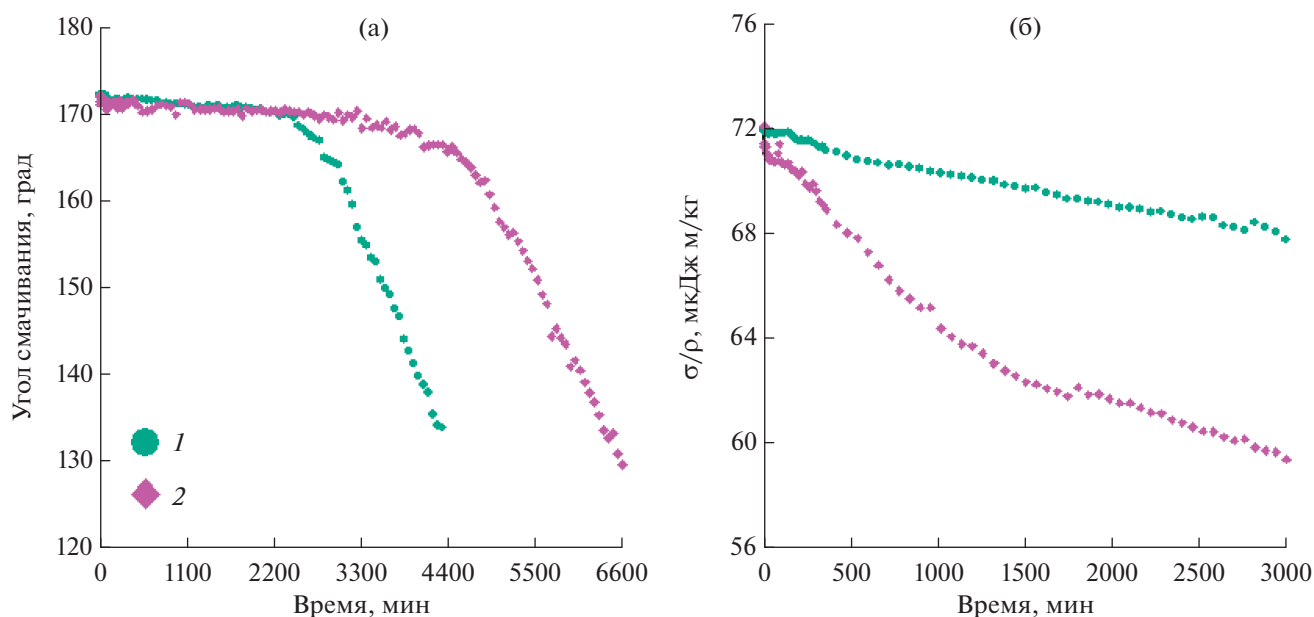


Рис. 4. Изменение угла смачивания (а) и поверхностного натяжения (б) для капли деионизованной воды (1) и капли 0.5 М водного раствора NaCl (2) на супергидрофобной поверхности вольфрама, полученной при 10 мин плазменной обработки.

Здесь было также интересно исследовать стойкость полученных супергидрофобных покрытий и к солевым хлоридсодержащим растворам, являющимся коррозионно-активными средами. Данные по эволюции угла смачивания и поверхностного натяжения капли 0.5 М водного раствора

NaCl на покрытии, полученном при 10 мин плазменной обработки, представлены на рис. 4.

Для сравнения на этих же рисунках показаны данные для капли дистиллированной воды. Представленные результаты показывают, что в течение 24 ч угол смачивания раствором соли практи-

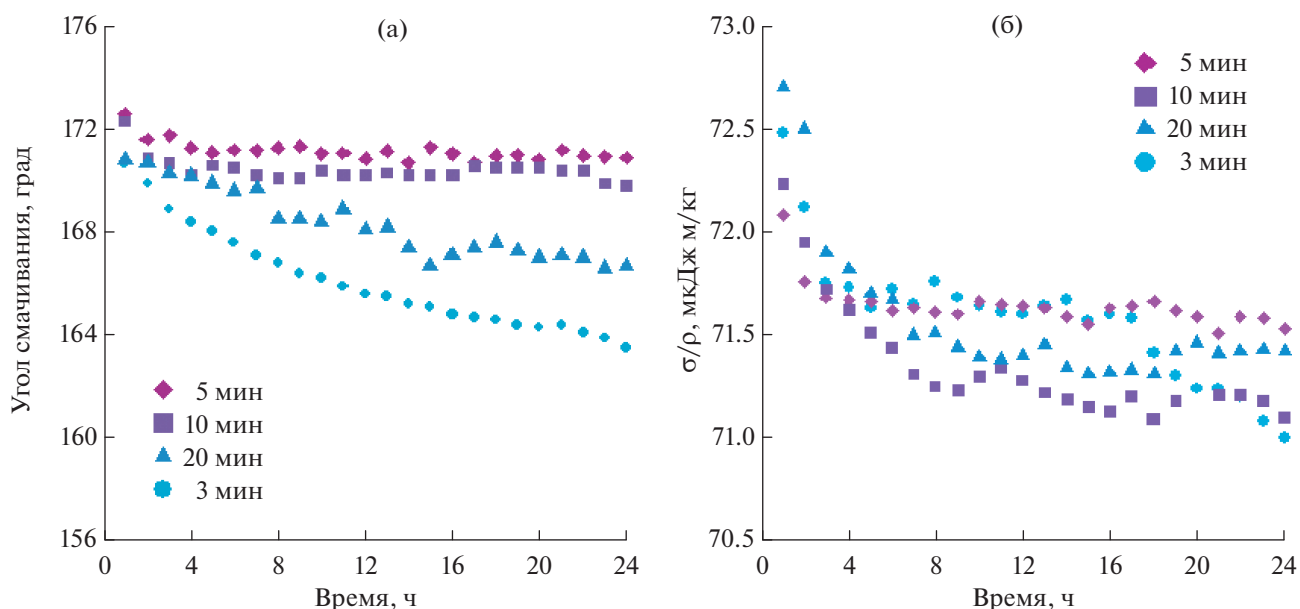


Рис. 5. Изменение углов смачивания (а) и поверхностного натяжения капли (б) при обработке образцов в плазме в течение 3, 5, 10 и 20 мин для супергидрофобной поверхности сплава алюминия Д16.

чески не меняется, указывая на хорошие защитные свойства покрытия. Однако падение поверхностного натяжения капли солевого раствора за 24 ч непрерывного контакта оказалось значительно больше, чем для капли воды на том же временном интервале. Полученный экспериментальный результат не удивителен, если учесть, что гидролиз связи Si—O—Metal в растворах солей идет более интенсивно, чем в деионизованной воде [11]. В исследуемой нами системе гидролиз связи Si—O—W приводит к десорбции гидрофобного агента с поверхности и его переходу на границу капля/пар, что и отражается в падении поверхностного натяжения капли раствора до ≈ 63 мН/м. В то же время, такое небольшое снижение указывает лишь на очень незначительную десорбцию гидрофобного агента, что обеспечивает длительное сохранение практически постоянного значения угла смачивания.

Представляло интерес выяснить, является ли подобранный режим обработки в плазме универсальным для различных металлических материалов с целью получения стойких супергидрофобных покрытий. Для этого нами была исследована стойкость супергидрофобных покрытий на лазерно-текстурированных поверхностях образцов из алюминиевого сплава Д16 при использовании того же гидрофобизатора, фтороксисилана, что и в описанных выше экспериментах, с использованием времен обработки в кислородной плазме 3, 5, 10 и 20 мин. Для всех образцов углы смачивания превышали 170° , а углы скатывания были менее 2° .

На рис. 5 представлены графики изменения угла смачивания и поверхностного натяжения

для образцов из сплава алюминия Д16 при разном времени обработки в плазме.

Образец, который обрабатывали в плазме в течение 3 мин, показал хоть и медленное, но непрерывное ухудшение супергидрофобного состояния, угол смачивания упал до 163° менее чем за 24 ч, что связано с недостаточным количеством хемосорбционных центров, как обсуждалось ранее. При обработке образцов в плазме 5 и 10 мин наблюдается незначительное падение угла, за сутки угол упал менее чем на 2° . Причем разброс данных находится в пределах погрешности, то есть эти два образца практически не различаются. Поведение угла смачивания для образцов, подвергнутых 20 мин обработки в плазме, оказывается заметно хуже. За сутки угол уменьшился примерно на 5° . Значит, при 20-мин обработке образуется много близко расположенных хемосорбционных центров с деформированными силосановыми связями, которые разрушаются при контакте с водой.

Для выбора оптимального времени обработки был проведен также анализ изменения поверхностного натяжения капель. По данным на рис. 5б можно сделать вывод, что наименьшее падение поверхностного натяжения происходит при 5-минутной обработке в плазме. Отметим, что наблюдающиеся на рис. 5б колебания поверхностного натяжения согласуются с изменением температуры в лаборатории в течение суток, поскольку ночное понижение температуры на $1\text{--}2^\circ\text{C}$ должно вызывать рост поверхностного натяжения водной капли.

ВЫВОДЫ

В работе исследовано влияние времени обработки в плазме на химическую стойкость полученных супергидрофобных покрытий при контакте с водой и солевым раствором. На примере алюминия и вольфрама показано, что оптимальные времена обработки оказываются различными для разных материалов. Поэтому разработка технологии получения химически стойких супергидрофобных покрытий должна включать определение оптимального времени обработки в плазме.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-13-00293, <https://rscf.ru/project/21-13-00293/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rico V., Mora J., García P., Agüero A., Borrás A., González-Elise A.R., López-Santos C. Robust anti-icing superhydrophobic aluminum alloy surfaces by grafting fluorocarbon molecular chains // *Applied Materials Today*. 2020. V. 21. P. 100815. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100815>
2. Piscitelli F., Chiariello A., Dabkowski D., Corrado G., Marra F., Di Palma L. Superhydrophobic coatings as anti-icing systems for small aircraft // *Aerospace*. 2020. V. 7. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/aerospace7010002>
3. Balordi M., Cammi A., De Magistris G.S., Chemelli C. Role of micrometric roughness on anti-ice properties and durability of hierarchical super-hydrophobic aluminum surfaces // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 374. P. 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.001>
4. Rasitha T.P., Vanithakumari S.C., Krishna D.N.G., George R.P., Srinivasan R., Philip J. Facile fabrication of robust superhydrophobic aluminum surfaces with enhanced corrosion protection and antifouling properties // *Progress in Organic Coatings*. 2022. V. 162. P. 106560. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106560>
5. Trávníčková E., Píjaková B., Marešová D., Bláha L. Antifouling performance of photocatalytic superhydrophobic coatings against *Klebsormidium* alga // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. V. 8. № 5. P. 104153. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104153>
6. Xu S., Wang Q., Wang N., Zheng X. Fabrication of superhydrophobic green surfaces with good self-cleaning, chemical stability and anti-corrosion properties // *Journal of Materials Science*. 2019. V. 54. № 19. P. 13006–13016. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03789-x>
7. Уколов А.И., Попова Т.Н. Эффективность применения коммерческих супергидрофобных покрытий в приложениях морской индустрии // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 4. С. 475–487. <https://doi.org/10.31857/S0023291222040115>
8. Yao W., Liang W., Huang G., Jiang B., Atrens A., Pan F. Superhydrophobic coatings for corrosion protection of magnesium alloys // *Journal of Materials Science & Technology*. 2020. V. 52. P. 100–118. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.055>
9. Lu Y., Guan Y., Li Y., Yang L., Wang M., Wang Y. Nano-second laser fabrication of superhydrophobic surface on 316L stainless steel and corrosion protection application // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. V. 604. P. 125259. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125259>
10. Коляганова О.В., Дуридивко М.О., Климов В.В., Ле М.Д., Харламов В.О., Брюзгин Е.В., Навроцкий А.В., Новиков И.А. Высоко- и супергидрофобные покрытия на основе льняного масла и сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов для поверхности древесины // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 4. С. 421–432. <https://doi.org/10.31857/S0023291222040073>
11. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. V. 481. P. 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.003>
12. Kulinich S.A., Honda M., Zhu A.L., Rozhin A.G., Du X.W. The icephobic performance of alkyl-grafted aluminum surfaces // *Soft Matter*. 2015. V. 11. № 5. P. 856–861. <https://doi.org/10.1039/C4SM02204A>
13. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. V. 2. № 6. P. 1754–1758. <https://doi.org/10.1021/am100241s>
14. Zhang C., Liang F., Zhang W., Liu H., Ge M., Zhang Y., Tang Y. Constructing mechanochemical durable and self-healing superhydrophobic surfaces // *ACS Omega*. 2020. V. 5. № 2. P. 986–994. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03912>
15. Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., Emelyanenko K.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M. Combination of functional nanoengineering and nanosecond laser texturing for design of superhydrophobic aluminum alloy with exceptional mechanical and chemical properties // *ACS Nano*. 2017. V. 11. № 10. P. 10113–10123. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04634>
16. Sebastian D., Yao C.W., Lian I. Mechanical durability of engineered superhydrophobic surfaces for anti-corrosion // *Coatings*. 2018. V. 8. № 5. P. 162. <https://doi.org/10.3390/coatings8050162>
17. Рудакова А.В. Фотоиндуцированное изменение гидрофильности поверхности тонких пленок // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 1. С. 3–34. <https://doi.org/10.31857/S0023291221010109>
18. Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 397. P. 125993. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993>
19. Latthe S.S., Sutar R.S., Kodag V.S., Bhosale A.K., Kumar A.M., Sadasivuni K.K., Liu S. Self-cleaning

- superhydrophobic coatings: Potential industrial applications // *Progress in Organic Coatings*. 2019. V. 128. P. 52–58.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.12.008>
20. *Ijaola A.O., Farayibi P.K., Asmatulu E.* Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: a comprehensive review // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2020. V. 83. P. 103544.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103544>
21. Кузина Е.А., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Получение стойких супергидрофобных покрытий на поверхности краски с применением лазерной обработки и нанесения гидрофобизатора // *Коллоид. журн.* 2022. Т. 84. № 4. С. 453–464.
<https://doi.org/10.31857/S0023291222040097>
22. *Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S., Kaner R.B., Mitchell A., Kalantar-zadeh K.* Nanostructured tungsten oxide-properties, synthesis, and applications // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. № 12. P. 2175–2196.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>

УДК 541.141/141.2;544.527;544.032.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Н. В. Некрасова¹ *, О. А. Хлебникова¹ **, В. А. Ломовской¹,
М. И. Кадыко¹, В. В. Высоцкий¹, Т. Б. Галушко¹, Р. Я. Казберов¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: Natalianek@yandex.ru

**e-mail: ol-khlebnikova@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.06.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 30.10.2022 г.

При ультрафиолетовом облучении водных растворов поливинилового спирта разной концентрации (1–8%) обнаружено аномальное изменение вязкости раствора в интервале облучения от 0 до 60 мин. Предложен молекулярный механизм этого явления, основанный на предположении о перестройке гидратных оболочек функциональных групп поливинилового спирта в результате изменения среды под влиянием ультрафиолетового облучения.

DOI: 10.31857/S0023291222600584, EDN: KEZWUH

ВВЕДЕНИЕ

Влияние ультрафиолетового облучения на поливиниловый спирт (ПВС) и композиты на его основе является предметом значительного количества исследований [1–5]. УФ-облучение, в частности, используется как метод сшивки полимерных цепей, приводящих к образованию сетчатых структур [1–3], которые служат матрицей как для внедрения биологических объектов, так и для наночастиц, а также для создания композитных материалов. Как правило, в таких случаях рассматриваются времена облучения выше 60 мин и достаточно концентрированные водные растворы ПВС – выше 8%.

Поведение водных растворов ПВС при УФ-облучении – процесс, еще не изученный до конца, в котором, по-видимому, большую роль играет фотолиз воды в этих растворах. Процессы, происходящие при этом в водном растворе ПВС являются конкурирующими (например, сшивка и деструкция полимера) [6, 7]. Нами было обнаружено, что при УФ-облучении растворов ПВС разной концентрации (1–8%) в интервале от 0 до 60 мин наблюдается аномальное изменение вязкости раствора.

Предполагается, что одним из важных факторов этого изменения вязкости служит ряд процессов, вызываемых присутствием в растворе озона [8, 9], образующегося из растворенного в воде кислорода в результате УФ-облучения водных растворов ПВС [10]. Несомненно, это должно оказывать

влияние на структурирование растворов ПВС, особенно на начальной фазе облучения, где особенно резко меняется pH воды в результате фотолиза и образования озона и перекиси водорода [8, 9]. Изменение pH среды должно оказывать влияние на строение гидратной оболочки молекулы, ее конформацию [7, 11], и, в результате, стабильность растворов.

Целью данной работы является экспериментальное исследование процессов, происходящих в водных растворах (1–8%) ($M = 50\,000$ Да) при УФ-облучении этих растворов в интервале от 0 до 60 мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовался гранулированный ПВС фирмы KURARY POVAL, марки Moviol 15-98 ($M_w = 5 \times 10^4$).

Полностью гидролизованная марка, вязкость 4% раствора ПВС при 20°C (DIN 53015) – 15 мПа·с, степень гидролиза (степень омыления) – 98.4%.

Для получения водного раствора ПВС определенной концентрации гранулы ПВС предварительно заливались деионизированной водой (18 МОм·см, pH 5.5) оставлялись для набухания в течение 24 ч. Затем раствор медленно нагревали до $T = 95^\circ\text{C}$, тщательно при этом перемешивая до полного растворения гранул.

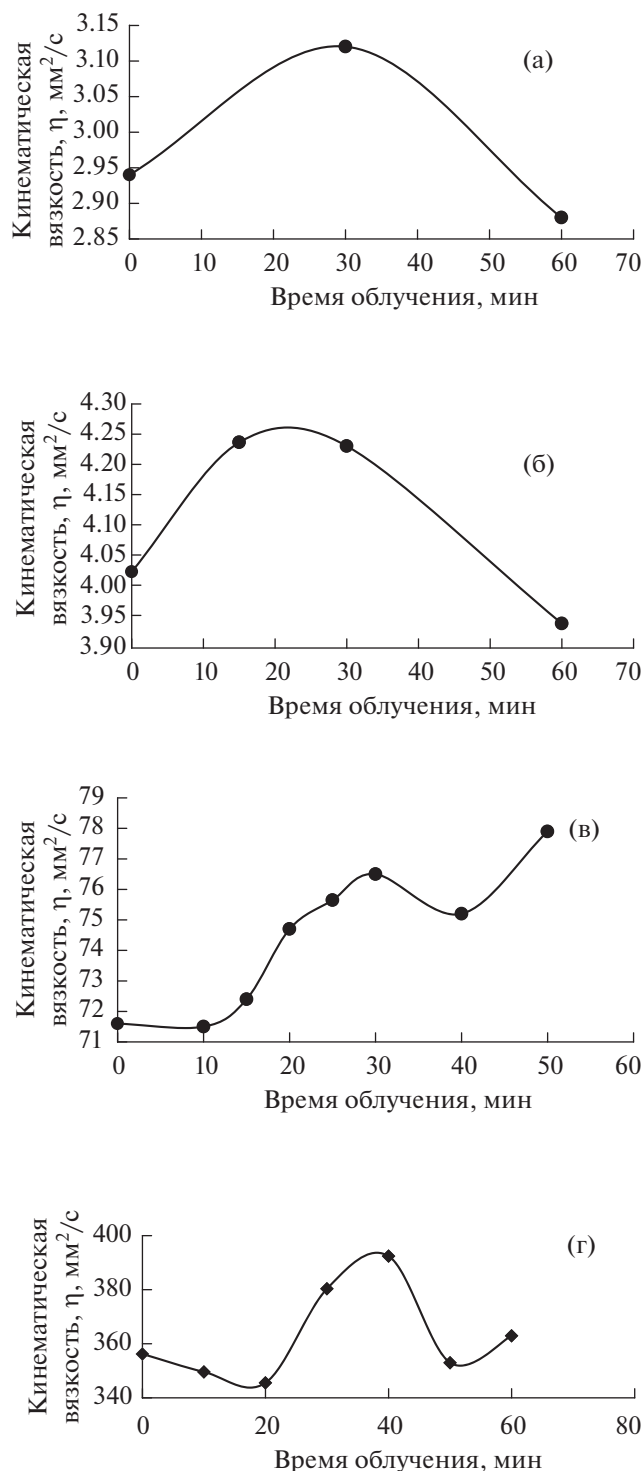


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов ПВС различной концентрации от времени УФ-облучения: 1 (а), 2 (б), 5 (в), 8% (г).

Свежеприготовленные растворы помещали в стандартные бюксы в установку для УФ-облучения лампой ПРК-4 на расстоянии 10 см от источника излучения. Основная длина волны УФ-об-

лучения составляла $\lambda = 254$ нм. Контроль температуры растворов осуществляли пирометрически и поддерживали при 20°C . Интенсивность падающей УФ-волны измеряли с помощью термоэлектрического актиометра АТ-50, она составляла $20 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Растворы разной концентрации облучали в течение 60 мин. Выбор времени облучения обусловлен тем, что именно в этой области происходит наиболее заметное изменение рН воды при облучении (см. рис. 1).

Измерение вязкости проводилось сразу же после облучения при помощи капиллярных вискозиметров ВПЖ-2 и ВПЖ-4 при 20°C . Ошибка измерений рассчитывалась из предположения нормального распределения погрешностей. Количество измерений для каждой позиции было равно 5. Доверительный интервал определялся с вероятностью 0.95. Относительная ошибка при этом составляла не более 1.6%. Это находится внутри погрешности метода (относительная погрешность измерений при использовании капиллярного вискозиметра составляет 0.1–2.5%).

Изменение вязкости при разных величинах времен облучения варьировалась от 5 до 15%, что позволяет говорить о повторяемости и достоверности результатов.

рН дистиллированной воды и водных растворов ПВС измеряли при помощи рН-метра ОР-208/1 (Radelkis).

Определение размеров частиц в растворе проводили методом динамического светорассеяния при помощи анализатора Zetasizer Nano ZS. Примерно 1 мл исследуемого раствора заданной концентрации наливался в акриловую кювету, которая помещалась в рабочую ячейку прибора. Средний размер (по интенсивности рассеяния) определялся из автокорреляционной функции с использованием приборного программного обеспечения.

Оптическая плотность раствора измерялась спектрофотометрически. Для проведения анализа образцов ПВС использовался спектрофотометр Varian Cary 100. Для удобства дальнейшей работы с полученными данными была выбрана кювета с толщиной поглощающего слоя 100 мм. Кювета перед началом работы была тщательно промыта и высушена, а затем заполнена дистиллированной водой для получения спектра растворителя. После получения спектра воды, были получены спектры 5-ти и 8%-ных растворов ПВС. Измерения проводились в диапазоне от 900 до 800 нм. В качестве итоговых значений использовались коэффициенты поглощения образцов на длине волны 860 нм.

ИК-спектры поглощения растворов ПВС снимали на Фурье-спектрометре Перкин-Элмер 2000 в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Тонкий слой раствора наносился на пластину KRS-5, подбирались оптимальные условия для получения спектров поглощения в пределах от 0 до 80%.

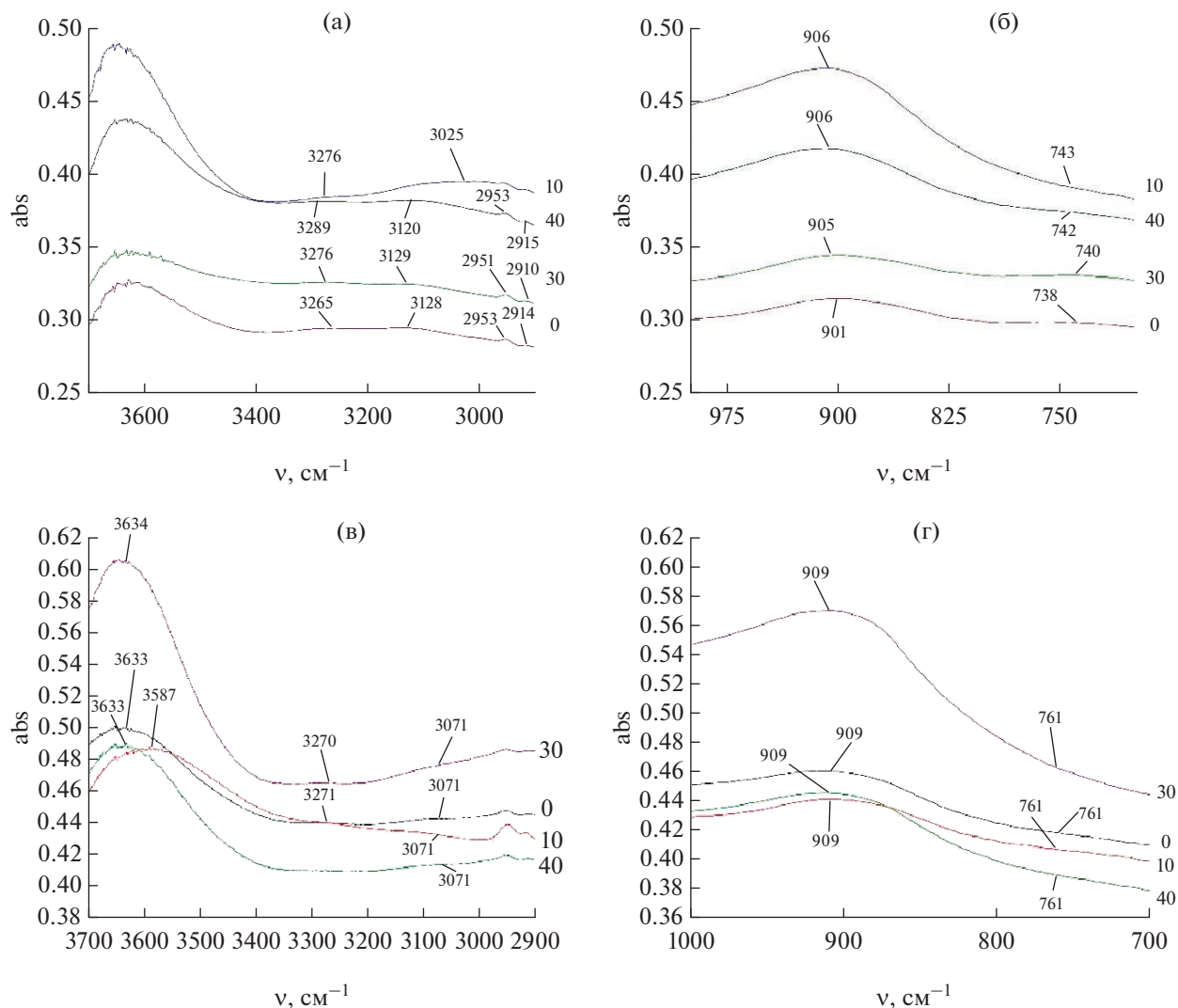


Рис. 2. ИК-спектры 5% и 8% раствора ПВС при 0, 10, 30 и 40 мин. УФ-облучения: а – 5% раствор ПВС, область 3700–2900 cm^{-1} ; б – 5% раствор ПВС, область 1000–700 cm^{-1} ; в – 8% раствор ПВС, область 3700–2900 cm^{-1} ; г – 8% раствор ПВС, область 1000–700 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые зависимости вязкости водных растворов ПВС от времени облучения. Было замечено, что значение вязкости раствора проходит через локальный максимум при длительности УФ-воздействия в области 30 мин после начала облучения раствора вне зависимости от концентрации. Эффект сильнее выражен при более высоких концентрациях (5 и 8%).

Данный эффект не связан с процессами сшивки и последующей деструкции полимера, что подтверждается данными ИК-спектроскопии, согласно которым спектры облученного 5 и 8% водного раствора ПВС, снятые в структурно-чувствительной области 500–4300 cm^{-1} для времен экспозиции 0, 10, 30 и 40 мин, не показывают изменений в структуре полимера от времени облучения (рис. 2).

Наибольшие изменения наблюдаются как для 5% так и для 8% водного раствора ПВС в области 3600–2900 cm^{-1} (рис. 2а, 2в). В области валентных колебаний воды, связанной с ОН-группой ПВС, 3000–3600 cm^{-1} [12–15], выделяются две полосы в районе 3270 и 3100 cm^{-1} . Соотношение интенсивности этих полос изменяется в зависимости от времени облучения.

Наиболее сильно выражено изменение интенсивности полосы 3100 cm^{-1} при облучении в течение 10 мин в растворах ПВС обеих концентраций. В 8% растворе интенсивность полосы 3100 cm^{-1} снижается по сравнению с 3270 cm^{-1} , в 5% растворе наоборот, возрастает. Также в 8% растворе, при облучении в течение 10 мин наблюдается смещение полосы 3643 cm^{-1} (свободные ОН-

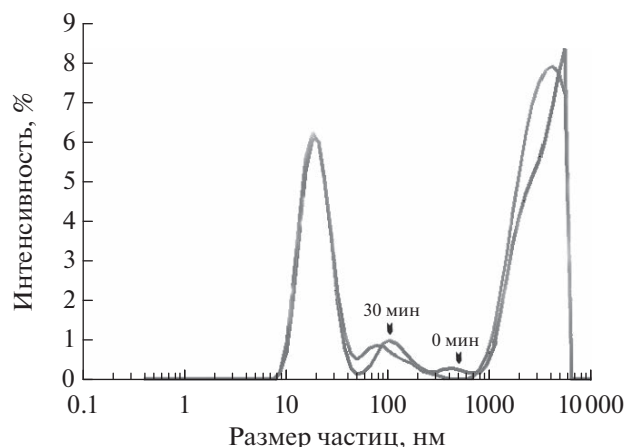


Рис. 3. Изменение размеров частиц в результате УФ-облучения в 5% растворе ПВС по данным ДСР.

группы [15]) в область более коротких волновых чисел.

При дальнейшем облучении в течение 30 мин 8% раствора полоса в области 3100 см^{-1} переходит в плечо на кривой, скорее всего, несколько смещаясь в область более положительных волновых чисел. В 5% растворе интенсивность полосы несколько снижается по сравнению с интенсивностью полосы 3270 см^{-1} .

После облучения в течение 40 мин 8% и 5% растворов ИК-спектры по форме практически совпадают с кривыми для необлученного раствора полимера.

Кроме того, заметны изменения в области 730 см^{-1} в необлученном 5% растворе полимера и облученном в течение 30 мин (рис. 2б, 2г), соотносящиеся с крутильными колебаниями молекул воды, которые практически исчезают на спектрах после 10 и 40 мин облучения.

В 8% растворе ПВС полоса в районе 760 см^{-1} выражена очень слабо, скорее, в форме плеча и практически исчезает после облучения в течение 30 мин. Это, по-видимому, отражает преобладающее взаимодействие полимер-полимер в достаточно концентрированном растворе ПВС.

Таким образом, как для 5, так и для 8% водных растворов ПВС можно сделать вывод, что наиболее сильные изменения происходят в области валентных колебаний связанной с ПВС воды после 10 мин облучения и после 30 мин облучения. Можно предположить, что эти изменения связаны с перестройкой гидратных оболочек ОН-групп ПВС, что впоследствии приводит к изменению конформации молекулы.

Это коррелирует с точками экстремума на графиках зависимости вязкости от времени облучения. Следует отметить, что выявленный эффект аномального изменения вязкости коррелирует с

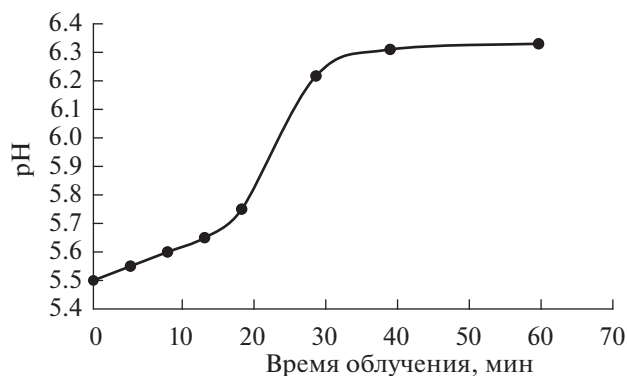


Рис. 4. Изменение pH дистиллированной воды в зависимости от времени УФ-облучения.

данными, полученными другими методами. На рис. 3 приведены данные по динамическому светорассеянию для 5% раствора ПВС до облучения и после 30-мин облучения. Поскольку система сложная, можно лишь сказать, что появление частиц большего размера по мере облучения, скорее всего, свидетельствует о наличии в растворе агрегатов, возникающих в результате образования водородных связей между гидратными оболочками молекул полимера. В концентрированных растворах (для ПВС — выше 5%) большую роль играют надмолекулярные структуры [18, 19], характер которых предопределяет реологическое поведение растворов. О природе их нет единого мнения, поскольку не существует абсолютного метода их идентификации.

Экспериментальные результаты по УФ-облучению дистиллированной воды (как отдельного компонента водного раствора ПВС, рис. 4), в интервале времени от 0 до 60 мин при ультрафиолетовом облучении показывают, что кислотно-щелочной баланс данной системы изменяется: pH сначала резко растет, после чего его рост замедляется и с течением времени (примерно четыре часа) плавно снижается. Это коррелирует с данными исследования [8, 9], где было показано изменение pH среды при пропускании сквозь воду озона.

Можно предположить, что в данном случае образуется озон из растворенного в воде кислорода, который также проникает в воду из воздуха в процессе экспозиции (растворимость озона в воде выше, чем у кислорода [10]). Процесс не так ярко выражен, как в работах [8, 9], поскольку содержание кислорода в воде невысоко (около 9 мг/л при 20°C) [16]. Изменение pH дистиллированной воды является хотя и косвенным, но достаточно характерным подтверждением наличия озона в растворе [8, 9].

Постепенное снижение значения pH связано с образованием перекиси водорода, дающей слабокислую среду:

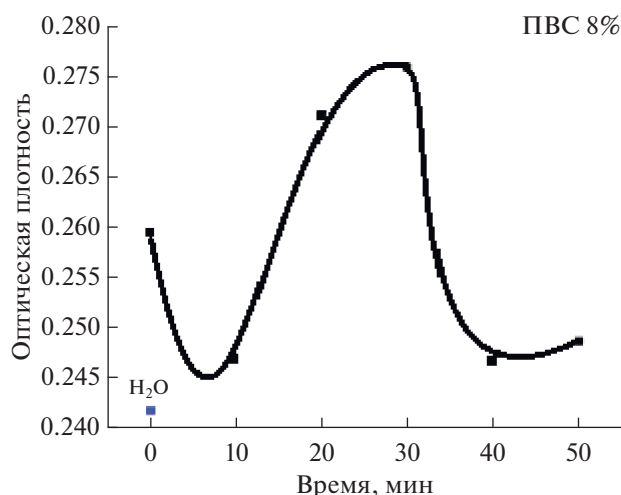
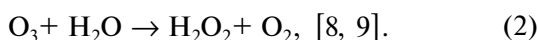
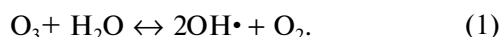


Рис. 5. Значения оптической плотности для воды и 8% раствора ПВС в зависимости от времени облучения.



Изменение pH среды должно сказываться на поведении растворенных молекул ПВС, их конформации в зависимости от концентрации, а также влиять на гидратную оболочку гидрофильной ОН-группы [17].

Кроме прочего, мы не можем исключать влияния на вязкость возникающих надмолекулярных частиц [18, 19], которые могут иметь разную природу при различных сочетаниях факторов, воздействующих на нашу систему.

На рис. 5 приведены данные по оптической плотности для 8% раствора ПВС в зависимости от времени облучения. Как можно видеть из рис. 1г, для 8% раствора ПВС минимум вязкости при 10 и 30 мин облучения и максимум при 30 мин можно соотнести с соответствующими минимальными и максимальными значениями оптической плотности. Можно предположить, что в данном промежутке времени происходит некий процесс, приводящий к возрастанию, снижению и снова возрастанию оптической плотности на фоне изменения pH раствора.

Наиболее чувствительными к изменению pH являются гидратные оболочки группы ОН⁻ полимера. Скорее всего, при изменении pH раствора происходит их перестройка и реорганизации, что в свою очередь, видимо, приводит к возникновению и разрушению надмолекулярных структур, в которых основную роль играют водородные связи, а также к изменению конформации самой молекулы. Известно, что молекула ПВС в водном растворе существует преимущественно в виде глобулы [20]. Изменение строения гидратных оболочек может привести к разворачиванию молекулы и

образованию большего числа водородных связей с соседними молекулами ПВС, особенно в концентрированных растворах.

Таким образом, рассматривая anomальное поведение вязкости растворов ПВС при УФ-облучении, можно сделать следующий вывод: тремя независимыми методами экспериментально установлено, что при УФ-облучении растворов в диапазоне от 0 до 60 мин происходит определенная структурная перестройка в растворе, вероятнее всего связанная с перестройкой гидратных оболочек ПВС и вследствие этого в результате изменения взаимодействия молекулы с растворителем происходит изменение конформации макромолекул [21].

ВЫВОДЫ

Из полученных результатов следует, что в результате УФ воздействия:

(1) наблюдается anomальное изменения вязкостных характеристик водных растворов ПВС в зависимости от времени УФ экспозиции, что проявляется в виде максимума вязкости раствора при времени экспозиции $t \approx 30$ мин независимо от степени разбавленности раствора, при этом повышение концентрации раствора приводит к повышению величины максимума вязкости в экстремуме зависимости “вязкость—время экспозиции”;

(2) установлена определенная корреляция между областью наиболее заметного изменения pH при УФ-облучении и экстремумом на зависимости “вязкость—время облучения” для всех растворов в диапазоне концентраций 1–8%; максимум и минимум вязкости коррелирует с максимумом и минимумом оптической плотности в этих же растворах при облучении;

(3) по мере УФ-облучения в растворе образуются более крупные частицы, количество которых постоянно возрастает при увеличении времени УФ — экспозиции раствора;

(4) наблюдается процесс изменения pH дистиллированной воды при УФ облучении, что должно оказывать влияние на поведение гидратных оболочек растворенного ПВС, особенно в концентрированных водных растворах ПВС;

(5) предполагается, что молекулярным механизмом полученных результатов является перестройка гидратных оболочек молекул полимера, приводящая к возникновению надмолекулярных структур, что в свою очередь будет влиять на образование и распад сеточных структур между макромолекулами ПВС в водных растворах концентрации 1–8%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Госзаданию в плане 2022 года.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaczmarek H., Podgorski A.* The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007. V. 191. № 2–3. P. 209–215.
2. *Асулян Л.Д., Гавриков А.С., Арлянов В.А., Алферов В.А.* Модификация поливинилового спирта УФ-облучением для получения рецепторных элементов биосенсоров // *Известия ТулГУ. Естественные науки*. 2017. № 1. С. 12–23.
3. *Skopińska-Wisniewska J., Grabska-Zielińska S., Kozłowska J., Kaczmarek-Szczerpańska B., Stachowiak N., Sionkowska A.* Spectroscopic studies of UV-irradiated poly(vinylalcohol)/elastin blends // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2021. V. 26. № 1. P. 84–96.
4. *Rudko G., Kovalchuk A., Fediv V., Weimin M Chen, Buyanova I.A.* Enhancement of polymer endurance to UV light by incorporation of semiconductor nanoparticles // *Nanoscale Research Letters*. 2015. V. 10. P. 81.
5. *Sionkowska A., Planecka A., Kozłowska J., Skopińska-Wisniewska J.* Photochemical stability of poly(vinyl alcohol) in the presence of collagen // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. V. 94. P. 383–388.
6. *Гришина А.Д.* Исследование методом ЭПР первичных радикальных продуктов радиолиза поливинилового спирта. // *ДАН СССР*. 1963. Т. 150. № 4. С. 809–812.
7. *Sun I W.H., Chen L.J., Tian I J.P., Wang J.L., He S.J.* Radiation-induced decomposition and polymerization of polyvinyl alcohol in aqueous solutions // *Environmental Engineering and Management Journal*. 2013. V. 12. № 7. P. 1323–1328.
8. *Куи Н.К., Григорьев Е.И., Петухов А.А.* Взаимодействие озона с дистиллированной водой // *Вестник казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 1. С. 49–52.
9. *Шабалина А.В., Фахрутдинова Е.Д., Федотова М.И., Белова К.А., Быкова П.В.* Исследование изменения pH воды при озонировании // *Вестник Томского государственного университета*. 2013. № 375. С. 200–203.
10. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона // Изд. Московского Университета, 1998. 61 с.
11. *Choi P.-K. Bae J.Ф.-R., Takagi K.* Ultrasonic spectroscopy in bovine serum albumin solutions // *The Journal of the Acoustical Society of America*. 1990. V. 87. № 2. P. 874.
<https://doi.org/10.1121/1.398897>
12. *Юхневич Г.В.* ИК-спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
13. *Царюк В.И., Францесон А.В.* Инфракрасная спектроскопия воды, содержащейся в целлюлозе // *Высокомолекулярные соединения, Серия А.* 1991. Т. 38. № 2. С. 334–341.
14. *Буслов Д.К., Сушко Н.И., Третинников О.Н.* Исследование водородных связей в слабо гидратированных пленках поливинилового спирта методом инфракрасной спектроскопии // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 2011. Т. 53. № 12. С. 2035–2042.
15. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
16. *Муравьев А.Г.* Руководство по определению качества воды полевыми методами. СПб.: Кримас+, 2004. 248 с.
17. *Карякин А.В., Кривенцова Г.А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 176 с.
18. *Кленин В.И., Федусенко И.В., Клохтина Ю.И.* Структура растворов кристаллизующихся полимеров. Влияние способа растворения // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 2003. Т. 45. № 12. С. 2054–2062.
19. *Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D.* Процессы структурообразования в водных растворах поливинилового спирта // *Высокомолекулярные соединения, Серия Б*. 1999. Т. 41. № 6. С. 1035–1039.
20. *Погосян А.Г., Арсенян Л.Г., Акопян П.К., Вихренко В.С., Грода Я.Г.* Конформационные особенности молекулы поливинилспирта // *Труды БГТУ*. 2012. № 6. С. 48–50.
21. *Kouderis C., Siafarika P., Kalampounias A.G.* Disentangling proton-transfer and segmental motion relaxations in poly-vinyl-alcohol aqueous solutions by means of ultrasonic relaxation spectroscopy // *Polymer*. 2021. V. 217. P. 123479.

УДК 541.18.042.2:678.745

СЕДИМЕНТАЦИЯ СУСПЕНЗИИ ДИОКСИДА ТИТАНА МАГНИТНЫМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ

© 2023 г. В. Е. Проскурина¹, *, Е. С. Кашина¹, А. П. Рахматуллина¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: v_proskurina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 12.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Синтезированы магнитные флокулянты на основе наночастиц магнетита Fe_3O_4 и ионогенных и неионогенных сополимеров акриламида, отличающихся по концентрации ионогенных звеньев и значению молекулярной массы. Синтез осуществляли в два этапа: осаждением аммиаком из смешанного водного раствора солей хлоридов железа II и III было выделено два образца магнетита, различающихся по размерным и поверхностным характеристикам, которые затем смешивали с водными растворами полиакриламидных флокулянтов. Характеристику индивидуальных частиц магнетита, сополимеров, магнитных флокулянтов на их основе осуществляли методом динамического светорассеяния. Оценено влияние природы и флокулирующей способности магнитных флокулянтов на процесс седиментации суспензии диоксида титана. Изменяя размеры магнитных наночастиц и молекулярные параметры сополимеров акриламида в магнитном флокулянте, можно получить высокоэффективный многофункциональный флокулянт для селективного разделения многокомпонентных дисперсных систем.

DOI: 10.31857/S0023291222600420, EDN: KFCFCX

ВВЕДЕНИЕ

Наноккомпозиты на основе частиц магнетита и синтетических полимеров благодаря сочетанию магнитных характеристик и активности функциональных групп полимеров являются идеальными кандидатами для создания высокоэффективных, селективных полифункциональных наноструктур, применимых в различных областях науки и техники [1–3]. Наночастицы оксида железа (Fe_3O_4) привлекли повышенное внимание исследователей в связи с высоким значением магнитного момента, биосовместимостью, химической стабильностью, нетоксичностью и простотой изготовления, что обуславливает их широкое применение в биомедицине: адресная доставка лекарств, магнитно-резонансная томография, магнитно-опосредованное разделение биомолекул [4–6]. Наряду с вышеперечисленным, актуальны исследования, связанные с применением наночастиц магнетита в качестве потенциальных адсорбентов для удаления ионов тяжелых металлов и органических загрязнителей из сточных вод, а также катализаторов в ряде реакций органического синтеза. Магнитные сорбенты характеризуются простотой получения и возможностью управлять их движением извне с помощью магнитного поля. Они сочетают в себе высокую сорбционную спо-

собность благодаря развитой удельной поверхности и магнитные свойства, характерные для оксидов железа, преимущественно для магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые демонстрируют ферримagnetизм при комнатной температуре с намагниченностью, достигающей до 92 эму/г [7, 8]. Магнитные наночастицы имеют высокое соотношение площади поверхности к объему, повышенную скорость связывания с обнаруживаемыми веществами и могут осуществлять магнитоуправляемую агрегацию и диспергирование, что позволяет реализовывать предварительное концентрирование, очистку и разделение дисперсных систем различной природы более простыми и легкими методами. Эти методы имеют ряд преимуществ: высокая специфичность, быстрота и хорошая воспроизводимость [8–10]. Для повышения их эффективности в вышеупомянутых областях применения необходимо получение наночастиц магнетита со средним размером частиц менее 100 нм [11]. Из всего ассортимента используемых методов химическое соосаждение является наиболее простым и эффективным путем получения наночастиц магнетита с большим выходом с заданным размерным диапазоном [10].

Однако наночастицы Fe_3O_4 имеют тенденцию к агрегации и увеличению размера агломератов

Таблица 1. Основные параметры флокулирующих агентов

Название флокулянта и его химическая формула повторяющихся звеньев	Условные обозначения флокулянтов	β , мол %	$M \times 10^{-6}$	ξ , мВ
Статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата	K1 (катионный)	4	3.8	+7.8
$\left(\text{H}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \right)_n \left(\text{H}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \right)_m$	K2 (катионный)	25	0.74	+22.2
Статистический сополимер акриламида с акрилатом натрия	A (анионный)	71.2	13.5	-18.2
$\left(\text{H}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \right)_n \left(\text{H}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}^-\text{Na}^+}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \right)_m$				
Полиакриламид	H (неионогенный)	0	46.2	0
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{C}}}} \right]_n$				

по причине высокого соотношения поверхности к объему и намагниченности. Одним из способов решения данной проблемы является синтез наночастиц магнетита в присутствии полимеров или с последующим смешением с растворами полимеров, обладающих подходящими функциональными возможностями [12–15]. Большинство широко используемых флокулянтов – это производные полиакриламида, что связано с их хорошей растворимостью в воде, высокой молекулярной массой и способностью образовывать нейтральные, а также катионные и анионные структуры в результате полимераналогичных превращений или сополимеризации соответствующих мономеров [16]. Макромолекулы полимеров способны выступать в роли покрывающих агентов для отделения частиц друг от друга и уменьшения общего размера полученных наночастиц. Поэтому разработка и синтез магнитных нанокомпозитов имеет большое значение, а особый интерес представляют нанокомпозиты, позволяющие разделять и концентрировать биологические дисперсные системы.

Цель настоящей работы заключалась в получении новых высокоэффективных магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и ионогенных и неионогенных полиакриламидных флокулянтов и количественном изучении влияния концентрации полученных образцов на флокулирующие свойства в отношении модельной дисперсной системы – суспензии диоксида титана в

отсутствие и при наложении внешнего магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве флокулирующих агентов были выбраны катионные, анионный и неионогенный (со)полимеры акриламида (АА) (ЗАО “АльфаХим-Пром”, г. Москва), основные параметры которых приведены в табл. 1.

Для синтеза магнетитов в работе использовали следующие реагенты: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%; FeCl_3 , Aldrich, 97%; 25 мас. % раствор аммиака, квалификации “чда”, АО “Сибреактив” с последующим разбавлением его до концентрации 15 мас. %.

Частицы магнетита Fe_3O_4 требуемого состава были получены методом соосаждения солей двух- и трехвалентного железа в присутствии гидрата аммиака при мольном соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2 : 1$ по методике, описанной в статье [17]. Известно [7], что магнетит является структурной смесью оксидов железа (II) и (III), которую можно представить общей формулой $n\text{FeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$, причем магнетит, у которого $n = m$, обладает наибольшей магнитной восприимчивостью. Именно использование более слабого основания позволяет достичь одинакового содержания в структуре магнетита оксидов железа (II) и (III), поэтому синтез осуществляли с участием гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С помощью 15 мас. % раствора аммиака

ка рН смеси доводили до 9.3–9.5. В ходе синтеза было получено 2 образца магнетита, различающихся условиями их выделения. Образец 1 центрифугировали при 3000 об./мин в течение 10 мин. Образец 2 подвергали ультразвуковой обработке на установке УЗДН-1 (22 кГц) в течение 10 мин. К образцу 2 при перемешивании добавляли раствор HCl для нейтрализации анионных зарядов на наночастицах магнетита и придания им положительного заряда. После образцы 1, 2 дважды промывали дистиллированной водой, а затем этанолом и сушили при 40°C в вакууме в течение 6 ч. На рис. 1 представлены размеры магнитных наночастиц МНЧ1 и МНЧ2. В табл. 2 представлены данные по измерению ξ -потенциала магнитных флокулянтов (МФ). Образцы МФ были подобраны таким образом, чтобы отрицательно заряженные МНЧ1 взаимодействовали с положительно заряженными макромолекулами катионных полимерных образцов, а положительно заряженные МНЧ2 – соответственно с отрицательно заряженным анионным сополимером АА и с неионогенным образцом. При концентрации 10 г/дм³ частицы магнетита (образец 1, МНЧ1) были отрицательно заряжены $\xi = -17.6$ мВ, а в образце 2 (МНЧ2) – положительно заряжены $\xi = +15.3$ мВ. Однако ξ -потенциал для водных растворов катионных полимеров К1, К2 был положительным и после смешивания сополимеров акриламида с Fe₃O₄ ξ -потенциал магнитных флокулянтов резко возрастал. В присутствии водного раствора анионного образца ξ -потенциал МФ принимал отрицательные значения, а неионогенный образец полиакриламида не оказывал влияние на изменение значения ξ -потенциала МФ.

Оценку флокулирующего поведения изучаемых реагентов проводили в режиме стесненного оседания на модельной дисперсной системе (ДС) – суспензии TiO₂ со средним размером частиц $R_{cp} = 1.5 \times 10^{-6}$ м и электрокинетическим потенциалом $\zeta = -11$ мВ. Результаты гранулометрического анализа суспензии TiO₂ свидетельствуют о сравнительно небольшой полидисперсности по размерам ($R_{min} = 0.44 \times 10^{-6}$ м и $R_{max} = 4.2 \times 10^{-6}$ м). До начала эксперимента в надосадочный слой жидкости в цилиндры объемом 2000 см³ последовательно вводили расчетное количество разбавленных растворов ионогенных и неионогенных сополимеров АА и магнитных флокулянтов с концентрацией 0.01%. Содержимое цилиндра перемешивали, и процесс седиментации изучали по изменению положения границы раздела между осветленной и неосветленной частями мерного цилиндра во времени. Погрешность измерения составила 1%. Для создания магнитного поля использовали неодимовые магниты: N35 (12.2 кГс) и N38 (12.5 кГс) диаметром 65 и 60 мм, толщиной 5 и 30 мм соответственно. Для количественной

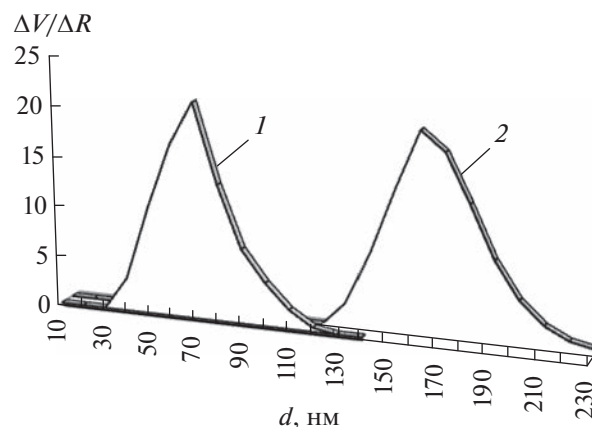


Рис. 1. Распределение по размерам частиц d магнетита в водной среде (образцы 1 (МНЧ1), 2 (МНЧ2)) по данным ДРС.

оценки флокулирующих показателей были рассчитаны интегральные флокулирующие эффекты D по формуле [16]:

$$D = \frac{\bar{u}_i}{\bar{u}_0} - 1,$$

где $\bar{u}_i$, $\bar{u}_0$ – средние скорости седиментации суспензии TiO₂, соответственно в присутствии полимеров и магнитных флокулянтов (концентрации C) и в их отсутствие.

Ионогенные и неионогенные (со)полимеры АА были изучены методом вискозиметрического анализа на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0.54×10^{-3} м. Погрешность измерений составила $\pm 3\%$. Поправка на кинетическую энергию течения жидкости была менее 1.5% и поэтому не учитывалась при расчете чисел вязкости $\eta_{уд}/C$. Молекулярную массу (со)полимеров акриламида определяли с использованием соотношения Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = KM^a$, где $[\eta]$ – предельное число вязкости. Для снятия полиэлектrolитного эффекта при определении $[\eta]$ в качестве растворителя использовали водный раствор 0.5 М КВг.

Средний размер частиц и величину ζ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы определяли методом динамического рассеяния света

Таблица 2. ξ -Потенциал индивидуальных магнитных наночастиц ($C = 10$ г/дм³) и магнитных флокулянтов ($C = 0.1$ г/дм³) на основе катионных, анионного и неионогенного (со)полимеров акриламида

ξ , мВ					
МНЧ1	МНЧ2	МФ1К1	МФ1К2	МФ2А	МФ2Н
–17.6	+15.3	+19.2	+31.7	–26.2	+15.3

Таблица 3. Соотношение количества макромолекул полимеров и частиц диоксида титана при различных концентрациях сополимеров АА

Параметр	$C \times 10^4$, кг/м ³	K1	K2	A	H
Число макромолекул $N_m \times 10^{-15}$	4	0.063	0.065	0.002	0.0005
	12	0.190	0.195	0.005	0.001
	28	0.443	0.455	0.012	0.004
	60	0.950	0.976	0.027	0.008
$N_m/N_q \times 10^{-5}$	4	0.044	0.045	0.012	0.004
	12	0.131	0.134	0.037	0.011
	28	0.305	0.313	0.086	0.025
	60	0.655	0.678	0.184	0.054
$N_q \times 10^{-10}$	15.8				

(ДРС) на анализаторе размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano-ZS, оснащенном гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Графическую интерпретацию результатов измерения получали с помощью программного обеспечения “DTS Application Software” (Malvern Instruments). Определение ζ -потенциала в водных дисперсных системах осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света). Ошибки измерений размера и ζ -потенциала частиц составили $\pm 2\%$ и ± 0.12 мВ соответственно.

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (“Bruker”) в спектральном диапазоне 375–4000 см⁻¹, разрешением 4 см⁻¹, в таблетках с KBr. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ИК-спектров магнитных флокулянтов

ИК-спектры магнитных флокулянтов указывали на изменение поверхностных свойств частиц магнетита с покрытием, что позволило предположить об успешном проведении синтеза. Для определения химической структуры образцов МФ с частицами магнетита разного размера были использованы данные ИК Фурье-спектроскопии. Характерный пик для этих материалов составляет около 564 см⁻¹ (вибрация Fe–O), что объясняется присутствием Fe–O в Fe₃O₄. Полоса поглощения при 3402 см⁻¹ была отнесена к группе-NH₂, пики при 1653 и 1404 см⁻¹ были приписаны C=O и C–N

связям в амидных группах, соответственно. Характерный пик при 947 см⁻¹ относится к катионной группе четвертичного аммония-N⁺(CH₃)₃. В образцах были отмечены пики поглощения, соответствующие связи F–O объемного магнетита в областях 634, 564 и 446 см⁻¹. Характерные пики, соответствующие статистическим сополимерам АА и Fe₃O₄, присутствовали на ИК-спектрах всех образцов МФ.

Флокулирующие свойства магнитных флокулянтов на основе наночастиц магнетита и ионогенных и неионогенных полиакриламидных флокулянтов

На следующем этапе исследования была оценена флокулирующая способность индивидуальных сополимеров АА и полученных МФ на основе двух образцов магнетита и анализируемых сополимеров АА в режиме стесненного оседания на модельной ДС – суспензии диоксида титана под действием внешнего магнитного поля. При рассмотрении процессов флокуляции следует учитывать, что даже для минимальных значений $C = 4 \times 10^{-4}$ кг/м³ количество макромолекул N_m , приходящихся на одну частицу дисперсной фазы (ДФ) – N_q , составляет несколько сотен или тысяч и с увеличением концентрации флокулянтов происходит пропорциональный рост их числа (табл. 3), где N_q – число частиц дисперсной фазы в суспензии TiO₂; N_m – число макромолекул (со)полимеров АА, приходящихся на число частиц диоксида титана в объеме суспензии. Расчеты проведены для концентрации частиц ДФ $C_{ДФ} = 0.8\%$.

Эффективность действия полимеров на устойчивость дисперсий определяется особенностями адсорбции их макромолекул на границе раздела фаз и структурой образующихся адсорбционных слоев [18]. Можно предположить, что сложный, избирательный характер процессов адсорбции [19]

¹ Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.

отдельных ионогенных и неионогенных (акриламидных) фрагментов макромолекул А, К1, К2 и Н на заряженных и незаряженных участках поверхности раздела фаз является причиной существенных различий в макроскопических процессах адсорбции и флокуляции с участием сополимеров АА. В случае адсорбции образцов К2 и А, имеющих высокую концентрацию ионогенных звеньев, доминирующим механизмом снижения устойчивости частиц диоксида титана является нейтрализационный механизм. Чем меньше заряд макромолекулы, тем больше ее молекулярная масса и, соответственно больше вклад мостичного механизма в агрегацию. Данный механизм реализуется для образцов полимеров К1 и Н.

По сравнению с индивидуальными полимерными образцами магнитные флокулянты на их основе (рис. 2) позволяют более направленно регулировать свойства суспензии диоксида титана и протекающих в ней макроскопических процессов адсорбции макромолекул флокулянтов, агрегирования частиц ДФ с образованием флокул и аспекты седиментации. Наличие указанных различий обусловлено тем, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} на поверхности образца магнетита Fe_3O_4 (МНЧ1) получают возможность активно взаимодействовать с группами COO^- анионного сополимера АА, предположительно, за счет реакции лигандного обмена (рис. 2а). Несмотря на то, что поверхностные группы Fe_3O_4 заряжены отрицательно, адсорбируется достаточно большое количество анионного образца, что обеспечивает стабилизацию дисперсной системы за счет действия стерического и электростатического механизмов. Поверхностные группы Fe_3O_4 (МНЧ2) заряжены положительно и адсорбируют отрицательно заряженные группы анионного образца А за счет электростатического взаимодействия (рис. 2б). Установлено [7], что диффузия в разбавленных растворах при перемешивании протекает очень быстро после добавления раствора (со)полимера АА: в течение 20 с достигается практически полный контакт полиэлектролита с частицами дисперсной фазы магнетита. Как правило, за это время конформация макромолекул еще не успевает измениться, и поэтому скорость диффузии сопоставима со скоростью столкновения частиц. Для всех систем при максимальной концентрации полимерной добавки ($C = 60 \times 10^{-4} \text{ кг/м}^3$) наблюдаются высокие значения параметра D. Максимальные значения флокулирующих эффектов отмечены для образцов МФ1К1 и МФ2А по сравнению с индивидуальными полиакриламидными флокулянтами. Стоит отметить, что измерения намагниченности синтезированных магнитных флокулянтов не проводились, ввиду того что в ряде публикаций [20–23] уже представлены данные по намагниченности

магнетита, а так как анализируемые магнитные флокулянты состоят из магнетита и сополимеров акриламида, то последние обладают высокой флокулирующей способностью и на намагниченность не влияют. В результате проявляется комбинированное действие компонентов, составляющих магнитный флокулянт. Отмечено незначительное ускорение процесса седиментации в магнитном поле с участием образцов МФ1К1 и МФ2А, по сравнению с процессом в отсутствие магнитного поля. Полученный результат можно объяснить тем, что заряженные частицы дисперсной фазы, находясь в верхней части цилиндра, оседают под действием силы тяжести, затем в процессе оседания в результате формирования агрегатов-флокул с участием магнитных флокулянтов испытывают силу притяжения со стороны магнита, расположенного у основания цилиндра, при этом процесс седиментации ускоряется, но не сильно. Предполагается, что магнитные наночастицы в составе магнитного флокулянта в магнитном поле ориентируются по силовым линиям. Как только заряженные наночастицы магнетита, участвующие в процессе седиментации суспензии диоксида титана, пересекают силовые линии магнитного поля, то возникает направленное их движение. В магнитном поле на заряженную частицу действует сила Лоренца. В результате возникают две конкурирующие силы: сила тяжести и сила Лоренца. Исходя из анализа экспериментальных данных выяснили, что необходим оптимальный диапазон размера магнитных наночастиц от 50 до 100 нм для того, чтобы сохранялась нужная намагничиваемость, и при этом была достаточно высокая агрегативная и седиментационная устойчивость данных частиц с сохранением высокой площади поверхности для последующего взаимодействия с полимерными составляющими магнитного флокулянта. Учитывая высокую флокулирующую способность образцов МФ1К1 и МФ2А на основе наночастиц магнетита с размером 70 и 164 нм соответственно, именно эти МФ (рис. 3) были выбраны для оценки варьирования места наложения и величины магнитного поля двумя неодимовыми магнитами, положение которых изменяли как по высоте цилиндра, так и по расстоянию между ними (рис. 4). Согласно литературным данным [24], процесс флокуляции в присутствии высокомолекулярных соединений возможен как за счет адсорбции одной макромолекулы на поверхности частиц дисперсной фазы, так и за счет межмолекулярного связывания их ранее адсорбированными макромолекулами с образованием зацеплений, переплетений, вторичных структур и ассоциатов. Необходимо акцентировать внимание на том, что молекулярное связывание возможно не только в момент взаимодействия частиц ДФ со сформированным адсорбированным слоем, но и в самом дальнейшем процессе по-

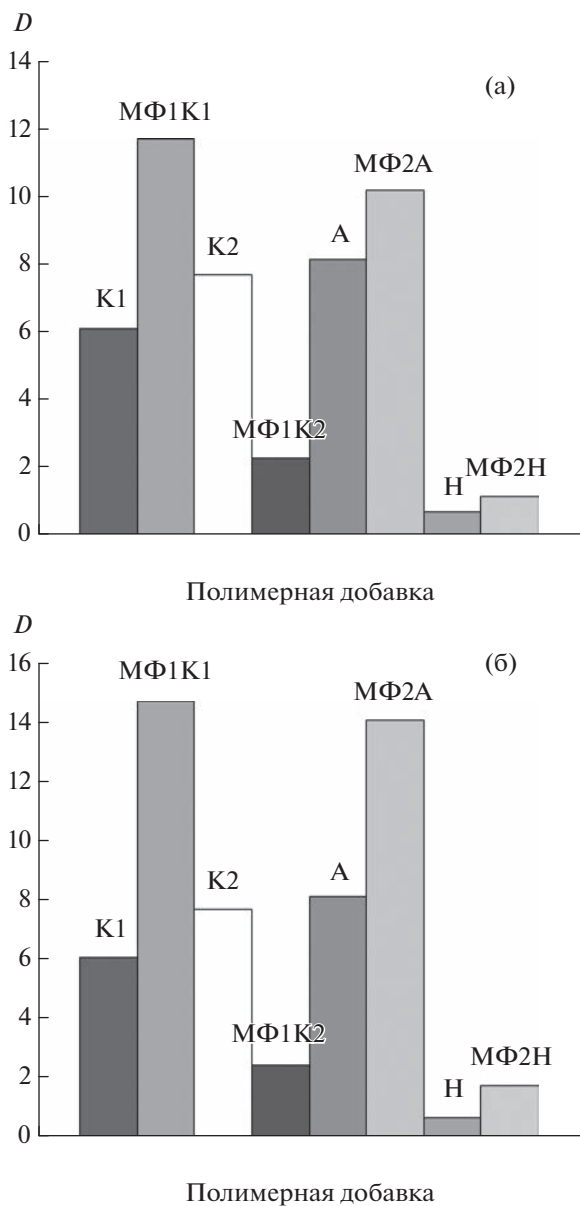


Рис. 2. Флокулирующий эффект индивидуальных полимеров и магнитных флокулянтов при концентрации $C = 60 \times 10^{-4}$ кг/м³ в отсутствие (а) и при наложении (б) внешнего магнитного поля.

этапного формирования поверхностного слоя при взаимодействии агрегатов макромолекул с поверхностью частиц диоксида титана [25].

По результатам сопоставительного анализа флокулирующего поведения МФ прослеживается корреляция между расстоянием от цилиндра и флокулирующим эффектом (рис. 3). Два неодимовых магнита N35 расположены в горизонтальной плоскости перпендикулярно оси цилиндра. Увеличение расстояния от магнитов приводит к улучшению оседания частиц дисперсной фазы, и как следствие к росту флокулирующего эффекта.

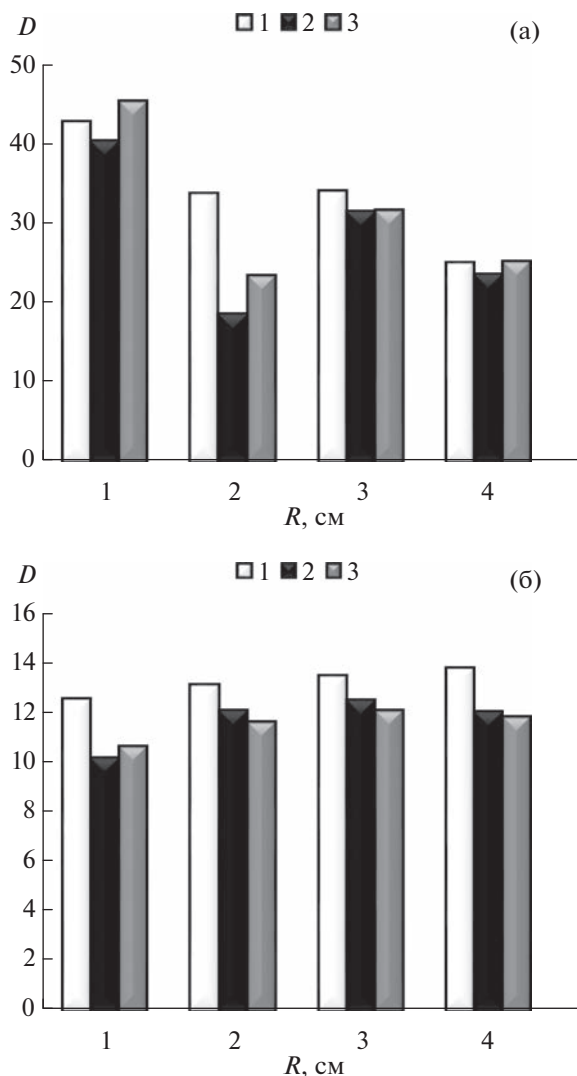


Рис. 3. Изменение флокулирующего эффекта D магнитных флокулянтов МФ1К1 (а) и МФ2А (б) при варьировании места локализации магнитного поля (положения: 1 – верх, 2 – середина, 3 – низ) и расстояния R до цилиндра (1, 2, 3, 4 см) при концентрации $C = 12 \times 10^{-4}$ кг/м³.

Этот результат мы констатируем как экспериментальный факт, который объясняется тем, что при удалении магнитов от оси цилиндра на расстояние 1, 2, 3, 4 см постоянное магнитное поле, создаваемое неодимовыми магнитами, взаимодействует с переменным магнитным полем, возникающим при движении заряженного потока частиц, сформированных с участием магнитных флокулянтов в процессе их седиментации. При $R = 1$ см и приложении магнитов в положении 1, значение параметра D для образца МФ1К1 в 4 раза выше по отношению к МФ2А, а при расстоянии от цилиндра $R = 4$ см значение параметра D для образца МФ1К1 в 2 раза выше по отношению к МФ2А. Этот результат можно связать с селективностью и

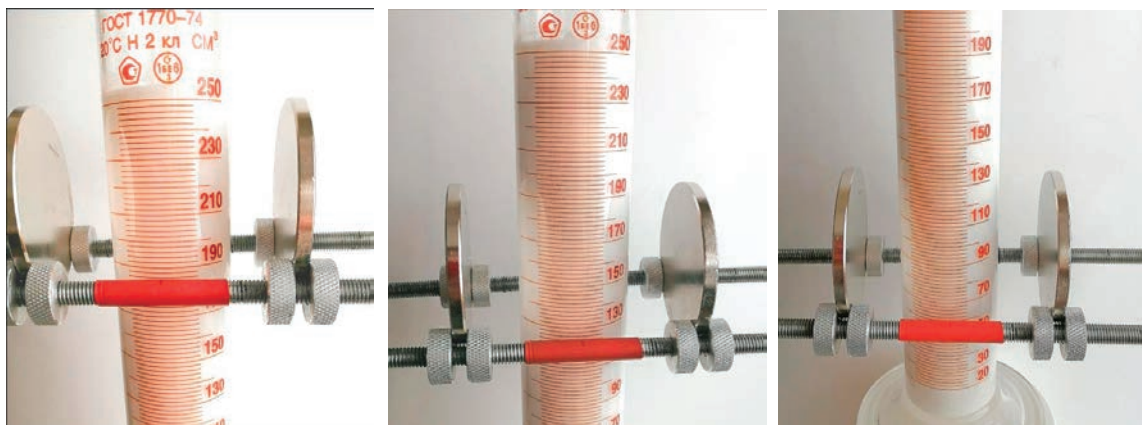


Рис. 4. Фото расположения неодимовых магнитов N35 в положениях 1, 2 и 3.

необратимостью процессов адсорбции макромолекул сополимеров К1 и А, входящих в состав МФ, на поверхности частиц TiO_2 . Отмечено влияние положения магнитов по высоте цилиндра на процесс флокуляции: на начальной стадии (положение 1) увеличивается скорость седиментации, а положение 3 влияет на стадию уплотнения осадков. Установленные в работе закономерности флокуляции суспензии диоксида титана могут быть применены для управления свойствами многокомпонентных дисперсных систем с участием ионогенных и неионогенных сополимеров АА и магнитных флокулянтов на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В режиме стесненного оседания отмечено влияние флокулирующего поведения магнитных флокулянтов на основе магнетита и ионогенных и неионогенных (со)полимеров АА на процесс седиментации суспензии диоксида титана. Изменяя природу и концентрацию сополимеров АА в магнитном флокулянте, варьируя величину и место наложения магнитного поля двумя неодимовыми магнитами, можно получить высокоэффективный многофункциональный безопасный флокулянт для селективного выделения ценных материалов и разделения биокomпонентов.

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jumadi J., Kamari A., Hargreaves J.S.J., Yusof N. A review of nano-based materials used as flocculants for water treatment // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2020. V. 17. P. 3571–3594.
2. Kobylinska N., Klymchuk D., Shakhovsky A., Khainakova O., Ratushnyak Y., Duplij V., Matvieieva N. Biosynthesis of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles using extracts of “hairy” roots: preparation, characterization, estimation for environmental remediation and biological application // *RSC Advances*. 2021. V. 11. № 43. P. 26974–26987.
3. Першина А.Г., Сазонов А.Э., Мильто И.В. Использование магнитных наночастиц в биомедицине // *Бюллетень сибирской медицины*. 2008. Т. 7. № 2. С. 70–78.
4. Ghibardo F., Gerbino E., Copello G.J., Dall’Orto V.C., Gómez-Zavaglia A. Pectin-decorated magnetite nanoparticles as both iron delivery systems and protective matrices for probiotic bacteria // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019. V. 180. P. 193–201.
5. El-kharrag R., Abdel Halim S.S., Amin A., Greish Y.E. Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles using a modified wet method for drug delivery applications // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2019. V. 68. № 1–3. P. 73–82.
6. Li S.N., Li B., Yu Z.R., Gong L.X., Xia Q.Q., Feng Y., Tang L.C. Chitosan *in-situ* grafted magnetite nanoparticles toward mechanically robust and electrically conductive ionic-covalent nanocomposite hydrogels with sensitive strain-responsive resistance // *Composites Science and Technology*. 2020. V. 195. P. 108173.
7. Курмангажи Г., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б., Левин И.С., Кузин М.С., Ермакова Л.Э., Ю В.К. Получение дисперсных композиций магнетит-бентонит и адсорбция на них казкаина // *Коллоидный журнал*. 2021. Т. 83. № 3. С. 320–329.
8. Джардималиева Г.И., Иржак В.И., Братская С.Ю., Майоров В.Ю., Привар Ю.О., Касымова Э.Д., Кыдралиева К.А. Стабилизация наночастиц магнетита в среде гуминовых кислот и исследование их сорб-

- ционных свойств // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 11–17.
9. *Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M.* Magnetite nanoparticles: synthesis methods—a comparative review // *Methods*. 2021. V. 199. P. 16–27.
 10. *Ma J., Fu X., Jiang L., Zhu G., Shi J.* Magnetic flocculants synthesized by Fe₃O₄ coated with cationic polyacrylamide for high turbid water flocculation // *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. V. 25. № 26. P. 25955–25966.
 11. *Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.S.* Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2015. V. 16. № 2. Article ID 023501.
 12. *Wang T., Yang W.L., Hong Y., Hou Y.L.* Magnetic nanoparticles grafted with amino-rich dendrimer as magnetic flocculant for efficient harvesting of oleaginous microalgae // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 297. P. 304–314.
 13. *Yu W., Wang C., Wang G., Feng Q.* Flocculation performance and kinetics of magnetic polyacrylamide microsphere under different magnetic field strengths // *Journal of Chemistry*. 2020. V. 2020. Article ID 1579424.
 14. *Gu N., Wang C., Zhang J., Shen T.* Synthesis and characterization of magnetic poly (acrylamide-co-maleic anhydride) grafted gelatin as a novel heavy metal ions wastewater treatment agent // *Desalination and Water Treatment*. 2018. V. 116. P. 170–178.
 15. *Wang S., Zhang C., Chang Q.* Synthesis of magnetic crosslinked starch-graft-poly (acrylamide)-co-sodium xanthate and its application in removing heavy metal ions // *Journal of Experimental Nanoscience*. 2017. V. 12. № 1. P. 270–284.
 16. *Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В.* Полиакриламидные флокулянты. Казань: Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 1998. 288 с.
 17. *Кашина Е.С., Проскурина В.Е., Крупин А.С., Губочкина Д.В., Голдобина С.С., Галяметдинов Ю.Г.* Магнитный флокулянт для очистки трансформаторного масла // *Вестник технологического университета*. Казань. 2021. Т. 24. № 10. С. 5–9.
 18. *Мягченков В.А., Булидорова Г.В., Чуриков Ф.И.* Оценка адсорбции и десорбции ионогенных и неионогенных (со)полимеров акриламида на каолине по данным о кинетике вторичной флокуляции // *Известия Вузов. Серия: Химия и химическая технология*. 1997. Т. 40. № 6. С. 41–44.
 19. *Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М.* Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита // *Вестник МИТХТ им. МВ Ломоносова*. 2010. Т. 5. № 3. С. 45–49.
 20. *Niculescu A.G., Chircov C., Grumezescu A.M.* Magnetite nanoparticles: Synthesis methods—A comparative review // *Methods*. 2022. V. 199. P. 16–27.
 21. *Shchetinin I.V., Seleznev S.V., Dorofievich I.V.* Structure and magnetic properties of nanoparticles of magnetite obtained by mechanochemical synthesis // *Metal Science and Heat Treatment*. 2021. V. 63. № 1. P. 95–100.
 22. *Nguyen M.D., Tran H.V., Xu S., Lee T.R.* Fe₃O₄ Nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications // *Applied Sciences*. 2021. V. 11. № 23. P. 11301.
 23. *Cursaru L.M., Piticescu R.M., Dragut D.V., Tudor I.A., Kuncser V., Iacob N., Stoiciu F.* The influence of synthesis parameters on structural and magnetic properties of iron oxide nanomaterials // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 1. P. 85.
 24. *Баран А.А.* Полимерсодержащие дисперсные системы / Под ред. А.А. Баран. Киев: Наук. думка, 1986. 204 с.
 25. *Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н.* Адсорбция смесей полимеров из разбавленных и полуразбавленных растворов // *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 5. С. 497–504.

УДК 544.77:541.18

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ И НАНОЖИДКОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ С РАЗНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

© 2023 г. А. Н. Стерлягов¹, *, М. И. Низовцев¹¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
ул. Лаврентьева 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: sterlyagov@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований испарения капель воды и наножидкости, лежащих на поверхности различных материалов. В качестве подложки использовались пластины из материалов с существенно отличающимися коэффициентами теплопроводности: меди ($\lambda = 401$ Вт/м °С), тефлона ($\lambda = 0.25$ Вт/м °С) и экструзионного пенополистирола ($\lambda = 0.03$ Вт/м °С). В экспериментах рассматривалось испарение капель воды и наножидкости объемом 5 мкл при постоянной температуре и влажности окружающего воздуха. Приготовление наножидкости (смеси воды с наночастицами золота) выполнялось методом лазерной абляции. В наножидкости массовая концентрация наночастиц составляла около 0.1%. В экспериментах с применением метода инфракрасной термографии были определены средние температуры поверхностей капель в процессе их испарения. Полученные результаты показали, что для всех исследованных материалов температура поверхности испаряющихся капель воды была выше температуры адиабатного испарения. При этом, чем меньше был коэффициент теплопроводности материала, тем ниже была температура поверхности капли и тем больше было время ее испарения. В результате выполненных экспериментов установлено, что минимальное значение температуры капель наножидкости было ниже, чем у капель воды, а время испарения у капель наножидкости было больше, чем у капель воды на соответствующих поверхностях.

DOI: 10.31857/S0023291222600511, EDN: KFCLGY

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процесса испарения капель жидкости, лежащих на поверхности, является классической фундаментальной задачей, которой посвящено большое количество публикаций [1–6]. В большинстве экспериментальных и численных исследований испарения лежащих капель жидкостей, как правило, рассматривается изменение геометрических параметров капель (угол смачивания, диаметр контактного пятна) [7, 8] в зависимости от внешних условий (температуры и давления паров жидкости в окружающей среде) [9, 10]. При исследованиях испарения лежащих капель большое внимание следует уделять особенностям смачивания поверхности, поскольку они в значительной степени определяют параметры испаряющихся капель [11]. В работе [12] рассмотрено влияние концентрации спирта на процесс испарения лежащих и подвешенных капель водно-спиртовых растворов. В работе [13] выполнен анализ влияния относительной влажности окружающего воздуха на изменение геометрических

параметров и температуры капель водно-спиртовых растворов в процессе испарения. В работе [14] показано существенное отличие скорости испарения капель чистой воды и капель с содержанием поверхностно-активного вещества. На процесс испарения лежащих капель помимо внешних условий большое влияние оказывает поверхность подложки. Шероховатость и смачиваемость поверхности подложки определяет форму капли и режим испарения [15] и существенно влияет на скорость испарения капли при разных значениях контактного угла [16]. Кроме того, процесс испарения лежащих капель существенно зависит от теплопроводности материала подложки. В ряде работ [17–21] показано сильное влияние теплопроводности подложки на время испарения лежащей капли. В отдельных работах [17, 18] выполнен численный анализ изменения температур капель в процессе испарения и проведены измерения температуры капель с применением термопар. В работе [21] показано, что на поверхностях с одинаковой смачиваемостью испарение капель, ле-

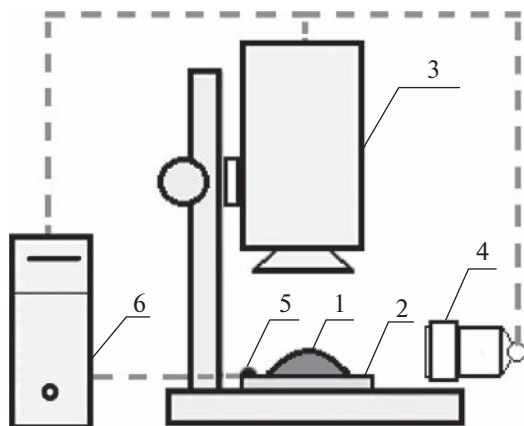


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — капля исследуемой жидкости; 2 — подложка; 3 — тепловизионная камера; 4 — скоростная цифровая видеокамера; 5 — датчик термогигрометра; 6 — персональный компьютер.

жащих на подложках с низкой теплопроводностью, происходило за более длительное время, чем на подложках с высокой теплопроводностью. Однако при использовании контактных методов измерения температуры нарушается целостность капли и происходит подвод тепла через термопару, что может приводить к существенным ошибкам при измерении [22]. Поэтому при исследовании испарения капель для получения информации о температуре испаряющихся капель эффективно использовать бесконтактный метод инфракрасной термографии [23–25].

В последние годы в связи с широким распространением нанотехнологий появились исследования, посвященные испарению капель наножидкостей. Значительное число экспериментальных и теоретических работ посвящено изучению закономерностей формирования осадков из наночастиц на подложках при испарении капель наножидкостей. В работах [26–28] исследуется процесс формирования кольцевых осадков при испарении капель водных дисперсий наночастиц серебра размером порядка 10 нм и массовой концентрацией 0.05–0.2% на подложках из различных материалов. В исследованиях показано значительное влияние материала подложки на скорость испарения капель и соответственно на процессы формирования кольцевых осадков, образующихся при испарении капель. В работе [29] исследуется зависимость характеристик осадков и кинетики испарения капель водных дисперсий со сферическими наночастицами золота размером 40–60 нм, лежащих на кремниевых подложках. В исследованиях экспериментально и численно показано, что с увеличением концентрации наночастиц увеличивается время испарения капель и изменяется динамика испарения. Увеличение времени испаре-

ния капель различных наножидкостей по сравнению с чистыми жидкостями, также получено в ряде работ [30–32] для подвешенных капель. В то же время в работе [33] установлено, что капли наножидкости с наночастицами Fe_3O_4 , лежащие на структурированной поверхности, имеют более высокую температуру испарения и более высокую скорость испарения по сравнению с каплями чистой воды. Таким образом, в ряде работ получено противоположное влияние наночастиц на скорость испарения капель, лежащих на поверхностях, поэтому этот вопрос требует дальнейшего изучения. Следует отметить, что в большинстве численных и экспериментальных исследований, как правило, в основном рассматривается изменение геометрических параметров капель и осадков, образующихся при испарении капель наножидкостей. При этом в экспериментальных исследованиях малое внимание уделяется изменению температуры капель, характеризующему процесс испарения, и существенно зависящему от характеристик подложки.

В рамках данной работы было выполнено экспериментальное исследование испарения капель воды и наножидкости, лежащих на поверхностях разных материалов, существенно отличающихся коэффициентом теплопроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для исследования испарения капель жидкости на горизонтальных поверхностях различных материалов была использована экспериментальная установка Института теплофизики СО РАН, приведенная на рис. 1.

В вертикальном положении над рабочим участком располагалась тепловизионная камера (3), сбоку от рабочего участка устанавливалась скоростная цифровая видеокамера (4). Температура и влажность окружающего воздуха фиксировались термогигрометром (5). Все данные с измерительной аппаратуры поступали на персональный компьютер (6). Эксперимент по исследованию испарения капли проводился следующим образом: на поверхность подложки (2) помещалась капля (1), которая формировалась с помощью капельного дозатора “Thermo Scientific” с точностью 0.1 мкл. Капля имела начальную температуру равную температуре окружающей среды, $T = 24^\circ\text{C}$.

В процессе испарения капли методом инфракрасной термографии в различные моменты времени определялось распределение температуры на поверхности капли. В экспериментах использовалась тепловизионная камера NEC TN 7102WV, позволяющая регистрировать распределение температуры на поверхности капли с точностью 0.1°C . В целях калибровки и для определения коэффициента излучения поверхности дополнительно

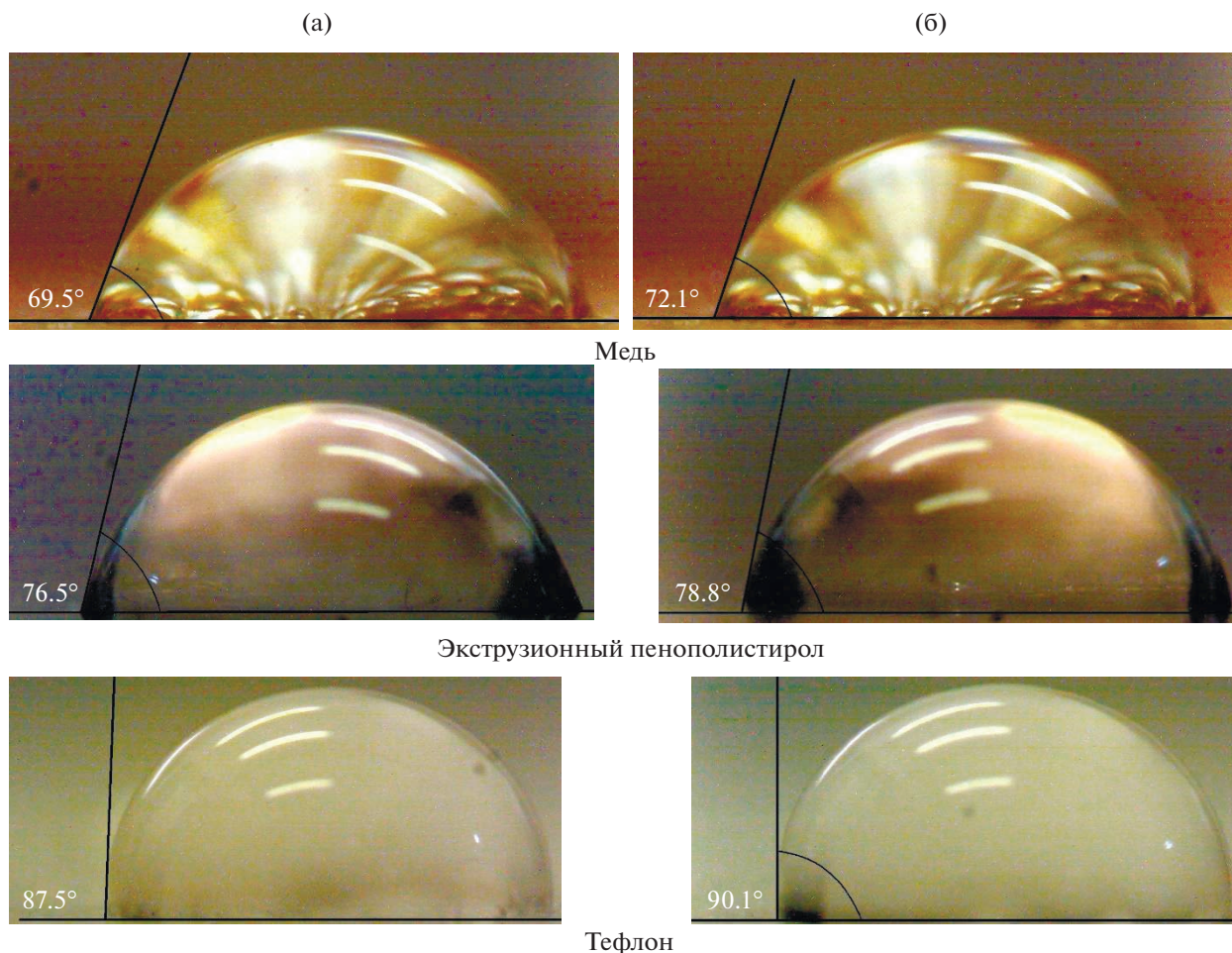


Рис. 2. Фотографии капль воды (а) и наножидкости (б), лежащих на поверхностях материалов с разной теплопроводностью.

выполнялись контактные измерения температуры подложки.

В качестве подложки в экспериментах использовались пластины толщиной 3 мм из различных материалов: меди с коэффициентом теплопроводности $\lambda = 401 \text{ Вт/м}^\circ\text{С}$, тефлона (политетрафторэтилена Ф-4) с $\lambda = 0.25 \text{ Вт/м}^\circ\text{С}$ и экструзионного пенополистирола с $\lambda = 0.03 \text{ Вт/м}^\circ\text{С}$.

В экспериментах изучалось испарение капль объемом 5 мкл при постоянной температуре, $T = 24^\circ\text{С}$, и относительной влажности воздуха, $\phi = 24\%$. Температура адиабатного испарения определена по I-d диаграмме [34] и для условий эксперимента составляла $T_m = 12.7^\circ\text{С}$.

В экспериментах рассматривалось испарение капль двух различных жидкостей: дистиллированной воды и наножидкости. В качестве наножидкости использовалась смесь воды с наночастицами золота. Приготовление наножидкости выполнялось методом импульсной лазерной абляции [35]. В результате воздействия наносекунд-

ными лазерными импульсами на золотую пластину под тонким слоем воды был получен коллоидный раствор — наножидкость на основе воды с наночастицами золота. С помощью просвечивающего электронного микроскопа было определено, что в полученной наножидкости преобладают наночастицы сферической формы с характерным размером $\approx 10 \text{ нм}$ [36]. Согласно выполненным оценкам, массовая концентрация наночастиц золота в наножидкости составляла порядка 0.1%.

ИЗМЕРЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

В экспериментах с применением скоростной микрофотосъемки исследовалось изменение геометрических параметров испаряющихся капль. На рис. 2 представлены фотографии капль воды и наножидкости, лежащие на различных подложках в начальный момент.

Полученные данные показали, что для всех рассмотренных поверхностей капли наножидко-

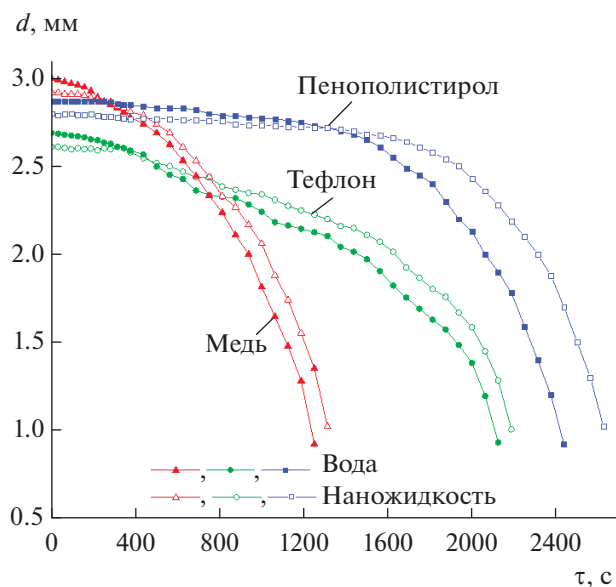


Рис. 3. Изменение диаметра контактного пятна капль воды и наножидкости, на поверхностях материалов с различной теплопроводностью.

сти имели угол смачивания на $\approx 2.5^\circ$ больше, чем капли воды на соответствующей поверхности. Относительная погрешность измерения угла смачивания, обусловленная разбросом результатов серии экспериментов, не превышала 2.0%. Отличие в угле смачивания воды и наножидкости вероятно объясняется особенностями взаимодействия и самоорганизации наночастиц, расположенных на межфазной границе жидкости и подложки. Очевидно, что малые отличия смачиваемости и соответственно углов смачивания для капль воды и наножидкости объясняются малой концентрацией наночастиц.

На основании полученных данных скоростной микрофотосъемки были определены временные зависимости диаметра контактного пятна испаряющихся капль воды и наножидкости, лежащих на поверхностях разных материалов (рис. 3).

Полученные результаты показали, что для всех рассмотренных поверхностей капли наножидкости имели меньший диаметр начального контактного пятна и большее время испарения, чем капли воды на соответствующей поверхности. Следует отметить, что для капль воды и наножидкости на поверхности экструзионного пенополистирола наблюдался режим “пиннинга” — диаметр контактного пятна на начальном этапе испарения практически не изменялся. При испарении капль на поверхности меди и тефлона диаметр контактного пятна для капль воды и наножидкости уменьшался с самого начала процесса испарения.

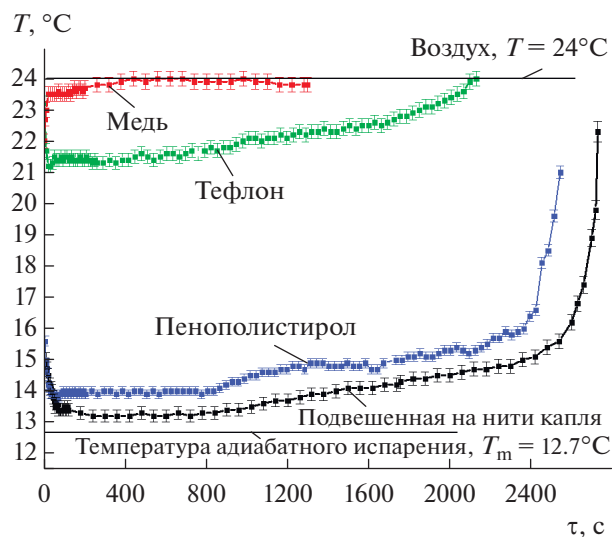


Рис. 4. Изменение средней температуры капль воды, испаряющихся на поверхностях материалов с различной теплопроводностью.

ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

В процессе испарения капль с использованием метода инфракрасной термографии определялось распределение температуры на поверхностях капль в различные моменты времени. Из полученных данных следует, что распределение температуры на поверхности капль было неравномерное и изменялось с течением времени, что существенно усложняло анализ. Поэтому в качестве количественного критерия была выбрана средняя температура поверхности капль. Далее под “температурой капль” подразумевается “средняя температура поверхности капль”. Согласно выполненным оценкам, погрешность определенной температуры составляла порядка 2%.

На основании полученных данных были определены временные зависимости средних температур испаряющихся капль воды, лежащих на поверхностях разных материалов (рис. 4).

Из полученных данных следует, что изменение температуры испаряющейся капль существенно зависело от теплопроводности материала поверхности. Для капль воды, лежащей на медной пластине, наблюдалось резкое повышение температуры до температуры пластины, соответствующей температуре окружающего воздуха. В дальнейшем температура капль практически не изменялась до ее полного испарения. Для капль на поверхности пластины из тефлона после резкого уменьшения температуры капль на 2.5°C по сравнению с начальным значением наблюдалось плавное повышение температуры до температуры окружающего воздуха. Для капль на поверхности пластины из пенополистирола сначала наблюдалось резкое понижение температуры капль на

10.3°C, затем была стадия с ее продолжительным плавным повышением и резкий рост до температуры окружающего воздуха на завершающем этапе испарения. Более существенное понижение температуры почти до температуры адиабатного испарения $T_m = 12.7^\circ\text{C}$ в аналогичных условиях наблюдается для свободной подвешенной на нити капли [12]. Полученные данные показывают, что температура капель воды, испаряющихся на поверхности материала, не достигала температуры адиабатного испарения. Очевидно, это было связано с подводом тепла к каплям от поверхности материала. Наблюдалась следующая закономерность: чем меньше была теплопроводность материала, тем меньше был тепловой поток от поверхности пластины и, соответственно, тем сильнее понижалась температура капли и тем больше она приближалась к температуре адиабатного испарения. Соответственно, чем меньше была теплопроводность материала, тем ниже была температура капли в процессе испарения, и больше было время испарения капли. Наименьшее время испарения наблюдалось для капли на медной пластине. Вследствие большой теплопроводности меди подвод тепла к капле осуществлялся настолько интенсивно, что понижения температуры практически не наблюдалось.

Полученные данные по изменению температуры поверхностей испаряющихся капель на качественном уровне хорошо согласуются с экспериментальными и расчетными данными других исследователей [17, 18]. В отличие от указанных работ, применение метода инфракрасной термографии позволило определить температуру капель без контакта с ними и получить данные по динамике изменения температуры на поверхностях испаряющихся капель с более высокой точностью.

С применением метода инфракрасной термографии было также получено изменение средней температуры поверхностей капель наножидкости, лежащих на поверхностях разных материалов. Для наглядности на рисунке также показаны данные для капель воды при аналогичных условиях (рис. 5).

Полученные в экспериментах данные показали, что характер изменения температуры испаряющихся капель наножидкости практически не отличался от температуры капель воды. Очевидно, это объясняется незначительной концентрацией наночастиц в наножидкости. Следует отметить, что минимальное значение температуры капель наножидкости было меньше, чем у капель воды на соответствующих поверхностях. При этом время испарения у капель наножидкости было незначительно больше, чем у капель воды. Вероятно, это объясняется большей вязкостью наножидкости, которая затрудняет конвекцию в капле и тем самым замедляет теплообмен, а больший угол

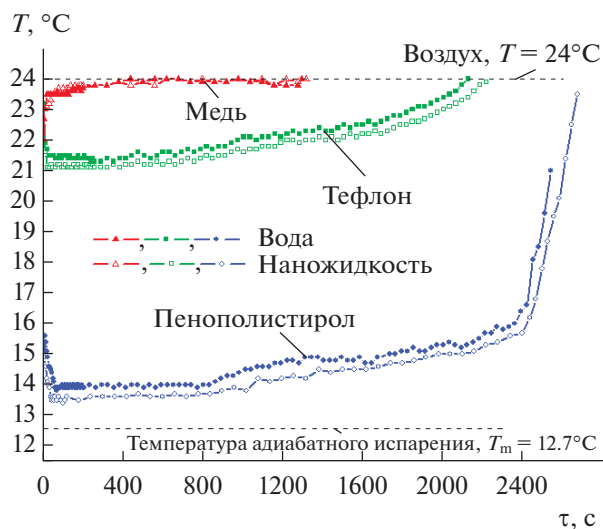


Рис. 5. Изменение средней температуры поверхностей капель воды и наножидкости, на поверхностях материалов с различной теплопроводностью.

смачивания приводит к меньшей площади контакта жидкости с поверхностью при фиксированном объеме капли и соответственно меньшим подводом тепла от поверхности к капле наножидкости.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

На основании полученных экспериментальных данных построена зависимость разности температуры окружающего воздуха и минимальной температуры капель воды и наножидкости в процессе испарения от коэффициента теплопроводности материала подложки (рис. 6).

Полученные данные показывают, что чем больше теплопроводность материала подложки, тем меньше разность температуры капли и окружающей среды, как для воды, так и для капли наножидкости. На поверхности пенополистирола и тефлона разность температур для капель наножидкости была незначительно больше, чем для капель воды. Для капель, испаряющихся на поверхности меди отличий нет, очевидно вследствие большой теплопроводности меди и соответственно интенсивного подвода тепла.

На основании полученных экспериментальных данных построена зависимость времени испарения капель от коэффициента теплопроводности материала подложки (рис. 7).

Полученные данные показывают, что чем больше теплопроводность материала подложки, тем меньше время испарения капель воды и наножидкости. При этом, как уже отмечалось выше, для всех рассмотренных поверхностей время испарения капель наножидкости было несколько больше, чем капель воды.

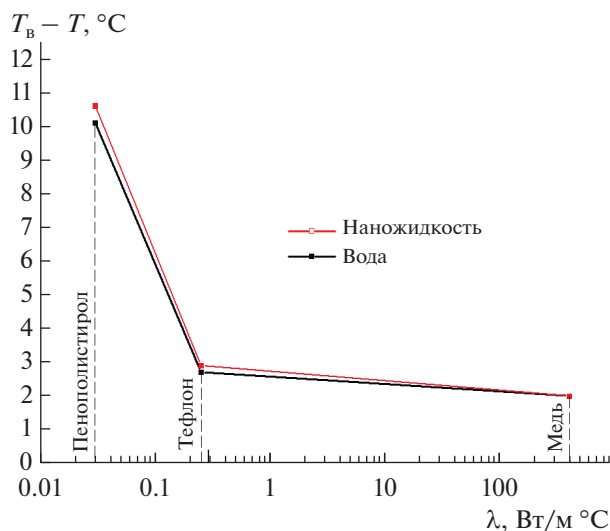


Рис. 6. Зависимость разности температур окружающего воздуха и минимальной температуры капли воды и наножидкости от коэффициента теплопроводности материала подложки.

Поток пара при испарении капли определялся его диффузией в окружающий воздух. Интенсивность испарения капли зависит от разности давлений пара вблизи поверхности капли и вдали от нее [3]. Вблизи поверхности капле водяной пар можно считать насыщенным при температуре поверхности капли. По измеренным минимальным температурам поверхностей капле была построена зависимость времени испарения капле от перепада давления водяного пара вблизи капли и вдали от нее для капле, лежащих на поверхностях материалов с разной теплопроводностью (рис. 8).

Полученные данные показывают, что более высокий коэффициент теплопроводности материала подложки приводил к большему перепаду давления водяного пара и, соответственно, более интенсивному испарению капли на такой подложке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных экспериментальных исследований испарения капле воды и наножидкости (вода с наночастицами золота с массовой концентрацией 0.1%) на поверхности материалов, имеющих разные коэффициенты теплопроводности, были получены данные по изменению диаметра контактного пятна и средней температуры поверхностей капле в процессе испарения.

В экспериментах установлено, что капли наножидкости на начальном этапе имели больший угол смачивания и соответственно меньший диаметр контактного пятна, чем капли воды на соответствующей поверхности. Полученные в экспериментах данные показали, что для капле, испаряю-

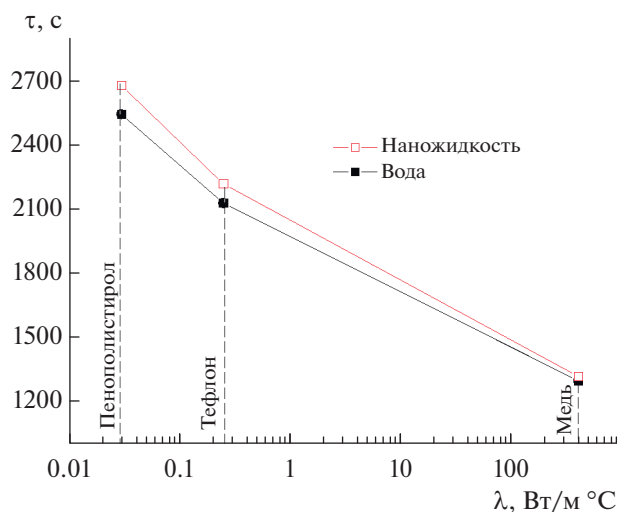


Рис. 7. Зависимость времени испарения капли воды и наножидкости от коэффициента теплопроводности материала подложки.

щихся на поверхностях различных материалов, наименьшие значения температуры превышали температуру адиабатного испарения, что было обусловлено подводом тепла от подложки к каплям. Чем меньше коэффициент теплопроводности материала подложки, тем меньше был тепловой поток от поверхности, соответственно, тем сильнее понижалась температура капли и приближалась к температуре адиабатного испарения.

В работе получено, что минимальное значение температуры капле наножидкости в процессе испарения было ниже, чем у капле воды, а время испарения у капле наножидкости больше, чем у

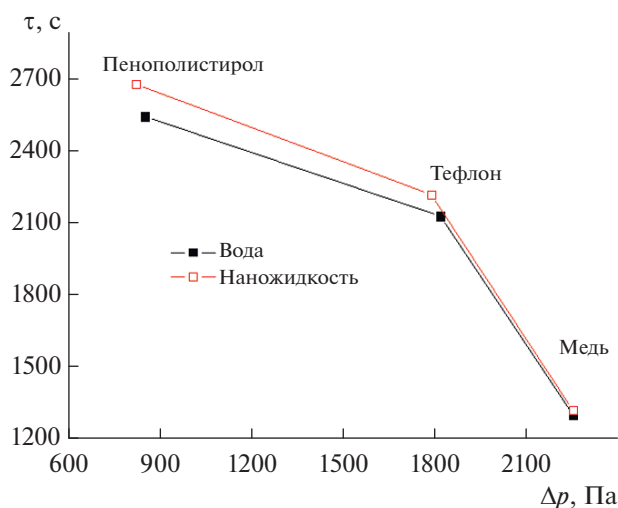


Рис. 8. Зависимость времени испарения капли воды, лежащей на подложке из разных материалов от перепада давления водяного пара вблизи капли и вдали от нее.

капель воды на соответствующих поверхностях. Вероятно, это объясняется тем, что большая вязкость наножидкости затрудняет конвекцию в капле и тем самым замедляет теплообмен, а больший угол смачивания приводит к меньшей площади контакта жидкости с поверхностью при фиксированном объеме капли и соответственно меньшим подводом тепла от поверхности к капле наножидкости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 2020-220-08-1436 (номер договора № 075-15-2021-575).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы статьи выражают благодарность старшему научному сотруднику Института теплофизики СО РАН Старинскому С.В. за подготовку наножидкости для выполнения экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ranz W.E., Marshall W.R. Evaporation from drops // Chem. Eng. Prog. 1952. Т. 48. № 3. Р. 141–146.
2. Fuchs N.A. Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media. Pergamon Press, 1959.
3. Picknett R.G., Bexon R. The evaporation of sessile or pendant drops in still air // Journal of Colloid and Interface Science. 1977. Т. 61. № 2. Р. 336–350.
4. Law C.K. Recent advances in droplet vaporization and combustion // Progress in energy and combustion science. 1982. Т. 8. № 3. Р. 171–201.
5. Cazabat A.M., Guena G. Evaporation of macroscopic sessile droplets // Soft Matter. 2010. Т. 6. № 12. Р. 2591–2612.
6. Erbil H.Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: a review // Advances in Colloid and Interface Science. 2012. Т. 170. № 1–2. Р. 67–86.
7. Hu H., Larson R.G. Evaporation of a sessile droplet on a substrate // The Journal of Physical Chemistry B. 2002. Т. 106. № 6. Р. 1334–1344.
8. Brutin D., Sobac B., Nicloux C. Influence of substrate nature on the evaporation of a sessile drop of blood // Journal of Heat Transfer. 2012. Т. 134. № 6. Р. 061101-1–061101-7.
9. Кучма А.Е. и др. Динамика испарения бинарной смеси каплей: теория и сравнение с экспериментом для капли раствора серной кислоты // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 6. С. 747–755.
10. Ozturk T., Erbil H.Y. Evaporation of water-ethanol binary sessile drop on fluoropolymer surfaces: influence of relative humidity // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. Т. 553. Р. 327–336.
11. Chulkova E. V. et al. Elimination of wetting study flaws in unsaturated vapors based on Laplace fit parameters // Surface Innovations. 2020. V. 1. № 10. Р. 21–24.
12. Бородулин В.Ю. и др. Экспериментальное исследование испарения капель водно-спиртовых растворов // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 3. С. 289–295.
13. Бородулин В.Ю. и др. Влияние относительной влажности воздуха на испарение капель водного раствора этанола // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 251–257.
14. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Влияние поверхностно-активного вещества на интенсивность испарения подвешенных капель воды // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 107–113.
15. Gatapova E.Y., Semenov A.A., Zaitsev D.V., Kabov O.A. Evaporation of a sessile water drop on a heated surface with controlled wettability // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014. 41. Р. 776–785.
16. Савенко О.А., Лебедев-Степанов П.В. Квазистационарное испарение малой капли жидкости на плоской подложке: аналитическое решение в биполярных координатах // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 3. С. 328–337.
17. David S., Sefiane K., Tadrist L. Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007. Т. 298. № 1–2. Р. 108–114.
18. Dunn G.J. et al. The strong influence of substrate conductivity on droplet evaporation // Journal of Fluid Mechanics. 2009. Т. 623. Р. 329–351.
19. Sobac B., Brutin D. Thermal effects of the substrate on water droplet evaporation // Physical Review E. 2012. Т. 86. № 2. Р. 021602.
20. Bazargan V., Stoeber B. Effect of substrate conductivity on the evaporation of small sessile droplets // Physical Review E. 2016. Т. 94. № 3. Р. 033103.
21. Lopes M.C. et al. Influence of the substrate thermal properties on sessile droplet evaporation: Effect of transient heat transport // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. Т. 432. Р. 64–70.
22. Han K. et al. An experimental and theoretical study of the effect of suspended thermocouple on the single droplet evaporation // Applied thermal engineering. 2016. Т. 101. Р. 568–575.
23. Терехов В.И., Шишкин Н.Е. Температура поверхности испаряющихся капель бинарных растворов // Ползуновский вестник. 2010. № 1. С. 55–59.
24. Nakoryakov V.E., Misyura S.Y., Elistratov S.L. Boiling crisis in droplets of ethanol water solution on the heating surface // Journal of Engineering Thermophysics. 2013. Т. 22. № 1. Р. 1–6.
25. Bochkareva E.M. et al. Integrated experimental and theoretical study of evaporation process of nonideal solutions // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2017. Т. 891. № 1. Р. 012010.
26. Высоцкий В.В. и др. Перколяционные переходы в композитных структурах, формирующихся при ис-

- парении капель дисперсий наночастиц серебра // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 2. С. 173–181.
27. *Высоцкий В.В. и др.* Испарение капель дисперсий наночастиц серебра на металлических поверхностях // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 5. С. 578–586.
28. *Высоцкий В.В. и др.* Влияние температуры на процесс формирования кольцевого осадка при испарении капель дисперсий наночастиц серебра // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. С. 134–141.
29. *Zaibudeen A.W., Bandyopadhyay R.* Correlating the drying kinetics and dried morphologies of aqueous colloidal gold droplets of different particle concentrations // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Т. 646. Р. 128982.
30. *Gan Y., Qiao L.* Evaporation characteristics of fuel droplets with the addition of nanoparticles under natural and forced convections // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2011. Т. 54. № 23–24. Р. 4913–4922.
31. *Дмитриев А.С., Макаров П.Г.* Об испарении жидкости из капель коллоидных растворов наночастиц SiO_2 и Fe_2O_3 // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 2. С. 144–151.
32. *Starinskaya E.M. et al.* Effect of SiO_2 nanoparticle addition on the evaporation of a suspended water droplet // *Heat Transfer Research*. 2022. Т. 53. № 9. Р. 43–56.
33. *Starinskaya E.M. et al.* Investigation of heat transfer during evaporation of droplets of Fe_3O_4 nanofluids from biphilic surfaces // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2021. Т. 2119. № 1. Р. 012083.
34. *Нестеренко А.В.* Основы термодинамических расчетов вентиляции и кондиционирования воздуха. Учебное пособие, изд. 3, доп. М.: “Высшая школа”, 1971. 460 с.
35. *Starinskiy S.V. et al.* Comparison of structures of gold nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation and magnetron sputtering // *Journal of Structural Chemistry*. 2017. Т. 58. № 8. Р. 1581–1587.
36. *Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В.* Влияние размеров наночастиц на спектр экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции золота в воде // *Квантовая электроника*. 2017. Т. 47. № 4. С. 343–346.

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЖИДКОСТЕЙ С КЛАСТЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

© 2023 г. Д. Н. Чириков¹, *, А. Ю. Зубарев¹

¹Уральский федеральный университет имени первого президента
России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: cloud28021985@gmail.com

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 19.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Кластерные (многоядерные) магнитные жидкости вызывают значительный интерес исследователей и практиков, поскольку они очень перспективны для различных технических и биомедицинских приложений. Эти жидкости состоят из кластеров (кластерных частиц), в свою очередь, состоящих из ферромагнитных наночастиц, скрепленных полимерной оболочкой. Типичный размер кластера варьируется от десятков до нескольких сотен нанометров, тогда как размеры отдельных однодоменных феррочастиц, из которых они состоят, варьируются в пределах от 5 до 12 нм. Реологические явления в таких жидкостях (сильный магнитореологический эффект, медленная вязкоупругая релаксация) определяются объединением кластерных частиц, под действием внешнего магнитного поля, в гетерогенные структуры и агрегаты, динамикой и разрушением этих агрегатов в макроскопическом деформационном течении. В работе предлагается теоретическая модель вязкоупругих эффектов в кластерных магнитных жидкостях, основанная на представлении об объединении композитных частиц в линейные цепочечные агрегаты. Теоретические результаты по порядку величины соответствуют экспериментам.

DOI: 10.31857/S0023291222600456, EDN: KFCLJU

ВВЕДЕНИЕ

Возможность управлять свойствами и поведением жидкостей с помощью магнитного поля очень привлекательна с точки зрения решения многих инженерных и биоинженерных задач. Однако все природные жидкости диамагнитны, поэтому для воздействия на них нужно громоздкое и энергозатратное оборудование.

Эффективное решение такой задачи дают искусственные магнитоактивные жидкости — коллоидно устойчивые взвеси нано- или микроразмерных магнитных частиц в несущей жидкой среде. Первые из них (феррожидкости) — суспензии однодоменных частиц, обычно с диаметром в диапазоне 7–20 нм. Благодаря малому размеру этих частиц они вовлечены в интенсивное броуновское движение, что обеспечивает их хорошую седиментационную устойчивость. Феррожидкости могут приводиться в движение, фиксироваться в нужном месте и изменять форму своей поверхности под действием внешнего магнитного поля. Однако их макроскопические механические характеристики, например вязкость, параметры вязкоупругости и т.д., как правило, слабо зависят от магнитного поля. Второй распространенный класс магнитоактивных жидкостей — магнито-

реологические суспензии, состоящие из микронных многодоменных частиц. В отсутствии внешнего магнитного поля эти системы ведут себя как обычные суспензии. Однако во внешнем поле частицы намагничиваются и, благодаря своему относительно большому размеру, сильно притягиваются друг к другу. Оценки показывают, что в типичных ситуациях энергия магнитного притяжения таких частиц на 3–5 десятичных порядков превышает тепловую энергию системы kT . Поэтому они образуют весьма прочные внутренние гетерогенные структуры, размеры и топология которых зависят от концентрации частиц, их размеров, напряженности и темпа изменения магнитного поля. При выключении магнитного поля в типичных ситуациях эти структуры разрушаются за доли секунды. Появление таких структур очень сильно, часто на порядки величины и даже качественно, меняет реологические свойства этих суспензий, что обуславливает их название и вызывает активное применение в качестве магнитоуправляемых демпферов, ударогасителей, стабилизаторов, актуаторов и других подобных устройств. Существенным недостатком, с точки зрения практического применения, микродисперсных магнитореологических суспензий является их седиментационная

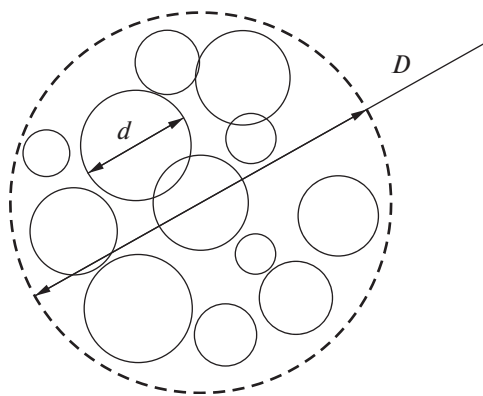


Рис. 1. Схематическое изображение кластерной частицы.

неустойчивость. Для того, чтобы избежать быстрой седиментации микронных частиц, используются различные добавки, загустители и приспособления, усложняющие и удорожающие устройства, основанные на магнитных суспензиях. Описание и обсуждение различных магнитоактивных жидкостей, физических явлений в них и способов их практического применения можно найти, например, в [1–6].

Кластерные (многоядерные) магнитные жидкости состоят из кластеров магнитных наночастиц, скрепленных полимерной оболочкой. Число наночастиц в таких кластерах обычно варьируется от нескольких десятков до нескольких тысяч [7, 8]. Эти жидкости сочетают хорошую седиментационную устойчивость и достаточно высокие, для практического применения, магнитореологические характеристики. Кроме того, оказывается, что кластерные магнитные жидкости могут быть весьма эффективны при магнитогипертермической терапии онкологических заболеваний [9]. Поэтому исследования свойств кластерных магнитных жидкостей представляет интерес как с точки зрения изучения общефизических свойств магнитоактивных жидкостей, так и с точки зрения перспективности их промышленных и биомедицинских применений.

Известно, что под действием внешнего поля намагничивающиеся частицы в магнитореологических суспензиях (и в их аналогах — электрореологических жидкостях, состоящих из суспендированных частиц с высокой диэлектрической проницаемостью) могут образовывать цепочечные агрегаты, размер которых определяется конкуренцией между магнитным (электрическим) притяжением частиц друг к другу и, в случае макроскопического течения среды, разрушением цепочек под действие вязких сил [10]. Эти цепочки, даже в суспензиях с малой концентрацией частиц, могут приводить к увеличению макроскопической (эффективной) вязкости среды на не-

сколько десятичных порядков [4, 5, 10]. Естественно ожидать, что подобные цепочки должны появляться и в жидкостях с намагничивающимися кластерными частицами, а также то, что эти структуры могут существенно увеличивать время вязкоупругой релаксации среды.

Цель этой работы — развитие теоретической модели магнитовязких и вязкоупругих свойств кластерных магнитных жидкостей, обусловленных внутренними цепочечными структурами.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ

Схематически кластерная частица диаметром D , состоящая из магнитных наночастиц диаметром d , проиллюстрирована на рис. 1.

Обычно наночастицы, составляющие кластерную частицу, состоят из оксида железа (маггемита или магнетита), их диаметр около 10 нм. Кластерные частицы имеют довольно широкий разброс по размерам, типичный диаметр собственно магнитного ядра около 150–160 нм, диаметр кластера вместе с полимерной оболочкой — около 200 нм.

Длина цепочечных агрегатов в системах намагничивающихся (поляризующихся) броуновских частиц (композитных частиц, в нашем случае) определяется конкуренцией между магнитным притяжением между ними и их тепловым движением. Магнитное притяжение определяется магнитными моментами этих частиц. Строго определить магнитный момент (электрическую поляризацию) намагничивающейся (поляризующейся) частицы в цепочке не удается из-за непреодолимых математических сложностей. В работах [10–13] использовалось приближение, в котором магнитный момент (поляризация) частицы в цепочке рассчитывались так же, как для одиночной частицы в бесконечной среде, другими словами, взаимное подмагничивание (поляризация) частиц в цепочке игнорировалось. Это простейшее приближение позволило описать ряд принципиально важных эффектов в магнито- и электрореологических суспензиях; здесь мы его также будем использовать. Заметим в этой связи, что кластерная частица состоит из магнитного ядра и окружающей его полимерной оболочки (рис. 1). Поэтому в цепочке ядра даже ближайшие частицы не контактируют, но разделены немагнитной “щелью”, равной удвоенной толщине этой оболочки. Поэтому эффекты взаимного подмагничивания в системах кластерных частиц слабее, чем в традиционных магнито- и электрореологических суспензиях.

В рамках избранного подхода мы будем определять намагниченность M кластерной частицы, используя эмпирическую формулу Фролиха–Кеннелли [14, 15]:

$$M = \frac{\chi_0 M_s H^{(i)}}{M_s + \chi_0 H^{(i)}}, \quad (1)$$

где χ_0 и M_s — начальная магнитная восприимчивость и намагниченность насыщения кластерной частицы соответственно; $H^{(i)}$ — напряженность магнитного поля внутри этой частицы. Это поле можно определить, используя стандартное соотношение магнитостатики (см., например, [16]):

$$H^{(i)} = H - \frac{M}{3}, \quad (2)$$

где H — напряженность магнитного поля, внешнего по отношению к частице (средняя напряженность магнитного поля в суспензии).

Подставляя соотношение (2) в эмпирическую формулу (1), приходим к алгебраическому уравнению второго порядка относительно неизвестной намагниченности кластера M :

$$M^2 - AM + 3M_s H = 0, \quad A = M_s + \frac{3M_s}{\chi_0} + 3H. \quad (3)$$

Уравнение (3) имеет следующее решение:

$$M = \frac{A - \sqrt{A^2 - 12M_s H}}{2}.$$

По определению, магнитный момент m_c кластера равен:

$$m_c = VM.$$

Здесь V — объем магнитного ядра кластерной частицы.

Рассмотрим, в первую очередь, стационарное сдвиговое течение в направлении, перпендикулярном вектору напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$ с постоянным градиентом скорости $\dot{\gamma}$, направленным вдоль $\mathbf{H}$. Отметим, что такая геометрия течения типична для экспериментов с различными магнитными жидкостями (см., например, [4–6, 8]). Рассмотрим цепочку, состоящую из n кластерных частиц. Под влиянием макроскопического течения эта цепочка отклоняется от вектора напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$ на некоторый угол θ_{n0} . Рассматриваемая модельная ситуация проиллюстрирована на рис. 2.

Угол θ_{n0} определяется балансом магнитных и гидродинамических моментов сил, действующих на цепочку. При стационарных течениях в приближении цепочки как прямого агрегата, допустимом, если энергия магнитного взаимодействия между кластерами существенно превышает kT , этот угол был оценен в работах [10, 17] так:

$$\theta_{n0} = \arctg \left[\frac{n(n+1) M_n}{12} \right],$$

$$M_n = \frac{\pi \eta_0 D^3 \dot{\gamma}}{2 \lambda k T}, \quad \lambda = \frac{\mu_0}{4 \pi D^3 k T} m_c^2.$$

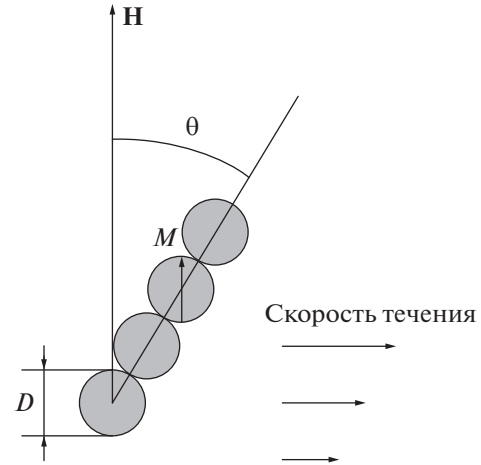


Рис. 2. Иллюстрация цепочки кластерных частиц в сдвиговом потоке. Горизонтальные линии — эпюры скорости течения.

Здесь n — число частиц в цепочке; M_n — так называемое число Масона, равное отношению гидродинамических сил, разрывающих связь между кластерными частицами, к силе магнитного притяжения между ними; η_0 — вязкость несущей жидкости; D — гидродинамический, т.е. вместе с полимерной оболочкой, диаметр кластерной частицы; параметр λ — отношение энергии магнитного взаимодействия двух ближайших кластерных частиц к тепловой энергии системы.

Для максимального упрощения вычислений и для того, чтобы получить окончательные результаты в обозримом виде, здесь и далее предполагаем, что все кластерные частицы являются одинаковыми сферами с диаметром D равным среднему диаметру кластеров в рассматриваемой системе. Этот средний диаметр определяется конкретными условиями синтеза кластерных частиц и обычно детектируется электронной микроскопией полученного порошка частиц, или другими экспериментальными методами.

Как упоминалось во Введении, кластерные частицы вовлечены в достаточно интенсивное броуновское движение, обеспечивающую седиментационную устойчивость суспензии. Это же движение должно приводить к разрушению слишком длинных цепочек и к тому, что их распределение по числу n кластерных частиц должно иметь статистический характер. Обозначим g_n статистическую функцию распределения, равную числу n -частичных цепочек в единице объема суспензии. Определение этой функции в условиях макроскопического течения среды представляет собой очень сложную задачу неравновесной статистической физики. В работах [17, 18] для ее приближенного решения был предложен квазиравновесный подход, заключающийся в том, что функция

g_n определяется так же, как для термодинамически равновесной системы, однако с учетом отклонения цепочек на угол θ_{n0} от вектора напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$, а также того обстоятельства, что гидродинамические силы разрушают слишком длинные цепочки, число частиц в которых превышает некоторое критическое значение n_c . Это критическое число определяется балансом между силами магнитного притяжения кластерных частиц и разрушающими цепочки гидродинамическими силами. Из условия этого баланса в работе [18] было выведено алгебраическое уравнение чет-

вертого порядка относительно неизвестного значения n_c :

$$n_c^4 + \frac{5n_c^3}{4} - \frac{n_c^2}{2} - \frac{3n_c}{4} - a = 0, \quad (4)$$

$$a = 8 \left(\frac{\lambda k T}{V_c n_0 \dot{\gamma}} \right)^2 = \frac{72}{M_n^2}.$$

Здесь V_c — гидродинамический объем кластерной частицы.

Точное решение уравнения (4) можно получить, пользуясь методом Феррари:

$$n_c = \sqrt{\frac{A_0}{2}} + \frac{1}{32} \sqrt{556 + \frac{99}{\sqrt{2A_0}}} - 512A_0 - \frac{5}{16},$$

$$A_0 = \frac{29403}{128 \left[49152(\beta_1^2 + \beta_2^2) - 17792(\beta_1 + \beta_2) + 16384a + 2259 \right]}, \quad (5)$$

$$\beta_1 = a^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{ap^3}{27}} - \frac{q}{2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \beta_2 = -a^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{ap^3}{27}} + \frac{q}{2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad p = 1 - \frac{49}{192a}, \quad q = \frac{139}{384} - \frac{343}{6912a}.$$

Оценки показывают, что для всех значений напряженности магнитного поля H и скорости сдвига $\dot{\gamma}$, используемых в лабораторных экспериментах, угол θ_{n0} по модулю намного меньше единицы и выполняются соотношения

$$\frac{n_c(n_c + 1)M_n}{12} \approx \frac{n_c^2 M_n}{12} \ll 1.$$

Если значение n_c очень большое, то можно пренебречь вторым, третьим и четвертым членом в (4). Тогда:

$$n_c = a^{\frac{1}{4}}.$$

Учитывая, что квазиравновесное приближение [17, 18] позволило достичь вполне приемлемых согласий теории и эксперимента, следуя этому методу, будем искать g_n из условий минимума свободной энергии системы цепочек, отклоненных от вектора напряженности магнитного поля.

Отметим, что отклонение цепочки от внешнего поля приводит к изменению поля внутри цепочки и, следовательно, к изменению магнитных моментов составляющих ее кластеров. Однако величина этого эффекта определяется величиной угла отклонения θ . Как показывают приведенные в статье оценки, для реалистических ситуаций этот угол мал, а потому эффекты изменения внутреннего магнитного поля и намагниченности частиц слабы. Кроме того, в рамках используемого приближения, в котором пренебрегается взаимным подмагничиванием кластерных частиц в це-

почке, изменение ее ориентации вообще не сказывается на намагниченности кластерной частицы.

Пренебрегая взаимодействием цепочек друг с другом, запишем выражение для свободной энергии F единицы объема суспензии в виде (см. подробности в [17, 18]):

$$F = kT \sum_{n=1}^{n_c} g_n \left[\ln \left(\frac{g_n V_c}{e} \right) - \lambda (3 \cos^2 \theta_{n0} - 1)(n-1) \right]. \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi D^3 k T} \frac{m_c^2}{D^3 k T}$$

где μ_0 — абсолютная магнитная проницаемость вакуума.

Первый член в квадратных скобках (6) отражает энтропию распределения кластеров по цепочкам, второй — энергию магнитного взаимодействия ближайших кластеров в цепочке. Функция распределения определяется из условия минимума свободной энергии F при соблюдении условия нормировки:

$$\sum_{n=1}^{n_c} n g_n = \frac{\Phi}{V_c}. \quad (7)$$

Здесь Φ — объемная концентрация кластерных частиц в среде, Φ/V_c — их число в единице объема.

Используя стандартный метод Лагранжа определения условного минимума функционала, после несложных вычислений получаем:

$$g_n = \frac{\exp \left[\lambda (3 \cos^2 \theta_{n0} - 1)(n-1) - X_n \right]}{V_c}. \quad (8)$$

Здесь X_n — неопределенный множитель Лагранжа, который определяется подстановкой (8) в (7) и решения возникающего уравнения относительно X_n . Отметим, что это уравнение без труда может быть решено численно.

Рассмотрим теперь случай осциллирующих течений, когда скорость сдвига изменяется по периодическому закону:

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t).$$

Здесь $\dot{\gamma}_0$ — амплитуда скорости сдвига; t — время; ω — циклическая частота осцилляции.

Прежде всего, необходимо определить максимальное число кластеров в цепочке n_c . Согласно формуле (5), n_c зависит от a , а значит и от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, которая меняется по периодическому закону. Поэтому, формально, n_c должно зависеть от времени. Заметим, однако, что соотношение (5) записано для стационарного течения и не учитывает стадию роста или разрушения цепочек (изменения n_c) после изменения $\dot{\gamma}(t)$.

Важно учесть, что уменьшение n_c со временем происходит из-за разрывов цепочек при росте $\dot{\gamma}(t)$. Время разрыва цепочки обычно намного меньше, чем период осцилляции, поэтому разрыв можно считать мгновенным. Увеличение n_c обеспечивается ростом цепочечных агрегатов за счет магнитодиффузии кластеров к цепочке. Предварительные оценки показывают, что для кластеров с диаметром D порядка 200 нм этот процесс протекает медленно. Поэтому за период осцилляции цепочечного агрегата он может быть проигнорирован. Таким образом, при осциллирующем течении мы будем определять максимальное число кластеров в цепочке n_c соответствующее максимальной скорости сдвига, то есть при $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0$.

В работе [18] на основе баланса магнитных и гидродинамических моментов сил, действующих на цепочку, было получено уравнение относительно неизвестного угла θ_n отклонения оси цепочки от направления магнитного поля:

$$\sin\theta_n \cos\theta_n = \frac{n(n+1)M_n}{12} \left[\dot{\gamma}(t) \cos^2\theta_n - \frac{d\theta_n}{dt} \right]. \quad (9)$$

Решение уравнения (9) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}(\theta_n) &= \dot{\gamma}_0 \tau_n \frac{\cos(\omega t) + \omega \tau_n \sin(\omega t)}{1 + (\omega \tau_n)^2}, \\ \tau_n &= \frac{\pi D^3 \eta_0 n(n+1)}{24 \lambda k T}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь τ_n — характерное время поворота n -частичной цепочки.

Отметим, что угол θ_n по модулю не превышает значение стационарного угла θ_{n0} при скорости

сдвига равной $\dot{\gamma}_0$. Поскольку, как отмечалось выше, угол θ_{n0} по модулю намного меньше единицы, то и угол θ_n по модулю также будет намного меньше единицы.

Макроскопическое напряжение σ в магнитной суспензии состоит из симметричной σ_s и антисимметричной σ_a частей [19]:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_a.$$

Симметричная часть имеет место из-за вязких гидродинамических напряжений, возникающих в несущей жидкости из-за возмущений, вносимых кластерными частицами и цепочками в простой сдвиговый поток. Антисимметричная — отражает моменты магнитных сил, действующих на цепочки, стремящиеся вернуть их вдоль направления приложенного магнитного поля.

Симметричное напряжение σ_s зависит от формы частиц (цепочек). Для цепочечных агрегатов точная форма этого напряжения неизвестна. Однако к успешным результатам приводит моделирование цепочек эллипсоидами вращения с малой осью равной диаметру D кластерной частицы и большой осью равной nD [20]. Принципиально важно, что объем такого эллипсоида равен суммарному объему кластерных частиц в цепочке. В рамках такого приближения [19, 20]:

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \eta_0 \dot{\gamma}(t) + \eta_0 V_c \sum_{n=1}^{n_c} n g_n \left\{ \alpha_n + \frac{\zeta_n + \beta_n \lambda_n}{2} + \right. \\ &+ \frac{\beta_n \cos(2\theta_n)}{2} + \frac{(\chi_n - 2\beta_n \lambda_n) \sin(2\theta_n)}{4} \left. \right\} \times \\ &\times \dot{\gamma}(t) - \frac{\beta_n}{2} \frac{d[\sin(2\theta_n)]}{dt} \left. \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Параметры $\alpha_n \dots \chi_n$ определяются формой модельного эллипсоида, т.е. числом n кластерных частиц в нем. Их явный вид можно найти в Приложении. Необходимо подчеркнуть, что модель эллипсоида используется здесь только для определения эффектов гидродинамических возмущений, вносимых цепочками в поток несущей жидкости.

Антисимметричная часть σ_a напряжения (см. [17, 18]):

$$\sigma_a = \frac{3\lambda k T}{2} \sum_{n=1}^{n_c} (n-1) \sin(2\theta_n) g_n. \quad (12)$$

Так как углы θ_n малы, то в линейном приближении можно разложить выражения (11), (12) в ряды Тейлора по этим углам, ограничившись линейными членами. В этом приближении, подставляя (10) в (11) и (12), после несложных математических преобразований получаем выражение для макроскопического напряжения в следующем виде:

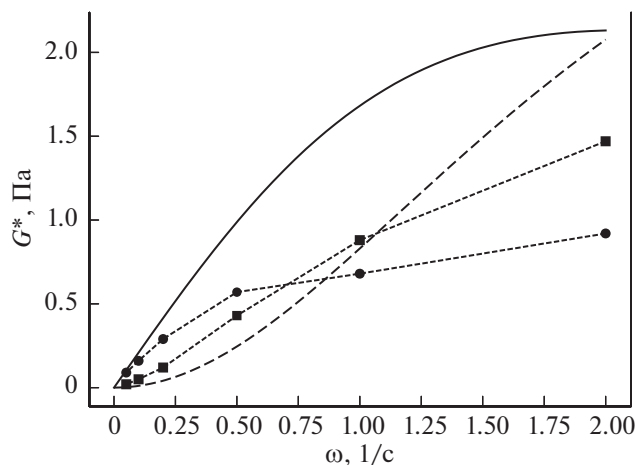


Рис. 3. Зависимость компонент модулей вязкоупругости G^* от циклической частоты ω . Сплошная кривая и круглые точки — модуль потерь; штрихпунктирная кривая и квадратные точки — модуль накопления. Параметры системы: начальная магнитная восприимчивость кластера $\chi_0 = 6.0$; вязкость несущей жидкости = 1 мПа·с; намагниченность насыщения кластера = 140 кА/м; гидродинамическая объемная концентрация кластеров = 5%; диаметр магнитного ядра = 160 нм; гидродинамический диаметр кластера = 200 нм; напряженность магнитного поля $H = 23.4$ кА/м; амплитуда скорости сдвига $\dot{\gamma}_0 = 0.05$ с⁻¹. Точки — результаты лабораторных экспериментов; линии — теоретические результаты.

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma' \sin(\omega t) + \sigma'' \cos(\omega t), \\ \sigma' &= \omega \dot{\gamma}_0 \left[3\lambda k T \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\tau_n^2 (n-1) g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} + \right. \\ &\quad \left. + \eta_0 V_h \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\beta_n \tau_n n g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \right], \\ \sigma'' &= \dot{\gamma}_0 \left[3\lambda k T \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\tau_n (n-1) g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} + \eta_0 + \right. \\ &\quad \left. + \eta_0 V_h \sum_{n=1}^{n_c} \left(\alpha_n + \frac{\zeta_n + \beta_n + \beta_n \lambda_n}{2} - \frac{\beta_n \omega^2 \tau_n^2}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \right) n g_n \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь σ'' — так называемая амплитуда вязкого напряжения, поскольку фаза вязкого напряжения совпадает с фазой скорости; σ' — амплитуда упругого напряжения, упругое напряжение со сдвигом фазы $\pi/2$. Отметим, что так как верхний предел n_c суммирования в (13) убывает с ростом амплитуды $\dot{\gamma}_0$ скорости сдвига, то напряжения σ' и σ'' медленнее, чем линейно зависят от этой амплитуды.

Введем модули вязкоупругости суспензии — модуль накопления G' и модуль потерь G'' энергии по обычному правилу:

$$G' = \frac{\omega \sigma'}{\dot{\gamma}_0}, \quad G'' = \frac{\omega \sigma''}{\dot{\gamma}_0}. \quad (14)$$

Подставляя (13) в (14), получаем основные расчетные формулы для модулей вязкоупругости:

$$\begin{aligned} G' &= \omega^2 \left[3\lambda k T \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\tau_n^2 (n-1) g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} + \eta_0 V_h \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\beta_n \tau_n n g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \right], \\ G'' &= \omega \left[3\lambda k T \sum_{n=1}^{n_c} \frac{\tau_n (n-1) g_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} + \eta_0 + \right. \\ &\quad \left. + \eta_0 V_h \sum_{n=1}^{n_c} \left(\alpha_n + \frac{\zeta_n + \beta_n + \beta_n \lambda_n}{2} - \frac{\beta_n \omega^2 \tau_n^2}{1 + \omega^2 \tau_n^2} \right) n g_n \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 и рис. 4 проиллюстрированы сопоставления теоретических модулей вязкоупругости (15) с результатами лабораторных экспериментов, любезно предоставленных Д. Заблочким из университета Латвии (г. Рига). Механические измерения были выполнены на реометре MCR 502 (Anton Paar) в режиме прямых деформационных колебаний с использованием измерительной ячейки с параллельными пластинами. Внешние соленоиды генерируют в ячейке практически однородное магнитное поле перпендикулярно пластинам. Начальная восприимчивость χ_0 кластерной частицы определялась из экспериментов по измерению восприимчивости сильно разбавленных систем (объемная концентрация этих частиц в образцах составляла десятые доли процента) и пересчитывалась по классической формуле Максвелла эффективной восприимчивости суспензий. Намагниченность насыщения M_s кластерной частицы определялась как отношение измеряемой намагниченности насыщения суспензии к объемной доле магнитных ядер этих частиц в образце.

Рис. 3 и рис. 4 показывают, что полученные теоретические результаты согласуются с результатами экспериментов, по крайней мере, по порядку величины. Расхождения между теорией и экспериментом могут быть объяснены тем, что в реальных магнитных жидкостях кластерные частицы являются не идеальными одинаковыми сферами, но имеют нерегулярную форму и довольно широкий разброс по размерам (см. их фотографии, например, в [7]). Учитывая, что нерегулярная форма кластерных частиц и их размер являются случайными величинами, определяемыми конкретными особенностями их синтеза, получить в обозримом математическом виде сколь угодно общие теоретические результаты, включающие эти характеристики кластерной магнитной жидкости, по-видимому, не представляется возможным.

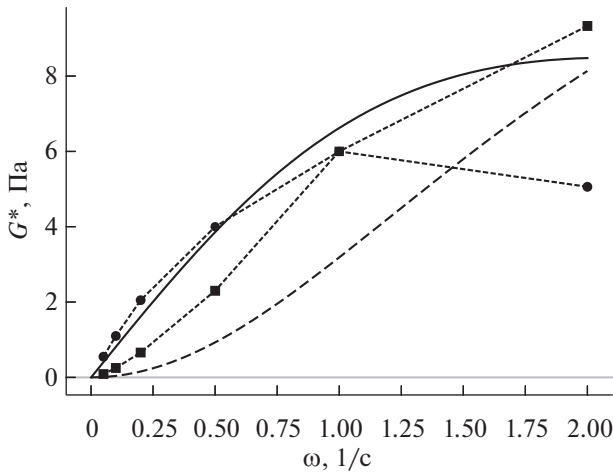


Рис. 4. То же самое, что и на рис. 3, за исключением следующих параметров: напряженность магнитного поля $H = 61.66$ кА/м; амплитуда скорости сдвига $\dot{\gamma}_0 = 0.04$ с $^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена теоретическая модель вязкоупругих свойств кластерных (многоядерных) магнитных жидкостей, основанная на представлении об объединении кластерных частиц в линейные цепочечные агрегаты. Расчеты показывают, что при реалистических сдвиговых течениях суспензии, углы отклонения цепочек от направления внешнего магнитного поля малы. Получены аналитические выражения для модулей накопления и потерь энергии G' и G'' . Теоретические результаты находятся в разумном согласии с экспериментами, представленными Д. Заблоцким, за что авторы выражают ему благодарность.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Параметры $\alpha_n \dots \chi_n$, определенные в монографии [19], можно записать следующим образом:

$$\alpha_n = \frac{1}{n\alpha_0'}, \quad \beta_n = \frac{2(n^2 - 1)}{n(n^2\alpha_0' + \beta_0')},$$

$$\zeta_n = \frac{4}{n(n^2 + 1)\beta_0'} - \frac{2}{n\alpha_0'},$$

$$\lambda_n = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1}, \quad \chi_n = \frac{2\alpha_0''(n)}{n\alpha_0'(n)\beta_0''(n)} - \frac{8}{n(n^2 + 1)\beta_0'(n)} + \frac{2}{n\alpha_{0q}(n)}.$$

Где

$$\alpha_0 = \frac{2}{3}, \quad \text{при } n = 1,$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{n^2 - 1} \left[\frac{\ln(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1})}{\sqrt{n^2 - 1}} - \frac{2}{n} \right],$$

при $n > 1$,

$$\beta_0 = \frac{2}{3}, \quad \text{при } n = 1,$$

$$\beta_0 = \frac{1}{n^2 - 1} \left[n - \frac{\ln(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1})}{2\sqrt{n^2 - 1}} \right],$$

при $n > 1$,

$$\alpha_0' = \frac{2}{5}, \quad \text{при } n = 1,$$

$$\alpha_0' = \frac{1}{4(n^2 - 1)^2} \times$$

$$\times \left[n(2n^2 - 5) + \frac{3\ln(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1})}{2\sqrt{n^2 - 1}} \right], \quad \text{при } n > 1,$$

$$\beta_0' = \frac{2}{5}, \quad \text{при } n = 1,$$

$$\beta_0' = \frac{1}{(n^2 - 1)^2} \times$$

$$\times \left[\frac{n^2 + 2}{n} - \frac{3\ln(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1})}{2\sqrt{n^2 - 1}} \right], \quad \text{при } n > 1,$$

$$\alpha_0'' = \frac{4}{15}, \quad \text{при } n = 1,$$

$$\alpha_0'' = \frac{1}{4(n^2 - 1)^2} \times$$

$$\times \left[n(2n^2 + 1) - \frac{(4n^2 - 1)\ln(2n^2 - 1 + 2n\sqrt{n^2 - 1})}{2\sqrt{n^2 - 1}} \right],$$

при $n > 1$,

$$\beta_0'' = \frac{4}{15}, \quad \text{при } n = 1,$$

$$\beta_0'' = -\frac{1}{(n^2 - 1)^2} \times$$

$$\times \left[3n + \frac{(2n^2 + 1)\ln(2n^2 - 1 - 2n\sqrt{n^2 - 1})}{2\sqrt{n^2 - 1}} \right],$$

при $n > 1$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты 20-02-00022; 21-52-12013, а также программы Министерства Науки и Образования РФ, проект FEUZ-2020-0051.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенцвейг Р. Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
2. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112, вып. 3. С. 427–458.
3. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости, Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
4. Odenbach S. Magnetoviscous Effect in Ferrofluids. Springer, 2002.
5. Odenbach S. Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Applications (Ed. Odenbach S.). Springer, 2020.
6. Odenbach S. Colloidal Magnetic Fluids, Basics, Development and Application of Ferrofluids (Ed. Odenbach S.). Springer, 2009.
7. Dutz S., Andra W., Hergt R., Muller R., Oestreich Ch., Schmidt Ch., Topfer J., Zeisberger M., Bellemann M. Influence of dextran coating on the magnetic behaviour of iron oxide nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 311. P. 51–54.
8. Zablotsky D., Kralj S., Kitenbergs G., Maiorov M.M. Relating magnetization, structure and rheology in ferrofluids with multi-core magnetic nanoparticles // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2020. V. 278. P. 104248.
9. Dutz S., Kettering M., Hilger I., Muller R., Zeisberger M. Magnetic multicore nanoparticles for hyperthermia-influence of particle immobilization in tumour tissue on magnetic properties // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 265102.
10. Martin J.E., Anderson R.A. Chain model of electrorheology // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 12. P. 4814–4827.
11. Klinkenberger D.J., Zukoski C.F. Studies of the steady-shear behavior of electrorheological suspension // Langmuir. 1990. V. 6. P. 15–24.
12. de Gans B.-J., Hoekstra H., Mellema J. Non-linear magnetorheological behavior of an inverse ferrofluids // Faraday Discuss. 1999. V. 112. P. 209–224.
13. Lemair E., Meuner A., Bossis G., Liu J., Felt D., Bashtovoi V., Matoussevitch N. Influence of the particles size on the rheology of magnetorheological fluids // J. Rheology. 1995. V. 39. № 5. P. 1011–1020.
14. Jiles D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman & Hill, London, 1991.
15. Bozorth R.M. Ferromagnetism, Wiley, New York, 1993.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2003.
17. Zubarev A.Yu., Iskakova L.Yu. On the theory of rheological properties of magnetic suspensions // Physica A. 2007. V. 382. P. 378–388.
18. Borin D.Yu., Zubarev A.Yu., Chirikov D.N., Odenbach S. Stress relaxation in a ferrofluid with clustered nanoparticles // J. Phys.: Condens. Matter. 2014 V. P. 406002.
19. Покровский В.Н. Статистическая гидромеханика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978. 136 с.
20. Zubarev A.Yu., Fleisher J., Odenbach S. Towards a theory of dynamical properties of polydisperse magnetic fluids: effect of chain-like aggregates // Physica A. 2005. V. 358. P. 475–491.

УДК 532.542+536.2+537.8+544.6+544.7

АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ МИКРОПОЛЯРНОЙ И НЬЮТОНОВСКОЙ ЖИДКОСТЕЙ ЧЕРЕЗ КАНАЛ: ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2023 г. Pramod Kumar Yadav¹, Ankit Kumar¹, А. Н. Филиппов^{2, *}

¹Department of Mathematics, Motilal Nehru National Institute of Technology Allahabad, Prayagraj, 211004 India

²Кафедра высшей математики, Губкинский университет, Ленинский проспект, 65 корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Целью данной работы является анализ тепловых характеристик, производства энтропии, скорости потока и профиля числа Бежана при течении двух несмешивающихся несжимаемых микрополярной и ньютоновской вязких жидкостей в плоском канале. Внимание акцентируется на влиянии теплового излучения и ориентированного магнитного поля на тепловой профиль и производство энтропии. В уравнении для тепловой энергии учитываются вязкая диссипация и эффект теплового излучения и анализируется производство энтропии внутри канала за счет ориентированного магнитного поля и теплового излучения. Постоянный градиент давления действует на входе в область потока, а неподвижные стенки канала являются изотермическими. В этой задаче предпринята попытка смоделировать тепловое излучение в уравнении энергии, приняв диффузионное приближение Росселанда. В соответствии с геометрической конфигурацией задачи используются условия отсутствия скольжения на стенках канала и непрерывность теплообмена, микровращения, напряжения сдвига, скорости потока и теплового потока на границе раздела несмешивающихся жидкостей. Определяющие уравнения для течения несмешивающихся жидкостей решаются классическим методом и оценивается точное решение для тепловых характеристик и поля течения. Математические результаты для теплового профиля и характеристик потока используются для получения профиля числа Бежана, а также профиля производства энтропии. Графически обсуждается влияние различных теплофизических управляющих параметров, таких как параметр излучения, число Рейнольдса, параметр угла наклона магнитного поля, параметр вязкой диссипации, параметр микрополярности и число Гартмана, которые определяют физическую значимость предложенной модели, на течение и ее тепловые характеристики. Полученные в этом исследовании новые результаты подтверждаются предыдущими опубликованными данными.

Ключевые слова: микрополярная жидкость, несмешивающиеся жидкости, наклонное магнитное поле, тепловое излучение, число Бежана, производство энтропии

DOI: 10.31857/S0023291222700033, **EDN:** KFKSSS

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие возросла важность анализа магнитогидродинамического (МГД) течения жидкости и процесса теплообмена в различных геометрических конфигурациях, таких как трубы, каналы, воздухопроводы, трубопроводы и т.д. Класс МГД-течений жидкости претерпевает революцию с точки зрения простого потока, несмешивающегося течения, перистальтического потока, кровотока, пульсирующего потока, течения в канале и т.д. Магнитная гидродинамика имеет широкое применение во многих областях теплотехники и в технологических процессах, таких

как ударные волны, МГД-генераторы, тепловые насосы, реакторы термического синтеза, ядерные реакторы, расходомеры, термическое старение и т.д. В литературе упоминается несколько применений МГД-процессов теплопередачи и течения жидкости, которые были предприняты рядом исследователей. Некоторая предварительная работа была проведена еще в начале 1967 г. Блюмом и др. [1], который изучал процессы массо- и теплообмена при действии однородного магнитного поля. Гартман и Лазарус [2] в 1937 г. были среди ученых, которые провели экспериментальное исследование электропроводящего и магнитогидродинамического течения жидкости в канале между

изолированными и неподвижными параллельными пластинами. Глоб [3] изучал стационарное течение электропроводящей и несжимаемой жидкости в кольцевой области, образованной двумя бесконечно длинными цилиндрами. Голд [4] провел исследование стационарного, электропроводящего, однонаправленного МГД-течения несжимаемой жидкости в кольцевом канале. Тани [5] представил численное решение для устойчивого, ламинарного и полностью развитого течения проводящей жидкости в прямом канале с комбинированным действием тока Холла и поперечного электромагнитного поля. Саундалгекар и др. [6, 7] исследовали влияние ионного скольжения и холловских токов на полностью развитое МГД-течение Куэтта ньютоновской вязкой жидкости по горизонтальному каналу. Никодиевич и др. [8, 9] представили аналитическое исследование теплообмена и МГД-течения Куэтта несмешивающихся жидкостей в горизонтальном канале с комбинированным воздействием наклонного магнитного поля и электрического поля. Влияние электрического поля и наклонного магнитного поля на нестационарные МГД-течения Куэтта двух вязких жидкостей несмешивающегося типа в прямоугольном канале было исследовано Шахом и др. [10].

Есть ряд исследователей, которые обращались к проблеме производства энтропии вследствие течения вязкой жидкости и процесса радиационного теплообмена. Сринивас и Мутурадх [11] обсудили влияние теплового излучения и МГД-эффектов на смешанную конвекцию устойчивого и полностью развитого потока жидкости в вертикальном пористом канале. Они смоделировали механизм теплового излучения, используя приближение Росселанда. Чен и др. [12] проанализировали влияние радиационной теплопередачи на производство энтропии микрополярной жидкости, которая течет по волнистой поверхности. Магъяри и Пантократорс [13] сделали упор на линеаризованном приближении Росселанда для изучения влияния радиационного теплообмена на тепловые характеристики для нескольких течений пограничного слоя. Пракаш и Муттамилсельван [14] обсудили стационарный, намагниченный, полностью развитый и излучающий поток несжимаемой микрополярной жидкости через вертикальный прямоугольный пористый канал. Оладжувон и др. [15] исследовали массоперенос и теплообмен в нестационарном потоке микрополярной жидкости через вертикальную пористую пластину при наличии эффекта Холла, магнитного поля и теплового излучения. Джангли и др. [16] изучали влияние радиационного и конвективного теплообмена на производство энтропии за счет потока несжимаемой микрополярной жидкости в прямоугольном вертикальном пористом канале. Сринивас и др. [17] обсудили поле температуры, про-

изводство энтропии и поле скоростей излучающих, несмешивающихся моментных жидкостей внутри канала.

Бежан [18, 19] развил теорию производства энтропии при различных ситуациях и параметрах течения, граничных условиях и геометрических конфигурациях. Впоследствии несколько исследователей выполнили работу по оценке необратимых распределений и количества образования энтропии в различных геометрических ситуациях и условиях течения. Джангли и Мурти [20] обсудили теплообмен, производство энтропии и свойства течения несмешивающихся микрополярных жидкостей в горизонтальном канале. Сринивас и др. [11, 17, 21] проанализировали производство энтропии жидкостями при различных граничных условиях, ситуациях течения и геометрических конфигурациях. Нежад и др. [22] с помощью второго закона термодинамики провели анализ несмешивающихся вязких жидкостей в наклонном канале с воздействием однородного магнитного поля. Камышлы и др. [23] проанализировали режим ламинарного течения полностью развитых течений несмешивающихся жидкостей в плоскопараллельном канале, выполнили анализ производства энтропии и определили коэффициент распределения необратимости. Эль Десуки и др. [24] рассчитали число Бежана и производство энтропии для ламинарного, несжимаемого и стационарного течения микрополярной жидкости в канале с граничными условиями скольжения. Производство энтропии в двухслойном потоке несмешивающихся жидкостей через теплопередающую систему исследовано Ченом и Цзяном [25]. Сан и др. [26] изучали генерацию энтропии и тепловые характеристики в электроосмотическом полностью развитом потоке вязкой жидкости через двумерный прямоугольный микроканал. Характеристики производства энтропии двухслойной электропроводящей несмешивающейся жидкостью через канал исследованы Ядавом и Кумаром [27]. Ядав и др. [28] исследовали перенос тепла, характеристики течения и производства энтропии двухслойной электропроводящей несмешивающейся жидкости через пористый насыщенный канал с различной пористостью. Анализ тепловых характеристик и текучести несмешивающихся жидкостей очень важен при термической обработке, добыче сырой нефти, решении задач переноса, в промышленных приложениях и т.д. Мурти и Сринивас [29] изучали теплопередачу, производство энтропии и стационарное течение для горизонтального канала несмешивающихся микрополярных жидкостей. Мутурадх и Сринивас [30] представили аналитический отчет для вязких МГД-поток несмешивающихся жидкостей внутри пористого канала. Сринивас и Мурти [31] исследовали тепловые характеристики, генерацию энтропии и поле течения несмешивающихся микрополярных

жидкостей в прямоугольном канале, зажато между двумя пористыми слоями. Кумават и др. [32] работали над производством энтропии в магнитогидродинамической двухфазной системе кровотока через проницаемую артерию.

Недавние достижения в области изучения различных видов неньютоновских жидкостей привели к росту внимания исследователей и инженеров из таких важных областей, как медицинские науки, инженерные технологии, промышленное оборудование, нефтепродукты и т.д. Микрополярная жидкость — одна из значимых неньютоновских жидкостей, которая обладает многими новыми отличительными особенностями. Систематическое изучение теории микрополярной жидкости было выполнено Эрингеном [33, 34]. Микрополярная жидкость обладает моментными напряжениями, а частица жидкости имеет независимые векторы вращения. Микрополярная жидкость широко используется в жидких кристаллах, нагревательных элементах, полимерных добавках, линиях передачи, холодильных змеевиках, процессах сушки, океанографии, астрофизике и геофизике. Значительные исследования по теории микрополярной жидкости были проведены рядом современных исследователей. Ядав и др. [35] работали над характеристиками течения микрополярных и ньютоновских жидкостей через пористый прямоугольный канал, а также обсудили влияние моментных напряжений и параметра отношения вязкостей на напряжение сдвига на стенке и скорость потока. Позже Ядав и Джайсвал [36] исследовали влияние ориентированного постоянного магнитного поля при течении микрополярных и ньютоновских жидкостей в пористом канале. Оахимир и Оладжувон [37] исследовали профили концентрации и температуры микрополярной жидкости в бесконечном вертикальном пористом канале при комбинированном воздействии теплового излучения, эффекта Холла и магнитного поля. Шринивасачарья и Бинду [38] изучали тепловые характеристики, скорость потока и производство энтропии при течении микрополярной жидкости в наклонном канале. Они применили метод спектральной квазилинеаризации для оценки теплового профиля и поля течения микрополярной жидкости. Джайсвал и Ядав [39] изучали проблему кровотока под действием внешнего магнитного воздействия. Они представили поток крови в виде двухфазных несмешивающихся микрополярной и ньютоновской вязких жидкостей через пористую слоистую артерию. Део и др. [40] обсудили влияние магнитного поля на характеристики течения микрополярной жидкости через концентрический пористый цилиндр, используя ячеичный метод.

Как обсуждалось выше, ряд исследователей обращались к проблеме образования энтропии из-за эффектов вязкой и радиационной теплопереда-

чи. Однако все еще существует необходимость в обсуждении необратимости, возникающей при прохождении несмешивающихся жидкостей по каналу из-за эффектов теплового излучения. Хорошо известно, что радиационный теплообмен и тепловые механизмы необратимы по своей природе. Производство энтропии из-за тепловых процессов разрушает эффективность тепловых систем и снижает производительность тепловых технологий. Таким образом, целью нашего анализа является дальнейшее снижение производства энтропии и достижение наилучшего дизайна тепловых устройств. Данное исследование рассматривается с учетом соответствующих явлений, отмеченных в работах [20, 22, 23, 41–43] и растущего значения минимизации производства энтропии.

В данной работе выявляется влияние радиационной теплопередачи, вязкой диссипации и магнитного поля на термодинамический анализ двух типов несмешивающихся микрополярной и ньютоновской жидкости в горизонтальном плоскопараллельном канале. На основе ранее опубликованных источников мы проанализировали, что в литературе не обсуждается такой тип исследования, в котором делается акцент на термодинамическом анализе двух несмешивающихся, полностью развитых, ламинарных потоков несжимаемых микрополярной и ньютоновской жидкости в горизонтальном канале под воздействием теплового излучения и ориентированного магнитного поля. Важные результаты, полученные в результате этого исследования, мотивируют нас работать в этой области и получать некоторые новые результаты наряду с существующими. Здесь мы исследуем влияние радиационного теплообмена и ориентированного магнитного поля на поле температуры, производство энтропии, число Бежана и поведение потока несмешивающихся микрополярных и ньютоновских жидкостей в канале. Система нелинейных связанных дифференциальных уравнений энергии, уравнения сохранения линейного и углового импульса решается аналитически с помощью стандартного метода, и далее мы обсуждаем графически влияние различных реологических и теплофизических параметров на число Бежана, количество производства энтропии, температурный профиль, угловую и линейную скорость.

2. ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРАВНЕНИЯ

Течение несмешивающихся микрополярной и ньютоновской вязких жидкостей в канале с учетом теплопередачи, теплового излучения и ориентированного магнитного поля привлекает множество исследователей и ученых из-за его важных приложений в реакторах термоядерного синтеза, процессе термического горения, ударных волнах, ядерном реакторе и т.д. Тепловые характеристики и скорость полностью развитого потока ста-

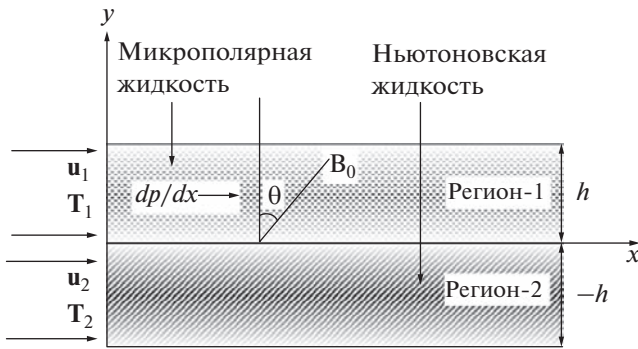


Рис. 1. Схема течения в канале.

онарной, несжимаемой, излучающей и намагниченной ньютоновской вязкой жидкости определяются консервативной формой управляющих уравнений. Полный набор из уравнения неразрывности, линейного уравнения импульса и уравнения энергии, выглядит следующим образом.

Уравнение неразрывности [8, 35]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (1)$$

где скорость потока в аксиальном направлении обозначена как $\mathbf{v}$, а плотность жидкости равна ρ .

Уравнение сохранения количества движения [8, 35]:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} + \frac{2\mu}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{v}, \quad (2)$$

где давление P действует вдоль оси x относительно области течения, а коэффициент вязкости ньютоновской жидкости обозначен символом μ . Первый член в правой части уравнения (2) определяет электромагнитную силу, где $\mathbf{J}$ — плотность электрического тока, возникающего в области течения из-за наложения ориентированного магнитного поля $\mathbf{B}$, которое образует угол θ с направлением перпендикулярным потоку жидкости. Эта электромагнитная сила или сила Лоренца рассматривается как массовая сила, действующая в направлении оси y в области течения (рис. 1).

Закон Ома, который определяет соотношение между плотностью электрического тока $\mathbf{J}$, электрическим полем $\mathbf{E}$ и магнитным полем $\mathbf{B}$, принимает вид:

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{v} \times \mathbf{B} + \mathbf{E}), \quad (3)$$

где σ обозначает электропроводность. Поскольку неподвижные и изотермические стенки канала электрически изолированы то, следовательно, соответствующее уравнение для плотности электрического тока задается формулой:

$$\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (4)$$

Таким образом, скорость потока и электромагнитная сила коллинеарны и действуют в противоположных направлениях друг к другу. Следовательно, вместе с дальнейшими упрощениями сила Лоренца выражается в виде $F = -\sigma B_0^2 \mathbf{v} \lambda$, где $\lambda = \cos \theta$. Здесь обозначено $B_0 = |\mathbf{B}|$.

Уравнение энергии [8, 9]:

$$\rho \frac{DT}{Dt} = k \nabla^2 T - P(\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mu \phi + \frac{\mathbf{J}^2}{\sigma} - \nabla \cdot \mathbf{q}_r, \quad (5)$$

$$\phi = 2 \left[\left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2. \quad (6)$$

Здесь символы k , T обозначают теплопроводность и температуру ньютоновской жидкости. Множитель ϕ представляет собой функцию диссипации в уравнении энергии для ньютоновской вязкой жидкости. Последний член в правой части уравнения (5) определяет излучающий тепловой поток. Чтобы получить упрощенную форму радиационного теплового потока q_r мы используем диффузионное приближение Росселанда в виде [15, 44]:

$$q_r = -\frac{4\sigma^* d T^4}{3k^* dy}. \quad (7)$$

Коэффициенты σ^* и k^* в уравнении (7) обозначают постоянную Стефана–Больцмана и средний коэффициент поглощения Росселанда, соответственно. Мы используем здесь разложение в ряд Тейлора по отношению к исходной температуре T_0 , т.е.

$$T^4 = T_0^4 + 4T_0^3(T - T_0) + 6T_0^2(T - T_0)^2 + \dots \quad (8)$$

Предполагаем, что изменение температуры внутри жидкой среды слишком мало и, следовательно, выражение для нелинейного члена температурного профиля может быть представлено в виде:

$$T^4 = 4T_0^3 T - 3T_0^4. \quad (9)$$

Дифференцируя уравнение (7) по координате y и, используя уравнение (9), получаем:

$$\frac{dq_r}{dy} = -\frac{16\sigma^* T_0^3}{3k^*} \frac{d^2 T}{dy^2}. \quad (10)$$

Тепловые характеристики и характеристики течения полностью развитого излучающего, намагниченного, несжимаемого, устойчивого потока микрополярной жидкости определяются уравнениями сохранения. Полный набор уравнений энергии вместе с уравнениями сохранения линейного и углового импульса в форме, предло-

женной Эрингеном [33, 34], выглядит следующим образом:

Уравнение линейного импульса [15, 19, 36]:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -(\mu + \kappa) \nabla \times \nabla \times \mathbf{v} - \nabla P + \kappa \nabla \times \boldsymbol{\omega} + \mathbf{J} \times \mathbf{B} + \rho \mathbf{g} + (\xi_0 + 2\mu + \kappa) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}). \quad (11)$$

В уравнении (11) символ $\boldsymbol{\omega}$ обозначает угловую скорость (микроротацию) микрополярных частиц жидкости. Материальные параметры микрополярной жидкости представлены коэффициентами вязкости (ξ_0 , μ , κ). Гравитационная сила на единицу массы выражается символом $\mathbf{g}$.

Уравнение углового импульса [15, 19, 36]:

$$\rho j \frac{D\boldsymbol{\omega}}{Dt} = -\gamma_0 \nabla \times \nabla \times \boldsymbol{\omega} + \rho \mathbf{I} - 2\kappa \boldsymbol{\omega} + (\alpha_0 + \beta_0 + \gamma_0) \nabla (\nabla \cdot \boldsymbol{\omega}) + \kappa \nabla \times \mathbf{v}, \quad (12)$$

где символ $\mathbf{I}$ обозначает массовую плотность моментов сил, а символ j определяет коэффициент вращения (момент инерции). Материальные постоянные или коэффициенты вращательной (гироскопической) вязкости микрополярной жидкости представлены значениями (α_0 , β_0 , γ_0). Эти константы связаны между собой неравенствами, приведенными ниже:

$$2\mu + \kappa \geq 0, \quad \gamma_0 \geq 0, \quad 3\alpha_0 + \beta_0 + \gamma_0 \geq 0, \\ \kappa \geq 0, \quad 3\xi_0 + 2\mu + \kappa \geq 0, \quad |\beta_0| \leq \gamma_0.$$

Уравнение энергии [15, 19, 29]:

$$\rho \frac{DT}{Dt} = \frac{\mathbf{J}^2}{\sigma} - \nabla \cdot \mathbf{q}_r - P(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\nabla \cdot \mathbf{h}) + \rho \phi', \quad (13)$$

$$\rho \phi' = \xi_0 (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + 2\mu (\mathbf{D} : \mathbf{D}) + 4\kappa \left(\frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v} - \boldsymbol{\omega} \right)^2 + \alpha_0 (\nabla \cdot \boldsymbol{\omega})^2 + \beta_0 (\nabla \boldsymbol{\omega} : (\nabla \boldsymbol{\omega})^T) + \gamma_0 (\nabla \boldsymbol{\omega} : \nabla \boldsymbol{\omega}). \quad (14)$$

В уравнении (13) механическая энергия на единицу массы микрополярной жидкости обозначается символом ϕ' , тогда как символ $\mathbf{D}$ в уравнении (14) обозначает тензор скорости деформации частицы микрополярной жидкости, который определяется как $\frac{1}{2}(\mathbf{v}_{i,j} + \mathbf{v}_{j,i})$. Отметим, что при $\kappa = \xi_0 = \alpha_0 = \beta_0 = \gamma_0 = 0$ и нулевой плотности моментов сил $\mathbf{I}$ угловая скорость $\boldsymbol{\omega}$ становится равной нулю и, следовательно, уравнение (11) сводится к хорошо известному уравнению Навье–Стокса. Также замечаем, что при $\kappa = 0$ угловая скорость (микроротация) $\boldsymbol{\omega}$ и скорость потока $\mathbf{v}$ не связаны друг с другом и, следовательно, угловая скорость не влияет на скорость потока микрополярной жидкости. Символ $\mathbf{h}$ в уравнении энергии микрополярной жидкости представляет тепловой поток и принимает значение $-k\Delta T$, где теплопроводность обозначена символом k .

3. ТЕЧЕНИЕ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ НЬЮТОНОВСКОЙ И МИКРОПОЛЯРНОЙ ЖИДКОСТЕЙ

Постановка задачи

Исзуемая здесь задача моделируется путем рассмотрения потока несмешивающихся вязких ньютоновской и микрополярной жидкостей в канале, который простирается в направлениях x и y . Геометрия потока канала схематично показана на рис. 1. В этой модели режим течения ограничивается ориентированным магнитным полем $\mathbf{B}$, направленным под углом θ , $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$, который отсчитывается от вертикального к области течения направления (рис. 1). Верхняя область $0 < y < h$, обозначенная как Регион-1, содержит микрополярную жидкость, тогда как нижняя область $-h < y < 0$, обозначенная как Регион-2, содержит ньютоновскую вязкую жидкость. Течение несмешивающихся жидкостей в канале происходит за счет постоянного градиента давления. Неподвижные пластины канала поддерживаются при двух разных температурах T_1 и T_2 на расстоянии $y = h$ и $y = -h$, соответственно, от границы раздела жидкостей. Таким образом, передача тепла в сочетании с тепловым излучением воздействует на область потока. Режим течения обеих жидкостей является несмешиваемым.

Стенки канала расположены на расстоянии $2h$ в поперечном направлении, в то время как несмешивающаяся жидкость течет вдоль осевого направления x канала. Режим течения микрополярной жидкости поддерживается в верхней области канала значениями скорости потока $\mathbf{v}_1$, теплопроводности k_1 , вязкости μ_1 , температуры T_1 и электропроводности σ_1 . При этом режим течения ньютоновской вязкой жидкости имеет место в нижней области канала со скоростью потока $\mathbf{v}_2$, теплопроводностью k_2 , вязкостью μ_2 , температурой T_2 и электропроводностью σ_2 .

Постановка задачи и определяющие уравнения

Чтобы вычислить характеристики профиля числа Бежана, величину производства энтропии, температурные характеристики и скорость потока, мы принимаем следующие предположения, которые взаимно согласованы во всей рассматриваемой области течения.

- Сила Лоренца, которая является результирующей силой, обусловленной приложенным постоянным ориентированным магнитным полем, рассматривается как массовая сила.

- Силой, обусловленной гравитацией $\mathbf{g}$, для текущей задачи пренебрегаем.

• Предполагается, что тепловые свойства и характеристики течения ньютоновских вязкой и микрополярной жидкостей постоянны.

• Поток рассматривается как однонаправленный ламинарный, полностью развитый и текущий вдоль осевого направления (ось x).

• Течение несмешивающихся ньютоновской вязкой и микрополярной жидкостей предполагается устойчивым, несжимаемым, излучающим и осесимметричным.

Тогда для рассматриваемой задачи соответствующие определяющие уравнения (10)–(13) вместе с уравнением неразрывности (1) для потока микрополярной жидкости в верхней области (Регион-1) канала будут представлены в векторной форме как:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_1 = 0, \quad (15)$$

$$(\mu_1 + \kappa) \nabla^2 \mathbf{v}_1 - \nabla p + \mathbf{J} \times \mathbf{B} + \kappa \nabla \times \boldsymbol{\omega} = 0, \quad (16)$$

$$\gamma_* \nabla^2 \boldsymbol{\omega} - \kappa (2\boldsymbol{\omega} - \nabla \times \mathbf{v}_1) = 0, \quad (17)$$

$$k_1 \nabla^2 T_1 + 2\mu(\mathbf{D} : \mathbf{D}) + \beta_0 (\nabla \boldsymbol{\omega} : (\nabla \boldsymbol{\omega})^T) + \frac{\mathbf{J}^2}{\sigma_1} + 4\kappa \left(\frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v}_1 - \boldsymbol{\omega} \right)^2 - \nabla \cdot \mathbf{q}_r = 0. \quad (18)$$

Определяющие уравнения (1), (2) и (5) для течения вязкой ньютоновской жидкости в нижней области (Регион-2) канала для рассматриваемой задачи будут выражены в векторной форме как:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0, \quad (19)$$

$$\mu_2 \nabla^2 \mathbf{v}_2 + \mathbf{J} \times \mathbf{B} - \nabla p = 0, \quad (20)$$

$$k_2 \nabla^2 T_2 + \frac{\mathbf{J}^2}{\sigma_2} + \mu_2 \phi - \nabla \cdot \mathbf{q}_r = 0. \quad (21)$$

Здесь вектор угловой (микровращательной) скорости $\boldsymbol{\omega}$ микрополярной жидкости рассматривается как $\boldsymbol{\omega} = (0, 0, \omega)$. Пусть линейные скорости микрополярной жидкости и ньютоновской вязкой жидкости в верхней части (Регион-1) и нижней части (Регион-2) канала равны соответственно $\mathbf{v}_1 = (u_1, 0, 0)$, $\mathbf{v}_2 = (u_2, 0, 0)$. Уравнение неразрывности и условие полностью развитого течения несжимаемого потока предполагают, что составляющие скоростей $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ будут функциями только координаты y , т.е. $u_1 = u_1(y)$, $u_2 = u_2(y)$.

Таким образом, полный набор связанных определяющих уравнений линейного импульса (16), углового импульса (17) и энергии (18) микрополярной жидкости, которые упоминаются в работах [31, 33, 45, 46], представляется в следующем виде.

Сохранение линейного импульса [19, 35, 36]:

$$(\mu_1 + \kappa) \frac{d^2 u_1}{dy^2} - \sigma_1 B_0^2 \lambda^2 u_1 + \kappa \frac{d\omega}{dy} - \frac{dp}{dx} = 0. \quad (22)$$

Сохранение углового импульса [15, 29, 35]:

$$\gamma_* \frac{d^2 \omega}{dy^2} - \kappa \left(\frac{du_1}{dy} + 2\omega \right) = 0. \quad (23)$$

Символ γ_* в приведенных выше уравнениях (17) и (23) был введен Ахмади и др. в работе [47] и определяется следующим образом:

$$\gamma_* = \left(\mu_1 + \frac{\kappa}{2} \right) i. \quad (24)$$

Параметр i обозначает плотность микроинерции микрополярной жидкости.

Уравнение энергии [15, 19, 36]:

$$k_1 \frac{d^2 T_1}{dy^2} + \left[\kappa \left(\frac{du_1}{dy} + 2\omega \right)^2 + \mu_1 \left(\frac{du_1}{dy} \right)^2 + \beta_0 \left(\frac{d\omega}{dy} \right)^2 \right] + \sigma_1 B_0^2 \lambda^2 u_1^2 - \frac{dq_r}{dy} = 0. \quad (25)$$

Полный набор определяющих уравнений для сохранения линейного импульса (26) и энергии (27) ньютоновской вязкой жидкости, который обсуждается в работе Хаппеля и Бреннера [48], имеет следующий вид:

Сохранение линейного импульса [8, 11, 13, 49]:

$$\mu_2 \frac{d^2 u_2}{dy^2} - P - \sigma_2 B_0^2 \lambda^2 u_2 = 0. \quad (26)$$

Сохранение энергии [8, 11, 13, 49]:

$$k_2 \frac{d^2 T_2}{dy^2} + \sigma_2 B_0^2 \lambda^2 u_2^2 - \frac{dq_r}{dy} + \mu_2 \left(\frac{du_2}{dy} \right)^2 = 0. \quad (27)$$

Решение задачи

Чтобы преобразовать уравнения (22)–(27) в безразмерную форму, введем следующие безразмерные величины:

$$\begin{aligned} u_i^* &= \frac{u_i}{U_0}, \quad i = 1, 2, \quad y^* = \frac{y}{h}, \quad x^* = \frac{x}{h}, \\ p^* &= \frac{p}{\rho_1 U_0^2}, \quad n_\mu = \frac{\mu_2}{\mu_1}, \quad \omega^* = \frac{\omega h}{U_0}, \quad n_\sigma = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}, \\ c &= \frac{\kappa}{\mu_1}, \quad \text{Br} = \frac{\mu_1 U_0^2}{k_1 \Delta T}, \quad \theta_i = \frac{T_i^* - T_0}{\Delta T}, \\ \delta_0 &= \frac{\beta_0}{\mu_1 h^2}, \quad n_k = \frac{k_2}{k_1}, \quad \text{Re} = \frac{\rho_1 U_0 h}{\mu_1}, \\ \text{Nr} &= \frac{4\sigma^* T_0^3}{k^* k_1}, \quad \text{Ha} = B_0 h \sqrt{\frac{\sigma_1}{\mu_1}}. \end{aligned}$$

Здесь ΔT и U_0 обозначают характерную температуру и скорость соответственно. Значение ΔT

оценивается как $\Delta T = T_1^* - T_2^*$, при этом $T_2^* < T_1^*$. Безразмерная величина δ_0 определяет моментный параметр. Величины Re , Nr , Ha и $B\Gamma$ обозначают число Рейнольдса, параметр излучения, число Гартмана и число Бринкмана, соответственно. Теперь, приняв вышеупомянутые безразмерные переменные и удалив символ “звездочка” у безразмерных величин, уравнения (22)–(27) принимают следующий безразмерный вид.

Регион-1 ($-1 \leq y \leq 0$):

$$\frac{d^2 u_1}{dy^2} - \frac{Ha^2 \lambda^2}{(1+c)} u_1 + \frac{c}{1+c} \frac{d\omega}{dy} - \frac{Re P}{(1+c)} = 0, \quad (28)$$

$$\frac{d^2 \omega}{dy^2} - \frac{2c}{2+c} \left(\frac{du_1}{dy} + 2\omega \right) = 0, \quad (29)$$

$$\left(1 + \frac{4}{3} Nr \right) \frac{d^2 \theta_1}{dy^2} + B\Gamma \left[c \left(\frac{du_1}{dy} + 2\omega \right)^2 + \left(\frac{du_1}{dy} \right)^2 + Ha^2 \lambda^2 u_1^2 + \delta \left(\frac{d\omega}{dy} \right)^2 \right] = 0, \quad (30)$$

где $P = \frac{dp}{dx}$.

Регион-2 ($0 \leq y \leq 1$):

$$\frac{d^2 u_1}{dy^2} - \frac{Re P}{n_\mu} - \frac{n_\sigma}{n_\mu} Ha^2 \lambda^2 u_2 = 0, \quad (31)$$

$$\left(1 + \frac{4}{3} \frac{Nr}{n_k} \right) \frac{d^2 \theta_2}{dy^2} + \frac{B\Gamma}{n_k} \left[n_\sigma Ha^2 \lambda^2 u_2^2 + n_\mu \left(\frac{du_2}{dy} \right)^2 \right] = 0. \quad (32)$$

Точное решение связанной нелинейной системы дифференциальных уравнений (28)–(32), подчиненное соответствующим граничным условиям, находится с использованием классических методов и здесь далее будут представлены только конечные формулы.

Выражение для линейной скорости потока микрополярной жидкости имеет вид:

$$u_1(y) = -\frac{P Re}{\lambda^2 Ha^2} + c_1 e^{\alpha y} + c_2 e^{-\alpha y} + c_3 e^{\beta y} + c_4 e^{-\beta y}. \quad (33)$$

Угловая скорость микрополярной жидкости описывается следующей формулой:

$$\omega(y) = \gamma(c_1 e^{\alpha y} - c_2 e^{-\alpha y}) + \delta(c_3 e^{\beta y} - c_4 e^{-\beta y}). \quad (34)$$

Выражение для теплового профиля микрополярной жидкости представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} \theta_1(y) = & B\Gamma(8PNa^2 \lambda^2 Re(\alpha_1^2 e^{\alpha y} c_1 + e^{-\alpha y} \alpha_1^2 c_2 + \\ & + \beta_1^2 e^{\beta y} c_3 + \beta_1^2 e^{-\beta y} c_4) - \alpha_1^2 e^{2y\alpha} Ha^2 \lambda^2 \varphi c_1^2) - \\ & - B\Gamma(8(\alpha + \beta)_1^2 e^{(\alpha+\beta)y} Ha^2 \lambda^2 \zeta c_1 c_3 + 8(\alpha - \beta)_1^2 e^{-(\alpha+\beta)y} \times \\ & \times Ha^2 \lambda^2 \eta c_2 c_3 + e^{2y\beta} Ha^2 \lambda^2 \beta_1^2 c_3^2 \Gamma) - B\Gamma(8(\alpha - \\ & - \beta)_1^2 e^{y(\alpha-\beta)} Ha^2 \lambda^2 \eta c_1 c_4 + 8(\alpha + \beta)_1^2 e^{-y(\alpha+\beta)} Ha^2 \lambda^2 \times \\ & \times (2c\alpha\delta + 2c\gamma(\beta + 2\delta))) - B\Gamma(\alpha\beta(1+c + \gamma\delta\xi_0) \\ & Ha^2 \lambda^2 c_2 c_4) - 2B\Gamma y^2 P^2 Re^2 + 2B\Gamma y^2 (2Ha^2 \alpha^2 \lambda^2 \times \\ & \times c_1 c_2 (1+c) + 8cHa^2 \gamma \lambda^2 c_1 c_2 (\alpha+\gamma) + 2Ha^2 \beta^2 \lambda^2 c_3 c_4 \times \\ & \times (1+c)) - 2B\Gamma y^2 (2Ha^2 \xi_0 \lambda^2 (\alpha^2 \gamma^2 c_1 c_2 + \beta^2 \delta^2 c_3 c_4) + \\ & + 2Ha^4 \lambda^4 (c_1 c_2 + c_3 c_4) - 8cHa^2 \delta \lambda^2 c_3 c_4 (\beta+\delta)) - \\ & - B\Gamma(e^{-2y(\alpha+\beta)} Ha^2 \lambda^2 \alpha \beta_1 (e^{2y\beta} \beta \alpha_1 c_2^2 \varphi + \\ & + e^{2y\alpha} \alpha \beta_1 c_4^2 \Gamma)) + c_5 + y c_6. \end{aligned} \quad (35)$$

Скорость потока ньютоновской жидкости принимает вид:

$$u_2(y) = c_7 e^{-\chi y} + c_8 e^{\chi y} - \frac{P Re}{Ha^2 \lambda^2 n_\sigma}. \quad (36)$$

Температурный профиль ньютоновской жидкости представляется как:

$$\begin{aligned} \theta_2(y) = & c_9 + c_{10} y + B\Gamma_2(-P^2 Re^2 y^2 + \\ & + 4P Re(c_7 e^{-\chi y} + c_8 e^{\chi y}) n_\mu) - \\ & - B\Gamma_2(Ha^2 \lambda^2 n_\mu n_\sigma (c_7^2 e^{-2\chi y} + c_8^2 e^{2\chi y})). \end{aligned} \quad (37)$$

Здесь для удобства введены следующие обозначения:

$$\varphi = \alpha^2 + c\alpha^2 + 4c\alpha\gamma + 4c\gamma^2 + \alpha^2 \gamma^2 \xi_0 + Ha^2 \lambda^2, \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \zeta = & \alpha\beta + c\alpha\beta + 2c\beta\gamma + 2c\alpha\delta + \\ & + 4c\gamma\delta + \alpha\beta\gamma\delta\xi_0 + Ha^2 \lambda^2, \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \eta = & -\alpha\beta - c\alpha\beta - 2c\beta\gamma - 2c\alpha\delta - \\ & - 4c\gamma\delta + \alpha\beta\gamma\delta\xi_0 + Ha^2 \lambda^2, \end{aligned} \quad (40)$$

$$\Gamma = \beta^2 + c\beta^2 + 4c\beta\delta + 4c\delta^2 + \beta^2 \delta^2 \xi_0 + Ha^2 \lambda^2, \quad (41)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{\alpha}, \quad \beta_1 = \frac{1}{\beta}, \quad (42)$$

$$(\alpha + \beta)_1 = \frac{1}{(\alpha+\beta)}, \quad (\alpha - \beta)_1 = \frac{1}{(\alpha - \beta)},$$

$$B\Gamma_1 = \frac{3B\Gamma}{4Ha^2 \lambda^2 (3 + 4Nr)}, \quad (43)$$

$$B\Gamma_2 = \frac{3B\Gamma}{2Ha^2 \lambda^2 n_\sigma (3n_k + 4Nr)}, \quad (44)$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{c}{1+c} + \frac{Ha^2 \lambda^2}{2(1+c)} \right) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-16cHa^2 \lambda^2}{2+3c+c^2} - \left(\frac{2c}{1+c} + \frac{Ha^2 \lambda^2}{1+c} \right)^2}}, \quad (45)$$

$$\beta = \sqrt{\left(\frac{c}{1+c} + \frac{\text{Ha}^2 \lambda^2}{2(1+c)}\right) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{-16c \text{Ha}^2 \lambda^2}{2+3c+c^2} - \left(\frac{2c}{1+c} + \frac{\text{Ha}^2 \lambda^2}{(1+c)}\right)^2}}, \quad (46)$$

$$\gamma = \alpha \left(\frac{\text{Ha}^2 \lambda^2 (2+c)}{4c^2} - \frac{1}{2} \right) - \alpha^3 \left(\frac{(2+c)(1+c)}{4c^2} \right), \quad (47)$$

$$\delta = \beta \left(\frac{\text{Ha}^2 \lambda^2 (2+c)}{4c^2} - \frac{1}{2} \right) - \beta^3 \left(\frac{(2+c)(1+c)}{4c^2} \right), \quad (48)$$

$$\chi = \frac{\text{Ha} \lambda \sqrt{n_0}}{n_\mu}. \quad (49)$$

Решение для температурного профиля $\theta_1(y)$, скорости микровращения $\omega_1(y)$, скорости потока микрополярной жидкости $u_1(y)$ включает константы $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6$, тогда как выражение для температурного профиля $\theta_2(y)$, скорости потока ньютоновской жидкости $u_2(y)$ включает константы c_7, c_8, c_9, c_{10} . Эти произвольные константы находятся с использованием необходимых граничных условий, которые ставятся в соответствии с рассматриваемой задачей.

Граничные условия

Качественным свойством процесса протекания двухфазной несмешивающейся жидкости является сцепление на границе раздела жидкостями. Слои несмешивающейся жидкости соединяются посредством передачи импульса по границе раздела. Передача импульса происходит из-за баланса напряжений и непрерывности тангенциальной скорости на границе раздела. Чтобы оценить теплообмен и характерные компоненты течения несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей, принимаем физически реалистичные граничные условия на границе раздела. Течение несмешивающейся жидкости происходит внутри канала, так что стенки канала находятся в изотермическом и статическом состоянии. Условия отсутствия проскальзывания накладываются на неподвижные нижнюю и верхнюю стенки канала, в то время как на границе раздела имеет место непрерывность скорости потока несмешивающихся жидкостей. Условие непрерывности напряжения сдвига и скорости потока на границе раздела несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей задается в следующем виде (Ядав и др. [35]):

$$(1+c) \frac{du_1}{dy} + c\omega = n_\mu \frac{du_2}{dy}, \quad (50)$$

$$u_1(y) = u_2(y). \quad (51)$$

Регион-1 содержит верхнюю неподвижную пластину, $y = 1$, а граница раздела несмешиваю-

щейся жидкости задается как $y = 0$. Регион-2 содержит нижнюю неподвижную пластину, $y = -1$. Непрерывность теплового потока и температурного профиля по центральной линии (границе раздела) выражается равенствами (Мурти и Сринивас [29]):

$$\frac{d\theta_1}{dy} = n_k \frac{d\theta_2}{dy}, \quad (52)$$

$$\theta_1(y) = \theta_2(y). \quad (53)$$

Постоянная угловая скорость (микроротация) микрополярной частицы жидкости на границе раздела задается условием симметрии (Ариман и Какмак [50], Ариман и др. [51]):

$$\left. \frac{d\omega}{dy} \right|_{y=0} = 0. \quad (54)$$

Распределения температуры на неподвижных изотермических стенке канала задаются как (Мурти и Сринивас [29]):

$$\theta_1 = 1 \text{ при } y = 1, \quad (55)$$

$$\theta_2 = 0 \text{ при } y = -1. \quad (56)$$

Как отмечал Лукашевич [52], микрополярная частица жидкости обладает микровращательной скоростью, которая эквивалентна угловой скорости на неподвижной изотермической стенке канала. Таким образом, имеем

$$\omega_{\text{wall}} = n(\nabla \times v_1), \text{ где } 0 \leq n \leq 1. \quad (57)$$

Величина вращения является наименьшей, когда параметр n приближается к нулю. Если $n = 0$, то $\omega = 0$ на стенках. Это указывает на то, что в таком режиме течения микрополярной жидкости, частицы вблизи поверхности пластин не способны вращаться (Йена и Матур [53]). Как упоминалось рядом авторов (Рис и Боссом [54], Бхаттачарья и др. [55]), скорость микровращения микрочастиц жидкости равна нулю на неподвижных границах канала.

Следовательно,

$$\omega(y) = 0 \text{ при } y = 1. \quad (58)$$

Условия отсутствия скольжения на неподвижных непроницаемых границах канала записываются в следующем виде (Сандип и Дешпанде [56]):

$$u_1(y) = 0 \text{ при } y = 1, \quad (59)$$

$$u_2(y) = 0 \text{ при } y = -1. \quad (60)$$

Объемное производство энтропии

Выражение для объемного производства энтропии в случае одномерного течения вязкой, несжимаемой, микрополярной жидкости в присутствии радиационного теплообмена и ориентированного магнитного поля задается вторым законом термодинамики и обозначается здесь как $(S_1)_G$:

$$(S_1)_G = \frac{k_1}{T_0^2} \left[1 + \frac{16\sigma^* T_0^3}{3k^* k_1} \right] \left(\frac{\partial T_1}{\partial y} \right)^2 + \frac{\sigma_1 B_0^2 \lambda^2 u_1^2}{T_0} + \frac{\mu_1}{T_0} \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} \right)^2 + \frac{\beta_1}{T_0} \left(\frac{\partial \omega}{\partial y} \right)^2 + \frac{k_1}{T_0} \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} + 2\omega \right)^2. \quad (61)$$

Производство энтропии микрополярной жидкости за счет теплового излучения и теплопроводности представлено первым членом уравнения (61), тогда как энтропия, обусловленная ориентированным магнитным полем, выражается вторым членом уравнения (61). Остальные члены представляют энтропию, обусловленную эффектом вязкой диссипации несжимаемой микрополярной жидкости. Объемное производство энтропии для несжимаемого, излучающего, одномерного МГД-режима течения ньютоновской вязкой жидкости задается вторым законом термодинамики и обозначается как $(S_2)_G$

$$(S_2)_G = \frac{k_2}{T_0^2} \left[1 + \frac{16\sigma^* T_0^3}{3k^* k_2} \right] \left(\frac{\partial T_2}{\partial y} \right)^2 + \frac{\sigma_2 B_0^2 \lambda^2 u_2^2}{T_0} + \frac{\mu_2}{T_0} \left(\frac{\partial u_2}{\partial y} \right)^2. \quad (62)$$

Производство энтропии ньютоновской жидкости за счет теплового излучения и теплопроводности представлено первым членом уравнения (62), тогда как второе слагаемое представляет производство энтропии, вызванное наклонным магнитным полем. Оставшийся член представляет собой производство энтропии из-за эффекта вязкой диссипации несжимаемой ньютоновской жидкости. Термин “характерное производство энтропии” был использован Бежаном [17, 18, 57] и определяется как:

$$S_{G,C} = \left[\frac{k_1 (\Delta T)^2}{h^2 T_0^2} \right]. \quad (63)$$

Это количество производства энтропии связывается с профилем производства энтропии для микрополярной и ньютоновской вязкой жидкости в горизонтальном канале. Выражение для количества производства энтропии вычисляется путем деления выражения общей скорости производства энтропии на характеристическую скорость производства энтропии. Оценка количества производства энтропии для вязкого, излучающего, несжимаемого, МГД-потока микрополярной жид-

кости в канале вычисляется с помощью выражения:

$$Ns_1 = \left[1 + \frac{4}{3} Nr \right] \left(\frac{d\theta_1}{dy} \right)^2 + \frac{Br}{\Omega} \left[c \left(\frac{du_1}{dy} + 2\omega \right)^2 + \left(\frac{du_1}{dy} \right)^2 + Ha^2 \lambda^2 u_1^2 + \delta_0 \left(\frac{d\omega}{dy} \right)^2 \right]. \quad (64)$$

Оценка количества образовавшейся энтропии Ns_2 для вязкого, излучающего, несжимаемого, намагниченного потока ньютоновской вязкой жидкости в канале получается с помощью аналогичного выражения:

$$Ns_2 = \left[1 + \frac{4}{3} \frac{Nr}{n_k} \right] \left(\frac{d\theta_2}{dy} \right)^2 + \frac{1}{n_k} \frac{Br}{\Omega} \left[n_o Ha^2 \lambda^2 u_2^2 + n_\mu \left(\frac{du_2}{dy} \right)^2 \right]. \quad (65)$$

Влияние вязкой диссипации определяется числом Бринкмана Br , а член $\Omega = \frac{\Delta T}{T_0}$ обозначает безразмерное приращение температуры. Из уравнений (64)–(65) можно сделать вывод, что количество производства энтропии Ns_i представляет собой комбинацию двух слагаемых. Второй член представляет число генерации энтропии (Nf_i) за счет комбинированного эффекта трения жидкости и магнитного поля, а первый член (Ny_i) представляет число генерации энтропии за счет радиационного теплообмена внутри системы. Таким образом,

$$Ns_i = Ny_i + Nf_i. \quad (66)$$

Профиль числа Бежана

В термодинамическом анализе распределение необратимости в различных термодинамических процессах определяется термодинамическим параметром, который известен как число Бежана. Коэффициент распределения необратимости введен Паолетти и др. [58] и представляет собой отношение общей энтропии, обусловленной комбинированным эффектом трения жидкости и магнитного поля, к энтропии, вызванной радиационным теплообменом внутри системы.

$$s_i = \frac{Nf_i}{Ny_i}, \quad i = 1, 2. \quad (67)$$

Если диапазон изменения s_i принимает значения от 0 до 1, это означает, что коэффициент распределения необратимости возникает из-за переноса тепла в области потока (Мурти и Сринивас

[29]); $s_i \geq 1$ указывает на то, что коэффициент распределения необратимости возрастает только из-за трения жидкости, однако тем не менее представляет коэффициент распределения необратимости из-за трения жидкости и передачи тепла внутри системы (Мурти и Сринивас [29]).

Механизм необратимости имеет физическую значимость в тепловых процессах и процессах течения жидкости. Энтропия создается внутри системы из-за трения жидкости, процесса теплообмена, магнитного поля и теплового излучения. Важно проанализировать механизм необратимости, обусловленный различными источниками теплопереноса внутри системы. Значимость этих механизмов определяется важным термодинами-

ческим параметром, который называется числом Бежана, Be .

Паолетти и др. [58] исследовали число Бежана и определили его как отношение необратимости из-за теплообмена к необратимости из-за других неидеальностей внутри системы, т.е. к сумме необратимости теплообмена, необратимости из-за магнитного поля и необратимости трения жидкости.

$$Be_i = \frac{Ny_i}{Ns_i} = \frac{Ny_i}{Ny_i + Nf_i} = \frac{1}{1 + s_i}; \quad i = 1, 2. \quad (68)$$

Профиль числа Бежана Be_1 для микрополярной жидкости внутри канала под влиянием радиационного теплообмена и ориентированного магнитного поля получен нами в следующем виде (Мурти и Сринивас [29]):

$$Be_1 = \frac{\left(1 + \frac{4}{3}Nr\right)\left(\frac{d\theta_1}{dy}\right)^2}{\left(1 + \frac{4}{3}Nr\right)\left(\frac{d\theta_1}{dy}\right)^2 + \frac{Br}{\Omega}\left[c\left(\frac{du_1}{dy} + 2\omega\right)^2 + \left(\frac{du_1}{dy}\right)^2 + Ha^2\lambda^2u_1^2 + \delta_0\left(\frac{d\omega}{dy}\right)^2\right]}. \quad (69)$$

Профиль числа Бежана Be_2 для ньютоновской жидкости внутри канала под влиянием радиационного теплообмена и ориентированного маг-

нитного поля имеет аналогичный вид (Мурти и Сринивас [29]):

$$Be_2 = \frac{\left(1 + \frac{4}{3}\frac{Nr}{n_k}\right)\left(\frac{d\theta_2}{dy}\right)^2}{\left(1 + \frac{4}{3}\frac{Nr}{n_k}\right)\left(\frac{d\theta_2}{dy}\right)^2 + \frac{1}{n_k}\frac{Br}{\Omega}\left[n_oHa^2\lambda^2u_2^2 + n_\mu\left(\frac{du_2}{dy}\right)^2\right]}. \quad (70)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ производства энтропии в горизонтальных и вертикальных воздуховодах, каналах, трубопроводах в различных условиях имеет динамические применения во вращающихся электрических машинах, при оптимизации промышленных устройств, повышении производительности различных инженерных технологий. За последние десятилетия было опубликовано много инновационных исследований, поскольку анализ второго закона термодинамики является разумным для получения оптимального дизайна системы. Поэтому, в данном исследовании обсуждается производство энтропии несмешивающимися микрополярной и ньютоновской вязкими жидкостями, протекающими по каналу. В работе мы обсуждаем влияние различных тепловых и физических параметров потока, таких как параметр излучения, параметр микрополярности s , число Рей-

нольдса, параметр вязкой диссипации, число Гартмана и параметр угла наклона на число Бежана, скорость потока, теплообмен и количество (число) производства энтропии. Цель настоящего исследования достигается путем рассмотрения соответствующих численных значений вышеупомянутых тепловых параметров и параметров потока, связанных с рассматриваемой задачей. Эти значения достаточно хорошо подтверждены уже опубликованными работами [8, 17, 20, 34, 36]. Диапазон безразмерного градиента давления лежит в диапазоне $(-\infty, 0)$ (Джангили и Мурти [20], Ядав и др. [35]). Влияние микрополярности на поток и тепловые свойства несмешивающейся жидкости описывается параметром микрополярности s , и значения этого параметра лежат в области $[0, \infty)$ (Джангили и Мурти [20], Оахимир и Оладжувон [37]). Напряженность магнитного поля в области потока описывается числом Гартма-

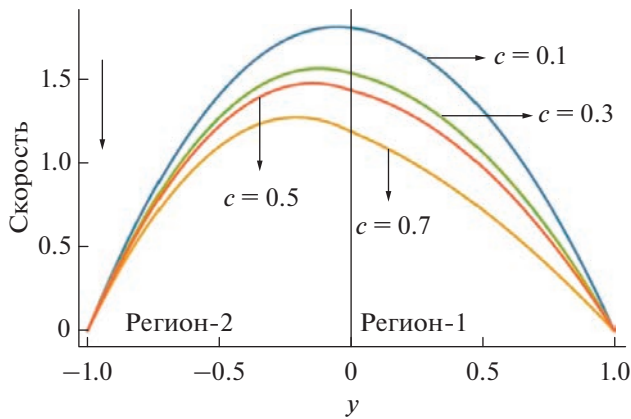


Рис. 2. Зависимости линейной скорости для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей от параметра микрополярности c : $\delta_0 = 0.7$, $Re = 2.5$, $\Omega = 1$, $n_u = 0.9$, $Br = 0.5$, $n_k = 1.1$, $\lambda = 0.5$, $n_G = 0.5$, $Nr = 1$, $P = -1.5$, $Na = 0.5$.

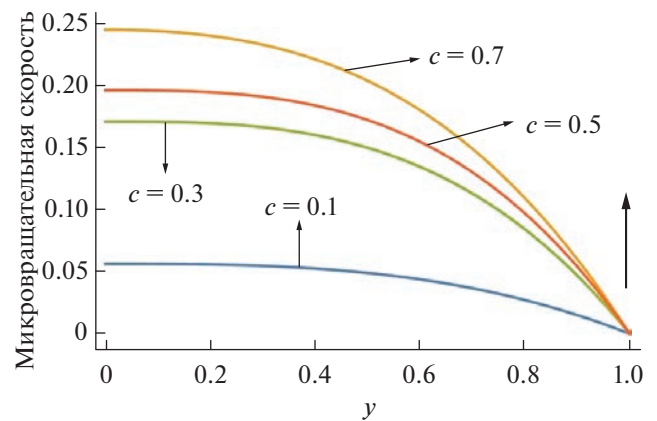


Рис. 3. Зависимости микровращательной скорости ω микрополярной жидкости от параметра микрополярности c : $\delta_0 = 0.7$, $Re = 2.5$, $\Omega = 1$, $n_u = 0.9$, $Br = 0.5$, $n_k = 1.1$, $\lambda = 0.5$, $n_G = 0.5$, $Nr = 1$, $P = -1.5$, $Na = 0.5$.

на, которое принимает значения из диапазона $[0, \infty)$ (Джангили и Мурти [20], Нежад и Шахри [22]) для анализа влияния эффекта магнитного поля при нескольких углах наклона области потока от нуля до $\frac{\pi}{2}$ (Никодиевич и др. [8]). Термин Nr представляет относительный вклад радиационной теплопередачи в кондуктивную теплопередачу и лежит в интервале $(0, \infty)$ (Сринивас и др. [17]).

Влияние параметра микрополярности

Соотношение между ньютоновской и вращательной вязкостью выражается хорошо известным параметром микрополярности c . Из рис. 2 и 3 мы можем заключить, что микроструктура микрополярной жидкости оказывает значительное влияние на линейную скорость и скорость микровращения при $c \rightarrow 1$. Если мы примем $c \rightarrow 0$, то это означает, что $c \rightarrow 0$, следовательно, микрополярностью можно пренебречь, то есть в этом случае жидкость считается неполярной. Таким образом, как только $c \rightarrow 0$, уравнения (29) и (31) преобразуются в соответствующие уравнения для ньютоновской жидкости. Следовательно, рис. 2 демонстрирует влияние параметра микрополярности на линейную скорость несмешивающейся жидкости, и можно сделать вывод о том, что линейная скорость увеличивается с уменьшением параметра микрополярности. Рис. 2 показывает также, что характеристики течения ньютоновской жидкости превосходят характеристики микрополярной жидкости.

Это происходит из-за того, что с увеличением микровращательной скорости импульс частиц жидкости передается вращательному движению

частиц жидкости. Изменение угловой скорости (микровращения) микрополярных частиц жидкости при различных значениях параметра микрополярности c показано на рис. 3. Из этого рисунка видно, что параметр микрополярности c сильно влияет на микровращение микрополярных частиц жидкости: микровращательная скорость микрополярной жидкости растет при увеличении параметра микрополярности c . Наука, стоящая за этим фактом, заключается во вращательной градиентной вязкости микрополярной жидкой частицы, которая увеличивается с увеличением параметра микрополярности.

Из рис. 3 можно заключить, что при большом значении c угловое вращение микрополярных частиц жидкости медленно убывает от центральной линии (границы раздела жидкостей) к середине Региона-1, а затем быстро убывает к границе канала и становится пренебрежимо малым на неподвижной границе канала, что подтверждает граничное условие (59). Наши результаты хорошо коррелируют с результатами Мурти и Сриниваса [29]. Характер теплового профиля с различными приемлемыми значениями параметра микрополярности c показан на рис. 4. Мы видим, что температура несмешивающихся жидкостей уменьшается с увеличением значений параметра микрополярности. Это связано с тем, что увеличение значения параметра микрополярности снижает линейные характеристики потока несмешивающейся микрополярно-ньютоновской жидкости и, следовательно, энергия несмешивающихся жидкостей уменьшается. Таким образом, температура несмешивающихся жидкостей снижается при увеличении значений параметра микрополярности c . Влияние физически приемлемых значений параметра микрополярности c на профиль количе-

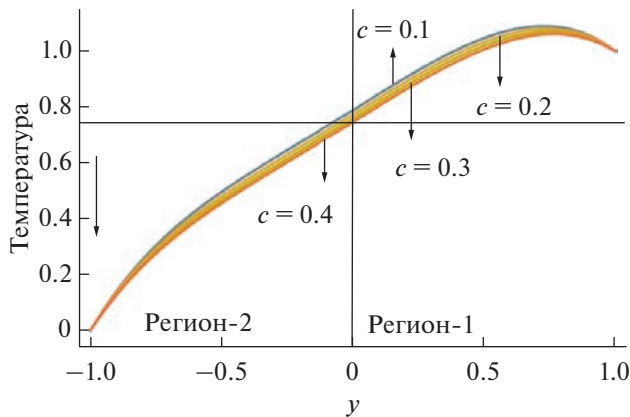


Рис. 4. Температурные профили для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных c : $\Omega = 1$, $n_\mu = 0.6$, $\lambda = 0.5$, $n_\sigma = 0.8$, $P = -1.5$, $Ha = 0.5$, $n_k = 1.1$, $Nr = 1$, $\delta_0 = 0.7$, $Re = 2.5$, $Br = 0.5$.

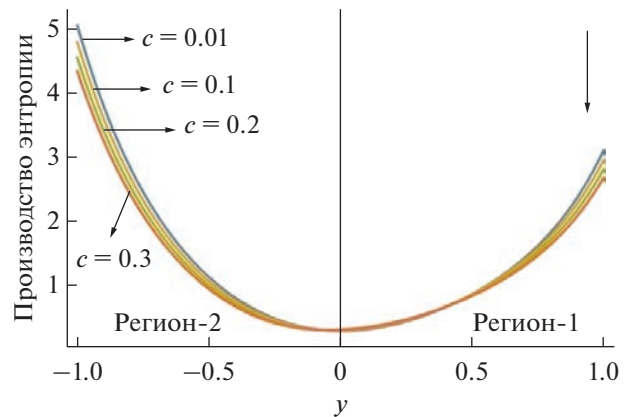


Рис. 5. Профили количества производства энтропии для несмешивающейся ньютоновской и микрополярной жидкости в зависимости от параметра микрополярности c : $Re = 2.5$, $\Omega = 1$, $P = -1.5$, $Ha = 0.5$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $\lambda = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $Nr = 1$, $Br = 0.5$, $\delta_0 = 0.7$.

ства производства энтропии показано на рис. 5. Мы наблюдаем, что профиль количества производства энтропии достигает своего минимального значения на центральной линии (границе раздела). Рис. 5 показывает, что производство энтропии уменьшается при увеличении значений параметра микрополярности c , однако вблизи центральной линии (границы раздела жидкостей) изменение числа производства энтропии с ростом параметра микрополярности происходит в обратном порядке. Более того, мы также можем заключить, что число производства энтропии достигает более высоких значений в области ньютоновской жидкости (Регион-2) по сравнению с областью микрополярной жидкости (Регион-1). Это явление возникает из-за эффектов трения, которые более заметны в случае ньютоновской жидкости, чем для микрополярной жидкости.

На рис. 6 представлено влияние параметра микрополярности на профиль числа Бекмана. Замечаем, что увеличение параметра микрополярности усиливает профиль числа Бекмана для несмешивающихся жидкостей. График показывает, что число Бекмана достигает более высоких значений в области ньютоновской жидкости (Регион-2), чем в области микрополярной жидкости (Регион-1). Оно достигает максимального значения на центральной линии (границе раздела жидкостей). Аналогичный вид изменения распределения числа Бекмана и числа производства энтропии с ростом параметра микрополярности c был обнаружен также в работах Джангили и др. [16], Джангили и Мурти [20] и Сринивас и Мурти [29], которые подтверждают результат нашего исследования.

Влияние числа Рейнольдса

Влияние числа Рейнольдса на линейную скорость потока, угловую скорость, профиль числа Бекмана, тепловые поля и количество производства энтропии показано на рис. 7–11. Из рис. 7 замечаем, что характеристики линейного течения несмешивающихся жидкостей усиливаются при увеличении значений числа Рейнольдса, и линейная скорость достигает несколько более высоких значений в области ньютоновской жидкости (Регион-2), чем в области микрополярной жидкости (Регион-1). Это явление возникает из-за вклада инерционных эффектов несмешивающихся жид-

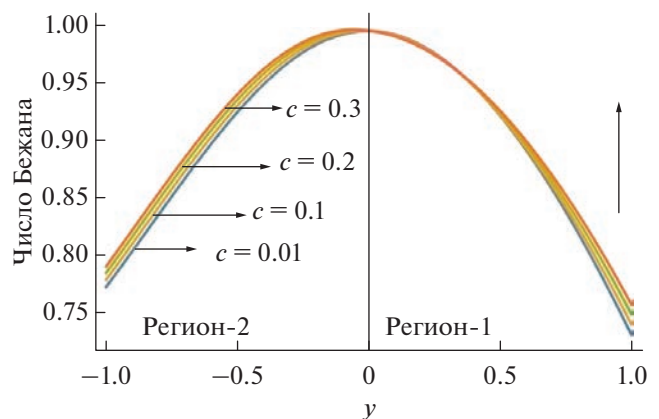


Рис. 6. Профиль числа Бекмана для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных значениях параметра c : $\Omega = 1$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $\lambda = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $P = -0.1$, $Ha = 0.5$, $Nr = 1$, $\delta_0 = 0.6$, $Re = 5$, $Br = 0.8$.

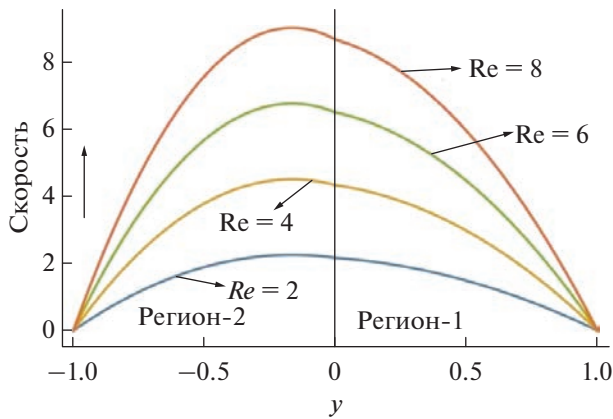


Рис. 7. Профили скорости несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных значениях Re : $\Omega = 1$, $n_u = 0.6$, $n_k = 1.1$, $P = -2$, $Ha = 0.5$, $Br = 0.5$, $\lambda = 0.5$, $n_\sigma = 0.9$, $Nr = 1$, $\delta_0 = 0.7$, $c = 0.2$.

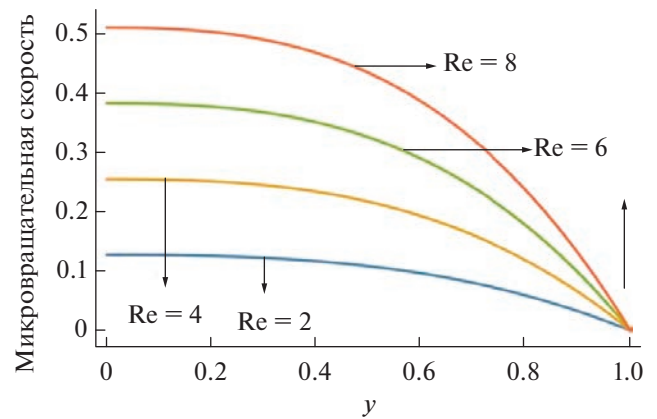


Рис. 8. Профили микровращательной скорости ω микрополярной жидкости при разных значениях Re : $\Omega = 1$, $n_u = 0.6$, $n_k = 1.1$, $P = -2$, $Ha = 0.5$, $Br = 0.5$, $\lambda = 0.5$, $n_\sigma = 0.9$, $Nr = 1$, $\delta_0 = 0.7$, $c = 0.2$.

жидкостей. Определение скорости течения микрополярной и ньютоновской жидкостей хорошо согласуется с результатами, опубликованными в работах [16, 20, 29].

Изменение профиля угловой скорости при различных предпочтительных значениях числа Рейнольдса показано на рис. 8. Можно сделать вывод, что угловая скорость (скорость микровращения) увеличивается с увеличением числа Рейнольдса. Влияние числа Рейнольдса на тепловое поле проиллюстрировано на рис. 9. Следует отметить, что с увеличением числа Re профиль температуры увеличивается в обеих областях канала, и достигает несколько более высоких значений в области микрополярной жидкости по сравнению с областью вязкой жидкости Ньютона. Причина этого факта заключается в том, что при увеличении скорости потока несмешивающихся жидкостей увеличивается рассеивание энергии и, следовательно, повышается их температура. Наши результаты для температурного профиля, угловой скорости и линейной скорости потока согласуются с результатами, опубликованными в работах [16, 20].

Характер изменения числа производства энтропии при различных физически обоснованных значениях числа Рейнольдса показан на рис. 10. Из этого графика видно, что профиль числа производства энтропии увеличивается с увеличением значений числа Рейнольдса. Это явление возникает из-за более высоких значений тепловых градиентов и градиентов скорости.

Было замечено, что изменение числа генерации энтропии вблизи стенок канала более выражено, в то время как оно имеет минимум на центральной линии (границе раздела несмешивающихся жидкостей). Причиной возникновения

такого результата является вязкая природа жидкостей. По мере увеличения вязкости жидкости увеличивается и трение жидкости, поэтому производство энтропии максимизирует вблизи стенок. Здесь мы обнаружили, что производство энтропии выше в области ньютоновской жидкости (Регион-2), чем в области микрополярной жидкости (Регион-1). Производство энтропии выше в случае ньютоновской жидкости, потому что ньютоновская жидкость обладает большей вязкостью, чем микрополярная жидкость. Наши результаты, по-видимому, хорошо подтверждаются результатами, опубликованными в работах [16, 20, 29]. Анализ профиля числа Бежана при различных предпочтительных значениях числа Рейнольдса показан на рис. 11. Этот рисунок показы-

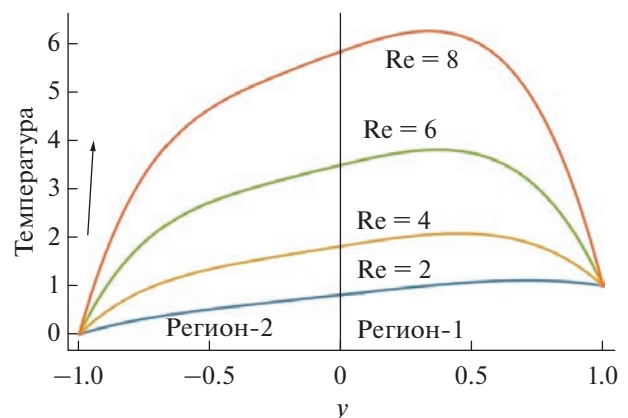


Рис. 9. Температурные профили для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных значениях Re : $c = 0.2$, $\Omega = 1$, $n_u = 0.6$, $n_k = 1.1$, $P = -2$, $Br = 0.5$, $\lambda = 0.5$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 0.9$, $Nr = 1$, $\delta_0 = 0.7$.

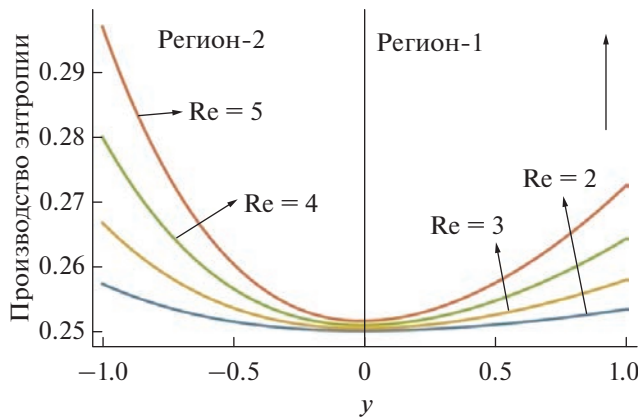


Рис. 10. Кривые профиля производства энтропии для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных значениях Re : $c = 0.2$, $\Omega = 1$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $Nr = 1$, $P = -0.1$, $\lambda = 0.9$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $\delta_0 = 0.9$, $Br = 0.4$.

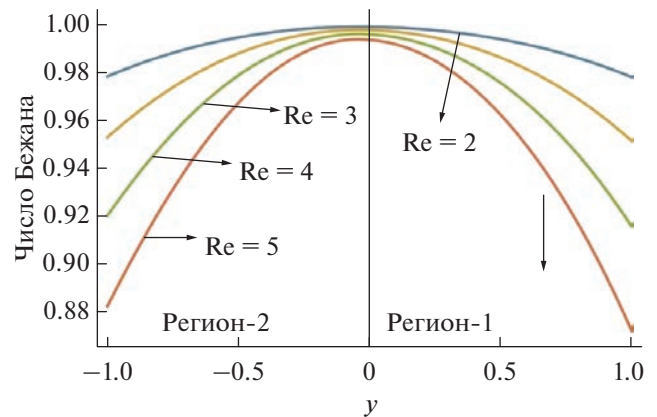


Рис. 11. Кривые изменения числа Бэжана для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных значениях Re : $c = 0.2$, $\Omega = 1$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $P = -0.1$, $\lambda = 0.9$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $Nr = 1$, $Br = 0.4$, $\delta_0 = 0.9$.

вает, что профиль числа Бэжана уменьшается с увеличением значений числа Рейнольдса. Мы обнаружили более высокие значения числа Бэжана на центральной линии (границе раздела несмешивающихся жидкостей). Но, около неподвижной пластины, профиль числа Бэжана уменьшается с увеличением числа Рейнольдса, что происходит из-за высокой диссипации энергии вблизи стенок канала. Эти результаты превосходно согласуются с результатами, опубликованными в литературе [16, 20, 29].

Влияние числа Гартмана

Анализ влияния параметра магнитного поля (числа Гартмана) на распределение линейной скорости потока несмешивающихся микрополярной и ньютоновской жидкостей представлен на рис. 12. Мы обнаружили, что увеличение числа Гартмана, Ha , приводит к падению скорости потока в обоих сечениях несмешивающихся жидкостей. Мы проанализировали с физической точки зрения, что по мере усиления напряженности магнитного поля скорость потока несмешивающихся жидкостей уменьшается. Существование магнитного поля в процессе течения жидкости создает силу сопротивления, и эта сила сопротивления противодействует движению жидкости в канале, и, следовательно, движение микрополярной и ньютоновской жидкости замедляется в обеих областях канала. Графические результаты поведения угловой скорости при различных значениях числа Гартмана показаны на рис. 13. На этом рисунке мы видим, что увеличение значений числа Гартмана приводит к уменьшению угловой скорости (микровращения) микрополярных частиц жидкости. Аналогичные наблюдения за ха-

рактеристиками угловой скорости и потока с ростом числа Гартмана были представлены Джангили и Мурти [20], Ядавом и Джайсвалом [36].

Влияние параметра угла наклона

Чтобы проанализировать поведение линейной и угловой скорости потока при различных значениях параметра угла наклона магнитного поля к вертикальной оси, мы построили графики на рис. 14, 15. Целью рис. 14 является анализ влияния изменения параметра угла наклона $\lambda = \cos\theta$ ($0 \leq \lambda \leq 1$) на характеристики потока несмешивающихся жидкостей. График линейной скорости потока при различных значениях параметра угла наклона форми-

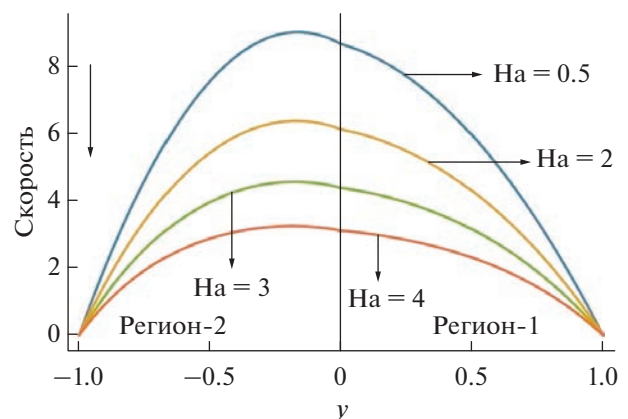


Рис. 12. Профили линейной скорости несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных числах Гартмана: $\delta_0 = 0.7$, $\Omega = 1$, $n_\mu = 0.6$, $n_k = 1.1$, $\lambda = 0.5$, $P = -2$, $c = 0.2$, $n_\sigma = 0.9$, $Re = 8$, $Nr = 1$, $Br = 0.5$.

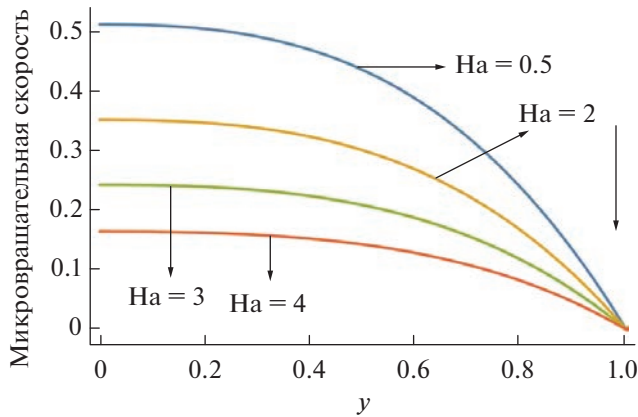


Рис. 13. Профили микровращательных скоростей ω для микрополярной жидкости при различных числах Гартмана, Ha : $\delta_0 = 0.7$, $\Omega = 1$, $n_\mu = 0.6$, $n_k = 1.1$, $\lambda = 0.5$, $P = -2$, $c = 0.2$, $n_\sigma = 0.9$, $\text{Re} = 8$, $\text{Nr} = 1$, $\text{Br} = 0.5$.

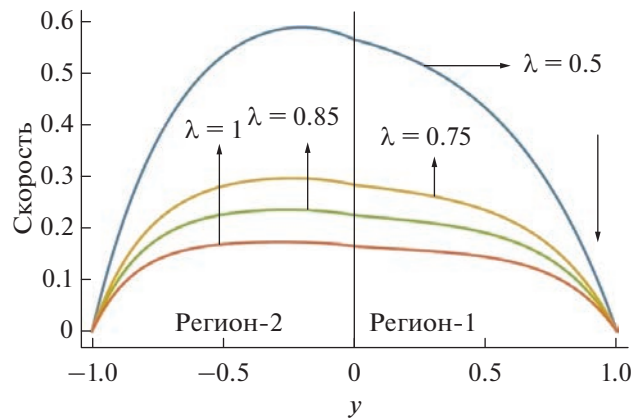


Рис. 14. Профили линейной скорости несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных λ : $\text{Br} = 0.5$, $\Omega = 1$, $P = -2$, $\text{Re} = 2$, $n_\mu = 0.6$, $n_k = 1.1$, $n_\sigma = 0.9$, $\text{Nr} = 1$, $c = 0.2$, $\delta_0 = 0.7$, $\text{Ha} = 5$.

рует параболический профиль, который достигает своего наивысшего значения на границе раздела жидкостей. Более того, из рис. 14 следует, что скорость течения микрополярной и ньютоновской жидкостей увеличивается с уменьшением значений параметра угла наклона магнитного поля. Это физическое явление возникает из-за присутствия силы сопротивления Лоренца, которая развивается из-за действия постоянного магнитного поля под углом $\frac{\pi}{2} - \theta$ к направлению потока.

Сила сопротивления Лоренца усиливает движение жидкости и управляет потоком жидкости по всему каналу. Аналогичный характер графика для скорости потока при различных значениях параметра угла наклона получен в работах [8, 9]. На рис. 15 показано, что угловая скорость увеличивается с уменьшением параметра угла наклона.

Графические результаты для числа производства энтропии при различных значениях параметра угла наклона показаны на рис. 16. Из этого графика мы приходим к выводу, что образование энтропии имеет минимум на центральной линии (границе раздела жидкостей), в то время как оно имеет максимум на стенке области ньютоновской жидкости. Это явление вызвано необратимостью трения жидкости, которое минимально в центре канала. Графическое исследование числа Бежана для ряда значений параметра угла наклона представлено на рис. 17, который показывает, что профиль числа Бежана увеличивается с уменьшением значений параметра угла наклона относительно центральной линии (границы раздела несмешивающихся жидкостей), однако в другой части канала он увеличивается с увеличением параметра угла наклона.

Аналогичные наблюдения поведения производства энтропии и профиля числа Бежана с различными физически приемлемыми значениями параметра угла наклона приведены в работах [59, 60].

Влияние параметра излучения

Здесь мы обсуждаем влияние параметра излучения Nr на количество образования энтропии, тепловой профиль и профиль числа Бежана. Анализ теплового профиля несмешивающихся жидкостей при нескольких значениях параметра излучения показан на рис. 18. Из рис. 18 следует, что по мере увеличения параметра излучения Nr температура жидкостей снижается из-за поглощения тепловой энергии из несмешивающихся жидкостей.

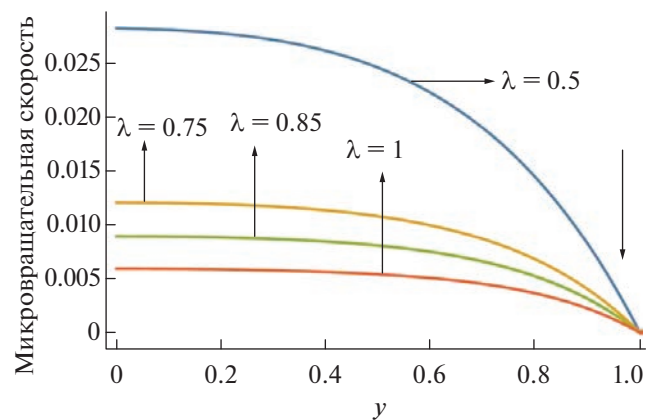


Рис. 15. Профили микровращательной скорости ω микрополярной жидкости при различных значениях λ : $\text{Br} = 0.5$, $\Omega = 1$, $P = -2$, $\text{Re} = 2$, $n_\mu = 0.6$, $n_k = 1.1$, $n_\sigma = 0.9$, $\text{Nr} = 1$, $c = 0.2$, $\delta_0 = 0.7$, $\text{Ha} = 5$.

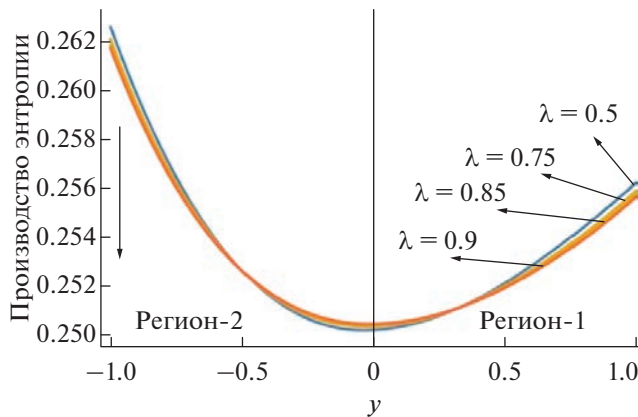


Рис. 16. Профили количества производства энтропии для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных значениях λ : $c = 0.2$, $P = -0.1$, $Br = 0.1$, $n_u = 1$, $n_k = 1$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $Nr = 1$, $\delta_0 = 0.9$, $\Omega = 1$, $Re = 5$.

Анализ профиля производства энтропии относительно различных числовых значений параметра излучения Nr показан на рис. 19. Из приведенного рисунка видно, что производство энтропии уменьшается при увеличении значений Nr . При этом минимальное значение количества образования энтропии имеет место на центральной линии канала, тогда как максимальное значение достигается на неподвижной стенке области ньютоновской жидкости. Этот результат показывает, что повышение параметра излучения приводит к снижению теплового профиля несмешивающихся жидкостей, а также к уменьшению выработки энтропии за счет теплообмена в поле потока. Из этого рисунка мы также приходим к выводу, что большие значения параметра излучения Nr оказывают меньшее влияние на количество генерации энтропии, чем его меньшие значения. Поведение числа производства энтропии с параметром излучения такое же, как и в работах [12, 16, 17]. Рис. 20 построен для анализа влияния параметра излучения Nr на профиль числа Бекмана. Рисунок иллюстрирует, что профиль числа Бекмана улучшается при увеличении значений параметра излучения и достигает большего значения в средней точке канала и минимального значения у стенки канала. Поведение профиля числа Бекмана с параметром излучения такое же, как и в работах [16, 17].

Влияние параметра вязкой диссипации

В этом подразделе мы проанализировали графические результаты влияния параметра вязкой диссипации на профиль числа Бекмана, а также на профиль числа генерации энтропии. Анализ производства энтропии для различных числовых значений параметра вязкой диссипации показан на рис. 21. Этот термодинамический параметр являет-

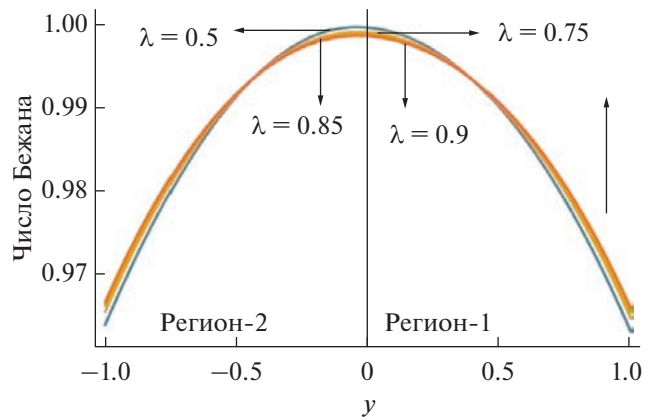


Рис. 17. Профили числа Бекмана для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей для различных значений λ : $c = 0.2$, $P = -0.1$, $Br = 0.1$, $n_u = 1$, $n_k = 1$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $Nr = 1$, $\delta_0 = 0.9$, $\Omega = 1$, $Re = 5$.

ся безразмерным числом, которое играет жизненно важную роль в анализе производства энтропии.

Из рис. 21 видно, что производство энтропии увеличивается с увеличением параметра диссипации. Из этого рисунка также заключаем, что параметр диссипации оказывает меньшее влияние на производство энтропии вблизи границы раздела несмешивающихся жидкостей, однако он оказывает максимальное влияние на производство энтропии на стенках канала. Эти результаты согласуются с выводами Редди [61].

Влияние параметра вязкой диссипации на профиль числа Бекмана иллюстрирует рис. 22. На этом рисунке обнаруживаем, что профиль числа Бекмана уменьшается при увеличении параметра

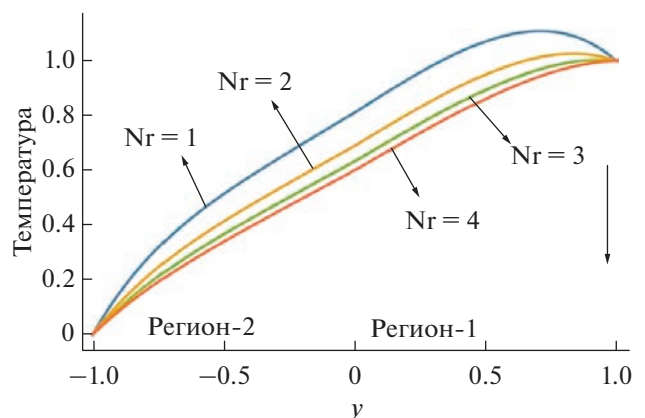


Рис. 18. Температурные кривые для несмешивающейся ньютоновской и микрополярной жидкостей при различных параметрах излучения Nr , когда $\delta_0 = 0.7$, $\Omega = 1$, $n_u = 0.6$, $n_k = 1.1$, $P = -2$, $Ha = 0.5$, $Br = 0.5$, $\lambda = 0.5$, $n_\sigma = 0.9$, $Re = 2$, $c = 0.2$.

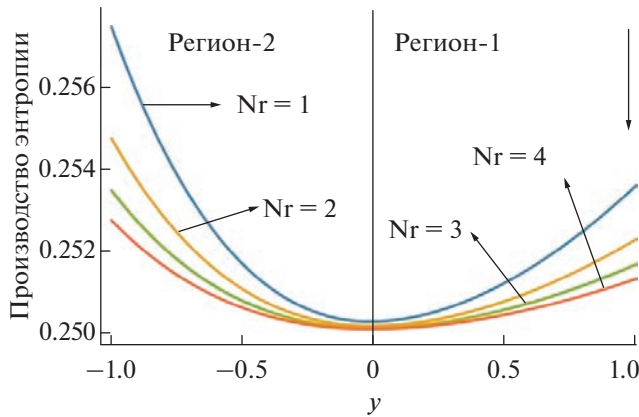


Рис. 19. Профили количества производства энтропии для несмешивающейся ньютоновской и микрополярной жидкости при различных параметрах излучения Nr , когда $\Omega = 1$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $Re = 2$, $P = -0.1$, $\lambda = 0.9$, $c = 0.2$, $\delta_0 = 0.9$, $Br = 0.4$.

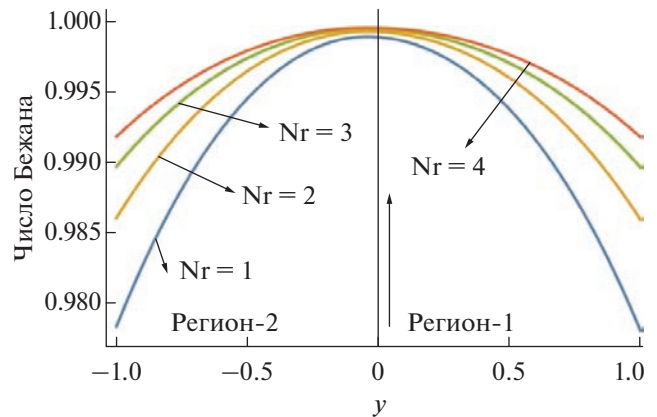


Рис. 20. Профили числа Бекана для несмешивающейся ньютоновской и микрополярной жидкости при различных параметрах излучения Nr , когда $\Omega = 1$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $Re = 2$, $P = -0.1$, $\lambda = 0.9$, $c = 0.2$, $\delta_0 = 0.9$.

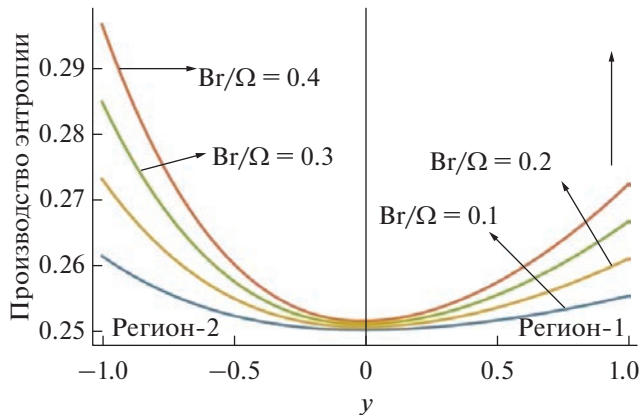


Рис. 21. Профили числа производства энтропии для несмешивающейся ньютоновской и микрополярной жидкости при различных Br/Ω , когда $\Omega = 1$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $Re = 5$, $P = -0.1$, $\lambda = 0.9$, $c = 0.2$, $\delta_0 = 0.9$, $Nr = 0.1$.

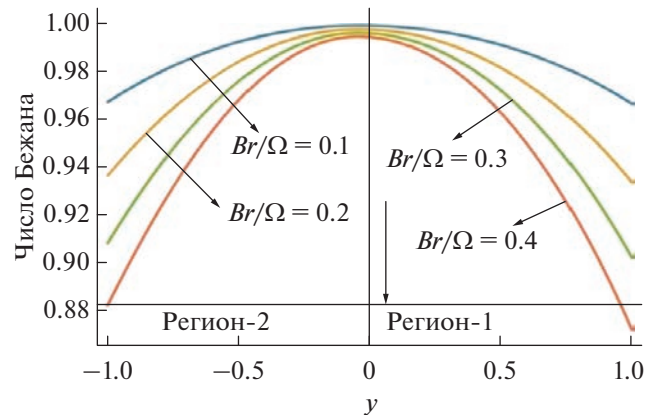


Рис. 22. Профили числа Бекана для несмешивающихся ньютоновской и микрополярной жидкостей для различных параметров диссипации Br/Ω , когда $\Omega = 1$, $Ha = 0.5$, $n_\sigma = 1$, $n_\mu = 1$, $n_k = 1$, $Re = 5$, $P = -0.1$, $\lambda = 0.9$, $c = 0.2$, $\delta_0 = 0.9$, $Nr = 1$.

диссипации, а траектории профиля числа Бекана достигают своего наивысшего значения на центральной линии канала. Графические результаты влияния вязкой диссипации на число образования энтропии вместе с числом Бекана имеют ту же природу, что и полученные Сринивасом и др. [17], Сринивасом и Мурти [29].

Отметим, что в данной работе использовались определяющие уравнения для описания движения микрополярной жидкости, записанные в форме Эрингена [33, 34]. В работе [62] проведено сравнение различных записей определяющих уравнений и граничных условий, в том числе в форме, предложенной Новацким [63]. Там же приведен обзор существующих аналитических решений и

возможных приложений микрополярной теории, рассмотрена механически обоснованная постановка задачи для течения микрополярной жидкости в пористой среде типа Бринкмана.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучается тепловое поле, характеристики потока, число Бекана и проводится энтропийный анализ течения несмешивающихся микрополярной и ньютоновской вязких жидкостей в плоском канале. Производство энтропии анализируется с использованием второго закона термодинамики. Представлено подробное объяс-

нение образования энтропии при протекании несмешивающихся жидкостей внутри канала под воздействием радиационного теплообмена и ориентированного магнитного поля. Дифференциальные уравнения для рассматриваемой задачи решены аналитически классическим методом и получены математические выражения для полей температуры и линейной и угловой скоростей несмешивающихся жидкостей. Графически обсуждается влияние различных параметров, таких как параметр излучения, параметр угла наклона магнитного поля, параметр вязкой диссипации, число Рейнольдса, число Гартмана, параметр микрополяриности, на профиль числа Бежана, тепловой профиль, количество образования энтропии и характеристики потока. Проведенное исследование производства энтропии при прохождении несмешивающихся жидкостей по каналу имеет множество практических приложений в термоядерных реакторах, системах охлаждения, нефтепродуктах и т.п. Результаты, полученные для рассматриваемой задачи, могут быть использованы при охлаждении ядерных реакторов, контуров тепловых электростанций, самолетов и т.д. Поэтому анализ энтропии предоставляет предварительные знания об улучшении конструкции системы, повышении ее эффективности и оптимизации условий эксплуатации. С учетом этого контекста приведенное здесь обсуждение обеспечивает наилучшие результаты для минимизации производства энтропии путем анализа влияния различных возникающих тепловых параметров и параметров потока, таких как параметр излучения, параметр вязкой диссипации, число Гартмана, число Рейнольдса, на число Бежана, тепловой профиль, число производства энтропии и скорость потока. Влияние радиационной теплопередачи на поток жидкости и теплопередачу несмешивающихся жидкостей изучено с использованием диффузионного приближения Росселанда в уравнении энергии. Данная работа может быть полезна для ученых, исследователей, инженеров и промышленников, которые работают в областях, связанных с теплопередачей. Из представленного исследования сделаны следующие выводы.

1. Выяснено, что тепловые характеристики и поведение потока несмешивающихся жидкостей могут быть увеличены за счет уменьшения величины параметра микрополяриности. Число производства энтропии достигает минимального значения на центральной линии канала и максимального значения — на неподвижной стенке области, занимаемой ньютоновской вязкой жидкостью. Это открытие предполагает, что необратимость трения жидкости, возникающая на поверхности

канала, увеличивает производство энтропии в области ньютоновской жидкости.

2. Из проведенного исследования можно сделать вывод о том, что угловая и линейная скорости потока уменьшаются с увеличением числа Гартмана. Это происходит из-за наложения магнитного поля в режимах течения, создающего магнитогидродинамическую силу сопротивления, которая противодействует движению жидкости и замедляет его. Описанное явление указывает на то, что приложенное постоянное магнитное поле в направлении потока оказывает резистивное влияние на профиль скорости.

3. Получено, что с увеличением числа Гартмана производство энтропии уменьшается во всех областях канала, за исключением центральной линии и вблизи нее (границы раздела несмешивающихся жидкостей). Увеличение значения параметра магнитного поля понижает профиль числа Бежана вблизи неподвижной стенки канала.

4. Найдено, что увеличение параметра вязкой диссипации также понижает профиль числа Бежана, в то время как оно повышает профиль числа производства энтропии. Обнаружено, что из-за увеличения доступной энергии на центральной линии (границе раздела несмешивающихся жидкостей) производство энтропии там минимально.

5. Полученные и обсуждаемые здесь данные показывают, что тепловые характеристики несмешивающихся жидкостей уменьшаются с увеличением параметра излучения N_r . Это явление возникает из-за поглощения тепловой энергии из несмешивающихся жидкостей.

6. Также сделан вывод о том, что характеристики течения несмешивающихся микрополярированной и ньютоновской жидкостей являются параболическими и достигают своих более высоких значений в области ньютоновской вязкой жидкости.

7. Число Рейнольдса может быть использовано для контроля распределения потока, скорости микровращения, конвективной теплопередачи и производства энтропии в проточной среде.

8. Важный вывод, который вытекает из настоящего исследования, заключается в том, что увеличивающиеся значения параметра угла наклона магнитного поля уменьшают скорость потока, скорость микроротации и образование энтропии двух несмешивающихся микрополярированной и ньютоновской жидкостей в канале.

Исследование проведено для устойчивого, несжимаемого, излучающего, осесимметричного и полностью развитого течения несмешивающихся ньютоновской и микрополярированной жидкостей с постоянными тепловыми свойствами и свойствами

текучности, т.е. теплопроводность, вязкость и проницаемость принимаются в качестве постоянных величин. Отметим, что данное исследование может быть расширено на явления перистальтического переноса двух несмешивающихся микрополярной и ньютоновской жидкостей в пористом или непористом канале путем рассмотрения изменяющихся свойств потока, таких как переменная теплопроводность, вязкость и проницаемость.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа в части анализа полученных результатов выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (грант № 20–19–00670).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Blum E.L., Zaks M.V., Ivanov U.I., Mikhailov Y.A.* Heat exchange and mass exchange in magnetic field, Riga: Zinatne, 1967.
2. *Hartmann J., Lazarus F., Hg-Dynamics* Copenhagen: Levin & Munksgaard, 1937.
3. *Globe S.*, Laminar steady-state magnetohydrodynamic flow in an annular channel // *The Phys. Fluids*. 1959. V. 2. № 4. P. 404–407.
4. *Gold R.R.* Magnetohydrodynamic pipe flow. Part 1 // *J. Fluid Mech.* 1962. V. 13. № 4. P. 505–512.
5. *Tani I.* Steady flow of conducting fluids in channels under transverse magnetic fields, with consideration of hall effect // *J. Aerosp. Sci.* 1962. V. 29. № 3. P. 297–305.
6. *Soundalgekar V., Vighnesam N., Takhar H.* Hall and ion-slip effects in MHD Couette flow with heat transfer // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1979. V. 7. № 3. P. 178–182.
7. *Soundalgekar V., Uplekar A.* Hall effects in MHD Couette flow with heat transfer // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1986. V. 14. № 5. P. 579–583.
8. *Nikodijević D., Stamenković Z., Milenković D., Blagojević B., Nikodijević J.* Flow and heat transfer of two immiscible fluids in the presence of uniform inclined magnetic field // *Math. Prob. Eng.* 2011. V. 2011. Article № 132302. P. 1–18.
9. *Nikodijević D., Milenković D., Stamenković Z.* MHD Couette two-fluid flow and heat transfer in presence of uniform inclined magnetic field // *Heat Mass Transf.* 2011. V. 47. № 12. P. 1525–1535.
10. *Shah N.A., Alrabaiah H., Vieru D., Yook S.* Induced magnetic field and viscous dissipation on flows of two immiscible fluids in a rectangular channel // *Scientific Reports*. 2022. V. 12. № 1. P. 1–14.
11. *Srinivas S., Muthuraj R.* Effects of thermal radiation and space porosity on MHD mixed convection flow in a vertical channel using homotopy analysis method // *Comm. Nonlin. Sci. Num. Sim.* 2010. V. 15. № 8. P. 2098–2108.
12. *Chen C.K., Yang Y.T., Chang K.H.* The effect of thermal radiation on entropy generation due to micro-polar fluid flow along a wavy surface // *Entropy*. 2011. V. 13. № 9. P. 1595–1610.
13. *Magyari E., Pantokratoras A.* Note on the effect of thermal radiation in the linearized Rosseland approximation on the heat transfer characteristics of various boundary layer flows // *Int. Comm. Heat Mass Transf.* 2011. V. 38. № 5. P. 554–556.
14. *Prakash D., Muthamilselvan M.* Effect of radiation on transient MHD flow of micropolar fluid between porous vertical channel with boundary conditions of the third kind // *Ain Shams Eng. J.* 2014. V. 5. № 4. P. 1277–1286.
15. *Olajuwon B., Oahimire J., Ferdow M.* Effect of thermal radiation and hall current on heat and mass transfer of unsteady MHD flow of a viscoelastic micropolar fluid through a porous medium // *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* 2014. V. 17. № 4. P. 185–193.
16. *Jangili S., Adesanya S., Falade J., Gajjala N.* Entropy generation analysis for a radiative micropolar fluid flow through a vertical channel saturated with non-Darcian porous medium // *Int. J. Appl. Comp. Math.* 2017. V. 3. № 4. P. 3759–3782.
17. *Srinivas J., Murthy J.R., Bég O.A.* Entropy generation analysis of radiative heat transfer effects on channel flow of two immiscible couple stress fluids // *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* 2017. V. 39. № 6. P. 2191–2202.
18. *Bejan A.* Second law analysis in heat transfer // *Energy*. 1980. V. 5. № 8. P. 720–732.
19. *Bejan A.* Convection heat transfer // John Wiley and Sons, 2013.
20. *Jangili S., Murthy J.* Thermodynamic analysis for the MHD flow of two immiscible micropolar fluids between two parallel plates // *Front. Heat Mass Transf. (FHMT)*. 2015. V. 6. № 1. P. 1.
21. *Srinivas J., Murthy J.R., Chamkha A.J.* Analysis of entropy generation in an inclined channel flow containing two immiscible micropolar fluids using ham // *Int. J. Num Meth. Heat Fluid Flow*. 2016. V. 26. № 3. P. 1027–1049.
22. *Nezhad A., Shahri M.* Entropy generation case studies of two-immiscible fluids under the influence of a uniform magnetic field in an inclined channel // *J. Mech.* 2016. V. 32. № 6. P. 749–757.
23. *Kamışlı F., Öztop H.F.* Second law analysis of the 2D laminar flow of two-immiscible, incompressible viscous fluids in a channel // *Heat Mass Transf.* 2008. V. 44. № 6. P. 751–761.
24. *Desoukya A.El., Ismaila H.N.A., Abourabiab A.M., Hammada D., Ahmeda N.A.* Analysis of entropy generation of MHD micropolar fluid through a rectangular duct with effect of induced magnetic field and slip boundary conditions // *Int. J. Adv. App. Math. Mech.* 2020. V. 7. № 3. P. 31–42.

25. *Chen X., Jian Y.* Entropy generation minimization analysis of two immiscible fluids // *Int. J. Therm. Sci.* 2022. V. 171. Article № 107210. P. 1–10.
26. *Sun R., Hu W., Jiao B. and Qi C.* Heat transfer characteristics and entropy generation of electroosmotic flow in a rotating rectangular microchannel // *Int. J. Therm. Sci.* 2019. V. 140. P. 238–254.
27. *Yadav P.K. and Kumar A.* An inclined magnetic field effect on entropy production of non-miscible Newtonian and micropolar fluid in a rectangular conduit // *Int. Comm. Heat Mass Transf.* 2021. V. 124. Article № 105266. P. 1–13.
28. *Yadav P.K., Kumar A., El-Sapa S. and Chamkha A.J.* Impact of thermal radiation and oriented magnetic field on the flow of two immiscible fluids through porous media with different porosity // *Waves Rand Comp. Med.* 2022. V. 32. P. 1–33.
29. *Murthy J.R., Srinivas J.* Second law analysis for Poiseuille flow of immiscible micropolar fluids in a channel // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2013. V. 65. P. 254–264.
30. *Muthuraj R., Srinivas S.* Fully developed MHD flow of a micropolar and viscous fluids in a vertical porous space using ham // *Int. J. App. Math. Mech.* 2010. V. 6. № 11. P. 55–78.
31. *Srinivas J., Murthy J.R.* Second law analysis of the flow of two immiscible micropolar fluids between two porous beds // *J. Eng. Thermophys.* 2016. V. 25. № 1. P. 126–142.
32. *Kumawat C., Sharma B.K., Al-Mdallal Q.M. and Rahimi-Gorji M.* Entropy generation for MHD two phase blood flow through a curved permeable artery having variable viscosity with heat and mass transfer // *Int. Comm. Heat Mass Transf.* 2022. V. 133. Article № 105954. P. 1–23.
33. *Eringen A.C.* Simple microfluids // *Int. J. Eng. Sci.* 1964. V. 2. № 2. P. 205–217.
34. *Eringen A.C.* Theory of micropolar fluids // *J. Math. Mech.* 1966. V. 16. № 1. P. 1–18.
35. *Yadav P.K., Jaiswal S., Sharma B.* Mathematical model of micropolar fluid in two-phase immiscible fluid flow through porous channel // *App. Math. Mech.* 2018. V. 39. № 7. P. 993–1006.
36. *Yadav P.K., Jaiswal S.* Influence of an inclined magnetic field on the Poiseuille flow of immiscible micropolar–Newtonian fluids in a porous medium // *Canad. J. Phys.* 2018. V. 96. № 9. P. 1016–1028.
37. *Oahimire J., Olajuwon B.* Effect of hall current and thermal radiation on heat and mass transfer of a chemically reacting MHD flow of a micropolar fluid through a porous medium // *J. King Saud Univ.-Eng. Sci.* 2014. V. 26. № 2. P. 112–121.
38. *Srinivasacharya D., Bindu K.H.* Entropy generation in a micropolar fluid flow through an inclined channel // *Alex. Eng. J.* 2016. V. 55. № 2. P. 973–982.
39. *Jaiswal S., Yadav P.K.* A micropolar-Newtonian blood flow model through a porous layered artery in the presence of a magnetic field // *Phys. of Fluids.* 2019. V. 31. № 7. Article № 071901. P. 1–14.
40. *Deo S., Maurya D.K. and Filippov A.N.* Effect of magnetic field on hydrodynamic permeability of biporous membrane relative to micropolar liquid flow // *Colloid J.* 2021. V. 83. № 6. P. 662–675.
41. *Khan A., Khan I., Alkanhal T.A., Ali F., Khan D., Nisar K.S.* Entropy generation in MHD conjugate flow with wall shear stress over an infinite plate: exact analysis // *Entropy.* 2019. V. 21. № 4. Article № 359. P. 1–21.
42. *Gupta V. Jain A., Jha A.K.* Convective effects on MHD flow and heat transfer between vertical plates moving in opposite direction and partially filled with a porous medium // *J. App. Math. Phys.* 2016. V. 4. № 2. P. 341–358.
43. *Rashidi M., Kavyani N., Abelman S.* Investigation of entropy generation in MHD and slip flow over a rotating porous disk with variable properties // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2014. V. 70. P. 892–917.
44. *Umavathi J.C., Chamkha A.J., Mateen A., Al-Mudhaf A.* Unsteady two-fluid flow and heat transfer in a horizontal channel // *Heat Mass Transf.* 2005. V. 42. № 2. P. 81–90.
45. *Sparrow E.M.* Radiation Heat Transfer. Routledge, 2018.
46. *Eringen A.C.* Microcontinuum Field Theories: II. Fluent media, Springer Science Business Media. 2001. V. 2.
47. *Ahmadi G.* Self-similar solution of incompressible micropolar boundary layer flow over a semi-infinite plate // *Int. J. Eng. Sci.* 1976. V. 14. № 7. P. 639–646.
48. *Happel J., Brenner H.* Low Reynolds Number Hydrodynamics: with Special Applications to Particulate Media. Springer Science Business Media. 2012. V. 2.
49. *Afridi M.I., Qasim M., Hussanan A.* Second law analysis of dissipative flow over a riga plate with non-linear Rosseland thermal radiation and variable transport properties // *Entropy.* 2018. V. 20. № 8. Article № 615. P. 1–19.
50. *Ariman T., Cakmak A.S.* Some basic viscous flows in micropolar fluids // *Rheol. Acta.* 1968. V. 7. № 3. P. 236–242.
51. *Ariman T., Turk M., Sylvester N.* Applications of microcontinuum fluid mechanics // *Int. J. Eng. Sci.* 1974. V. 12. № 4. p. 273–293.
52. *Lukaszewicz G.* Micropolar Fluids: Theory and Applications. Springer Science Business Media, 1999.
53. *Jena S.K., Mathur M.* Similarity solutions for laminar free convection flow of a thermomicropolar fluid past a non-isothermal vertical flat plate // *Int. J. Eng. Sci.* 1981. V. 19. № 11. P. 1431–1439.
54. *Rees D.A.S., Bassom A.P.* The Blasius boundary-layer flow of a micropolar fluid // *Int. J. Eng. Sci.* 1996. V. 34. № 1. P. 113–124.
55. *Bhattacharyya K., Mukhopadhyay S., Layek G., Pop I.* Effects of thermal radiation on micropolar fluid flow and heat transfer over a porous shrinking sheet // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2012. V. 55. № 11. P. 2945–2952.

56. *Sandeep P., Deshpande M.* A note on the no-slip boundary condition // Nat. Aerosp. Lab. Rept. PD-CF-0304, Bangalore, India, 2003.
57. *Bejan A.* Advanced Engineering Thermodynamics. John Wiley and Sons, 2016.
58. *Paoletti S., Rispoli F., Sciubba E.* Calculation of exergetic losses in compact heat exchanger passages // In ASME AES. 1989. V. 10. P. 21–29.
59. *Dar A.A., Elangovan K.* Influence of an inclined magnetic field on heat and mass transfer of the peristaltic flow of a couple stress fluid in an inclined channel // World J. Eng. 2017. V. 14. № 1. P. 7–18.
60. *Bitla P., Iyengar T.* Pulsating flow of an incompressible micropolar fluid between permeable beds with an inclined uniform magnetic field // European J. Mech.-B/Fluids. 2014. V. 48. P. 174–182.
61. *Gorla R.S.R.* Second law analysis of mixed convection in a laminar, non-Newtonian fluid flow through a vertical channel // ISRN Appl. Math. 2011. V. 2011. Article № 287691. P. 1–13.
62. *Khanukaeva D.Yu., Filippov A.N.* Isothermal flows of micropolar liquids: formulation of problems and analytical solutions // Colloid J. 2018. V. 80. P. 14–36.
63. *Nowacki W.* Theory of Micropolar Elasticity. Wien: Springer-Verlag, 1970.

УДК 615.456.1

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ЛЕВОФЛОКСАЦИНОМ И ЦЕФТРИАКСОНОМ КАК ПОДХОД К РЕГУЛЯЦИИ ФАРМАКОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

© 2023 г. Л. Р. Якупова^{1, *}, Т. Ю. Копнова¹, А. А. Скуредина¹, И. М. Ле-Дейген¹,
П. Н. Шустров², А. М. Новоселов¹, Е. В. Кудряшова¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119296 Россия

²Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет),
ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2, Москва, 119991 Россия

*e-mail: Yakupova.Linara@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Исследовано комплексообразование гидроксипропил- β -циклодекстрина (ГПЦД) с антибактериальными препаратами: цефтриаксоном (ЦТ) и левофлоксацином (ЛВ), которые используются для лечения респираторных заболеваний, в том числе и в терапии бактериальной инфекции дыхательных путей. Методом ИК-спектроскопии Фурье и ЯМР спектроскопии показано, что комплекс ЛВ–ГПЦД образуется преимущественно за счет погружения ароматического фрагмента ЛВ внутрь полости ГПЦД; в то время как комплекс ЦТ–ГПЦД реализуется на поверхности ГПЦД. ЛВ, как более гидрофобная молекула, образует в 10 раз более прочные комплексы с ГПЦД, чем ЦТ: $K_{\text{дисЛВ-ГПЦД}} \sim 10^{-3}$ М и $K_{\text{дисЦТ-ГПЦД}} \sim 10^{-2}$ М при pH 7.4. Показано, что для однозаряженных форм препаратов комплексы стабильнее в 2 раза. С применением метода флуоресцентной спектроскопии исследованы термодинамические параметры взаимодействия лекарственных форм с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА). Отрицательные значения ΔH и ΔS реакции свидетельствуют об образовании как водородных связей, так и вандерваальсовых взаимодействий при комплексообразовании обоих лекарств с ЧСА. Установлено, что белок в ~4 раза прочнее связывается с ЛВ при 37°C, по сравнению с ЦТ. Полученные данные позволят усовершенствовать характеристики исследованных препаратов и вывести на новый уровень методы борьбы с тяжелыми формами респираторных заболеваний.

DOI: 10.31857/S0023291222600183, EDN: KFMYYJ

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время неизменно возрастает необходимость терапии тяжелых форм респираторных заболеваний, которые могут быть вызваны в том числе и осложнениями при протекании различных вирусных заболеваний, например, COVID-19. На сегодняшний день большинству пациентов, поступающих в стационар с диагнозом “пневмония тяжелого течения”, до определения этиологии заболевания назначается антибактериальная терапия в упреждающем режиме. Для ее проведения используется ряд антимикробных молекул (АМ): фторхинолоны (III и IV поколения), амоксициллин/клавулановая кислота, цефалоспорины III (цефотаксим, цефтриаксон), цефтаролинфосамил, меропенем [1, 2]. К сожалению, все применяемые в клинической практике препараты не лишены недостатков, таких как ограниченная растворимость,

низкая биодоступность и высокая вероятность возникновения побочных эффектов [3, 4]. Таким образом, увеличивается актуальность разработки новых лекарственных форм антибактериальных препаратов, которые позволят усовершенствовать эффективность терапии и улучшить фармакокинетические и фармакодинамические параметры лекарств за счет изменения их физико-химических свойств. Особый интерес представляют системы доставки на основе нековалентных комплексов производных β -циклодекстринов (ЦД) с антибактериальными препаратами.

Перспективными носителями для лекарственных молекул, прекрасно зарекомендовавшими себя в медицине, являются ЦД, которые представляют собой семейство циклических олигосахаридов, состоящих из остатков D-глюкопиранозы [5]. ЦД получили широкое распространение в фармацев-

тической промышленности, поскольку они способны увеличивать растворимость препаратов и снижать их токсичность путем формирования нековалентных комплексов включения по механизму “гость–хозяин”. Помимо этого, комплексообразование с ЦД способствует улучшению стабильности лекарственных молекул и позволяет создавать формуляции с заданными фармакокинетическими характеристиками [6, 7]. Важными преимуществами ЦД являются их доступность, небольшая стоимость и крайне низкая токсичность для живых организмов [8]. Среди представителей класса ЦД наибольшее применение в медицинской практике находит гидроксипропил-ЦД (ГПЦД), поскольку он обладает лучшей растворимостью среди производных ЦД [7].

Для изучения эффективности систем доставки АМ в данной работе были исследованы представители двух классов антибиотиков: цефтриаксон и левофлоксацин, которые активно используются для лечения различных видов инфекций.

Цефалоспорины – второй по величине класс β -лактамов антибиотиков, обладающих широким спектром активности против как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий [9]. Механизм действия цефалоспоринов основан на инактивации бактериальной транспептидазы, фермента, который отвечает за синтез клеточной стенки микроорганизма. Наиболее востребованным представителем данного класса антибиотиков является цефтриаксон (ЦТ), который представляет собой полусинтетический препарат третьего поколения. Преимуществом ЦТ является его способность проникать через гематоэнцефалический барьер, что значительно расширяет спектр его применения и выделяет на фоне других лекарственных молекул [9]. Несмотря на высокую эффективность ЦТ, его применение может быть ограничено ввиду низкой стабильности, что обусловлено склонностью амидной связи β -лактамового кольца к гидролизу. Это создает трудности при хранении и непосредственной подготовки к применению препарата. Более того, единственным способом введения ЦТ является парентеральное, что значительно усложняет терапию.

Еще одним важным классом антибактериальных препаратов являются фторхинолоны, которые повсеместно применяются в клинической практике, поскольку обладают широким спектром активности, который включает грамотрицательные и грамположительные аэробные и анаэробные бактерии [10]. Фторхинолоны отличаются высокой химической и биологической стабильностью и разнообразием способов введения. Их бактериальная активность реализуется за счет избирательного ингибирования ДНК-гиразы (топоизомеразы II типа) и топоизомеразы IV, что влечет за собой остановку процесса репликации ДНК микроорганиз-

мов и, как следствие, их деления, при этом ДНК клеток млекопитающих не затрагивается ввиду высокой специфичности фторхинолонов к бактериальным ферментам [3]. Левофлоксацин (ЛВ) является препаратом III поколения фторхинолонов и характеризуется большей антибактериальной активностью в сравнении с представителями фторхинолонов более ранних поколений. Несмотря на все преимущества фторхинолонов, продолжительный курс лечения и высокие дозировки препарата могут быть причиной возникновения побочных эффектов [11].

Таким образом, актуальной задачей является минимизация побочных эффектов и увеличение стабильности, биодоступности АМ путем создания высокоэффективных систем доставки.

Для успешного применения комплексов АМ-ЦД в медицинской практике необходимо изучить параметры их взаимодействия с человеческим сывороточным альбумином (ЧСА), поскольку ЧСА является преобладающим белком в плазме крови человека [12]. Его основной функцией является транспорт различных молекул, например, гормонов, жирных кислот и лекарственных молекул [13, 14]. Связывание с белками является одной из важнейших физико-химических характеристик препаратов, поскольку именно белки отвечают за доставку биологически активных молекул к очагу инфекции [15].

В данной работе получены и исследованы комплексы ЦД с препаратами разных классов ЛВ и ЦТ, изучено влияние комплексообразования с ЦД на эффективность и термодинамические параметры связывания АМ с ЧСА. Полученные результаты важны для оценки возможностей влияния систем доставки на фармакокинетические и фармакодинамические свойства лекарственных молекул и, как следствие, улучшения эффективности терапии тяжелых дыхательных инфекций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

2-Гидроксипропил- β -циклодекстрин, левофлоксацин, цефтриаксона натриевая соль, человеческий сывороточный альбумин – Sigma-Aldrich (США), таблетки для приготовления натрия-фосфатного солевого буферного раствора – ЭкоСервис (Россия), соляная кислота – Реахим (Россия).

Методы

Получение комплексов лекарственных препаратов – гидроксипропил- β -циклодекстрин: к раствору антибактериального препарата (АМ) с концентрацией 2 и 10 мМ для ЛВ и ЦТ соответственно в натрия фосфатном буфере (рН 7.4) или солянокислом буфере (рН 2.0) добавляли раствор ГПЦД в коли-

честве, необходимом для получения комплексов с мольным соотношением АМ : ГПЦД от 1 : 0.25 до 1 : 5. Комплексы инкубировали в течение часа при температуре 37°C.

Получение комплексов человеческого сывороточного альбумина с лекарственной формой: к раствору ЧСА в фосфатном буфере (рН 7.4) добавляли требуемое количество раствора АМ или комплекса АМ–ГПЦД с тем же рН и доводили объем раствора буфером до 1 мл. Концентрация ЧСА поддерживалась постоянной во всех образцах и была равна 0.02 мМ, мольный избыток АМ и АМ–ГПЦД варьировался в интервале от 0.3 до 7. Комплексы инкубировали при перемешивании в течение 1 ч в температурном диапазоне от 25°C до 37°C.

УФ-спектры регистрировали на приборе Amer-Sharm Biosciences UltraSpec 2100 pro (США) трижды в диапазоне 200–400 нм в кварцевой кювете Hell-ma 100-QS с оптическим путем 10 мм. Растворы лекарственных препаратов готовили в натрий-фосфатном водном солевом буфере, концентрации веществ составляли $\sim 10^{-6}$ – 10^{-5} М, исследования проводили при 25°C.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре Фурье Tensor 27 Bruker (Германия), оснащенном МСТ-детектором, охлаждаемым жидким азотом, с термостатом Huber (США). Образец объемом 40 мкл помещали на кристалл однократного отражения (ZnSe) термостатируемой ячейки (НПВО, BioATR-II, Bruker, Германия). Измерения проводили при постоянной скорости продувки сухим воздухом (Jup-Air, Германия). ИК-спектры фона и образцов регистрировали трижды в интервале от 3000 до 950 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} , далее производили 70-кратное сканирование и усреднение в программе Opus 7.0. При исследовании комплексов АМ–ГПЦД в качестве фона регистрировали ИК-спектр ГПЦД в заданной концентрации. Растворы АМ и АМ–ГПЦД готовили в натрий-фосфатном или солянокислом буферном растворе для рН 7.4 и 2.0 соответственно, спектры регистрировали при 25°C.

Расчет констант по Уравнению Скэтчарда: для определения K_{dis} применялось уравнение линеаризации в координатах Скэтчарда:

$$\frac{[\text{ЦД}]_{\text{связанный}}}{[\text{ЦД}]_{\text{свободный}}} = \frac{n}{K_{\text{dis}}} - \frac{[\text{ЦД}]_{\text{связанный}}}{K_{\text{dis}}},$$

где параметр n указывает на количество независимых сайтов связывания. Значение K_{dis} рассчитывалось при построении графика в координатах $[\text{ЦД}]_{\text{связанный}}/[\text{ЦД}]_{\text{свободный}}$ от $[\text{ЦД}]_{\text{связанный}}$.

Спектры ЯМР¹H и NOESY регистрировали в D₂O (Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (D, 99.9%)) на приборе Bruker Avance 400 (рабочая частота 400 МГц) с 5 мм QNP-датчиком при 299 К. В ка-

честве внутреннего стандарта в спектрах использовали сигнал тяжелой воды (δH 4.75 м.д.). Спектры NOESY регистрировали с использованием стандартной последовательности импульсов поesyph и временем смешения (спин-лока) 600 мс.

Спектры эмиссии флуоресценции регистрировали на флуоресцентном спектрометре Varian Cary Eclipse (Agilent Technologies, США) при длине волны возбуждения 289 нм в интервале от 290 нм до 550 нм.

Определение констант Штерна–Фольмера: тушение флуоресценции белка малыми молекулами описано с помощью уравнения Штерна–Фольмера (1), которое учитывает вклад как статического, так и динамического тушения:

$$F_0/F = 1 + K_{\text{SV}}[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (1)$$

где F_0 и F – интенсивности флуоресценции в отсутствии и в присутствии лекарственной формы (тушителя), K_{SV} – константа Штерна–Фольмера, $[Q]$ – молярная концентрация тушителя, k_q и τ_0 – бимолекулярные константы скорости тушения и время жизни флуоресценции белка в отсутствие тушителя.

Определение термодинамических параметров системы альбумин-лекарственная форма: константа связывания ЧСА с лекарственной формой (K_a) и число сайтов связывания (n) были определены с помощью уравнения (2) при температуре 298, 302, 306 и 310 К.

$$\lg \frac{F_0 - F}{F} = \lg K_a + n \lg [Q] \quad (2)$$

Термодинамические параметры, такие как изменение свободной энергии Гиббса (ΔG), изменение энтальпии (ΔH), изменение энтропии (ΔS), реакции были определены с помощью уравнения Вант–Гоффа:

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\ln K_a = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

где R – универсальная газовая постоянная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На процесс комплексообразования АМ с ЦД существенно влияет ионное состояние молекулы лекарства. Так, взаимодействие однозарядных молекул с ЦД протекает успешнее, чем многозарядных, в частности цвиттер-ионов [16]. ЦТ и ЛВ содержат в своих структурах несколько ионогенных функциональных групп [15, 17], которые чувствительны к рН раствора (рис. 1), что может обуславливать различные механизмы взаимодействия с ЦД в зависимости от условий среды.

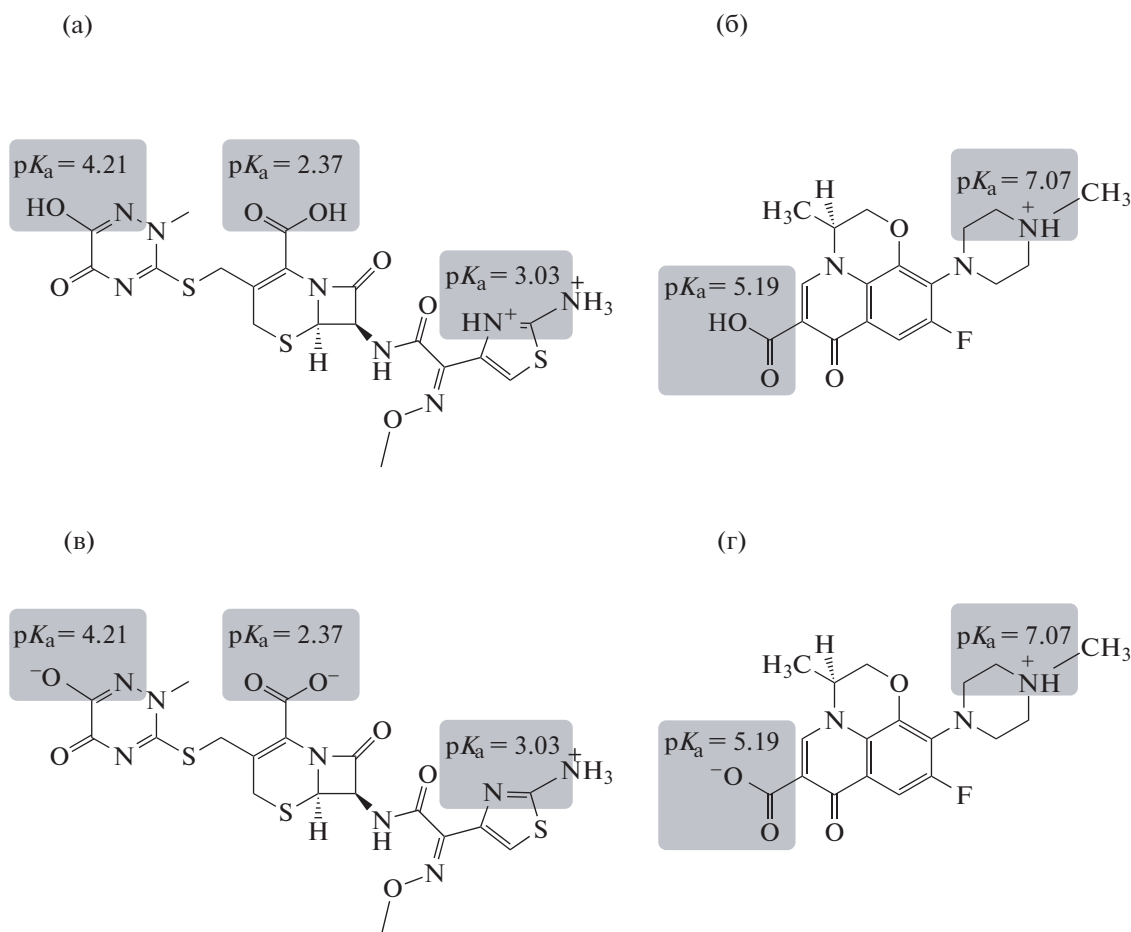


Рис. 1. Структурные формулы цефтриаксона (а) (рН 2.0), (в) (рН 7.4) и левофлоксацина (б) (рН 2.0), (г) (рН 7.4) со значениями pK_a функциональных групп [15, 17].

При физиологическом значении рН крови человека (7.4) левофлоксацин существует в виде цвиттер-иона, а цефтриаксон имеет в своей структуре один положительный и два отрицательных заряда, данные ионные формы характеризуются большей полярностью по сравнению с незаряженными молекулами. При рН 2.0, моделирующем кислую среду желудочного сока, АМ переходят в протонированные формы, причем ЛВ находится преимущественно в виде однозарядного катиона, а ЦТ — в виде двухзарядного, в котором положительные заряды находятся на атоме азота пятичленного кольца и аминогруппе (рис. 1)

Также стоит отметить, что по сравнению с ЛВ молекула ЦТ имеет более гидрофильную природу, поскольку содержит в своей структуре большее число электроотрицательных атомов, которые обуславливают полярность связей и всей молекулы в целом. Напротив, архитектура ЛВ представлена по большей части системой конденсированных колец, которые не вносят вклад в полярность молекулы, что делает ее достаточно гидрофобной.

УФ-спектроскопия

Эффективность взаимодействия лекарственных молекул с ГПЦД в данной работе была исследована несколькими методами. Стандартным классическим методом исследования подобных систем является УФ-спектроскопия [18], так как метод характеризуется простотой проведения эксперимента, разнообразием возможных объектов исследования и минимальными расходами реагентов. Растворы индивидуальных веществ ЛВ и ЦТ имеют спектры поглощения в УФ-области, поскольку содержат в своей структуре хромофорные группы: карбонильные атомы и ароматические системы. Максимум полосы поглощения для ЛВ находится при длине волны 287 нм, обусловленный $\pi-\pi^*$ переходами ароматического остова фторхинолона, УФ-спектр ЦТ характеризуется двумя максимумами интенсивности при 238 и 282 нм (рис. 2). Данные полосы являются аналитически значимыми для количественного анализа содержания вещества в образце, но не дают детальную информацию о структуре изучаемых соединений.

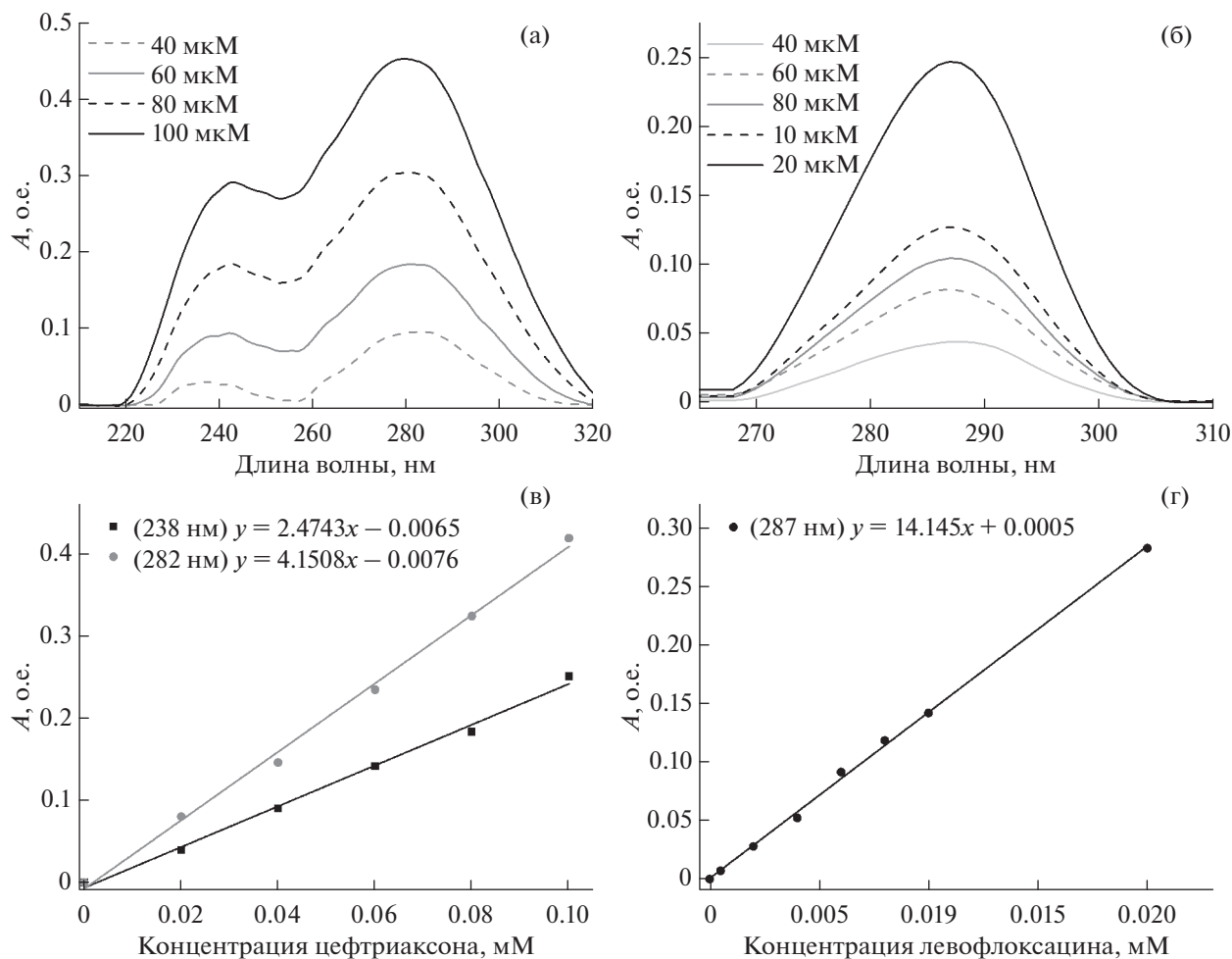


Рис. 2. (а) УФ-спектры цефтриаксона в концентрации 40–100 мкМ. (б) УФ-спектры левофлоксацина в концентрации 4–20 мкМ. (в) Калибровочные зависимости цефтриаксона, полученные при длинах волн 238 и 282 нм. (г) Калибровочная зависимость левофлоксацина, полученная при длине волны 287 нм ($T = 25^\circ\text{C}$, pH 7.4, натрий-фосфатный буфер).

Комплексообразование лекарственных препаратов с ГПЦД приводит к увеличению интенсивности максимумов полос поглощения в спектрах АМ в среднем на 10–15%, что указывает на наличие взаимодействий между ГПЦД и исследуемыми молекулами. Аналогичные изменения в УФ-спектрах отмечены в литературе и другими авторами при исследовании комплексов ЦД-лекарство [18, 19]. Однако предположить молекулярный механизм комплексообразования и структуры комплексов на основании результатов УФ-спектроскопии не представляется возможным.

ИК-спектроскопия

Одним из наиболее информативных методов изучения структуры веществ в растворе является ИК-спектроскопия Фурье, которая позволяет следить за изменением микроокружения отдельных функциональных групп исследуемой молекулы, и

как следствие, дает возможность оценить участие данных фрагментов молекулы во взаимодействии с лигандами.

В ИК-спектре ЦТ наблюдается ряд характеристических полос поглощения, наиболее интенсивными из которых являются: 1768 см^{-1} (соответствующая валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ β -лактамного кольца), 1420 см^{-1} (соответствующая деформационным колебаниям $-\text{CH}_3$ фрагмента метокси группы), 1042 см^{-1} (соответствующая валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ связей метокси группы) и 1588 см^{-1} (соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ метилоксимной группы) (рис. 3а) [4]. В интенсивность полосы 1588 см^{-1} вносит вклад колебания связи $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы и связи $\text{C}=\text{N}$ метилоксимной группы, однако, вклад последней является существенно более значительным согласно литературным данным [20].

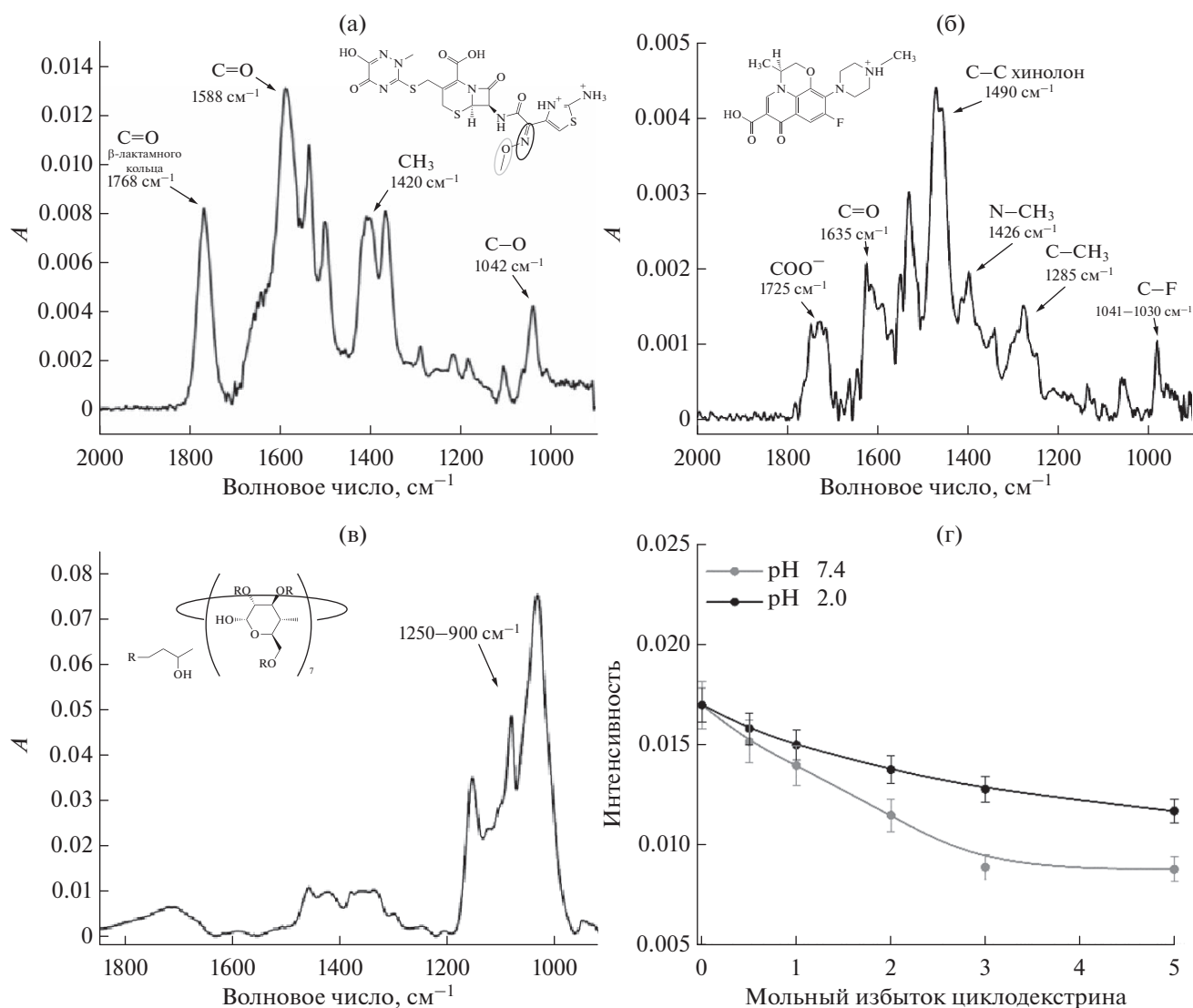


Рис. 3. (а) ИК-спектр цефтриаксона, $c = 10$ мМ (рН 7.4). (б) ИК-спектр левофлоксацина, $c = 3$ мМ (рН 7.4). (в) ИК-спектр гидроксипропил- β -циклодекстрина, $c = 34$ мМ (рН 7.4). (г) Изотермы сорбции цефтриаксона с гидроксипропил- β -циклодекстрином при рН 2.0 и 7.4 (1588 см^{-1}) ($T = 25^\circ\text{C}$, натрий-фосфатный или солянокислый буфер).

В структуре ЛВ также можно выделить ряд функциональных фрагментов, способных поглощать в ИК-области: ароматическая структура хинолона (1490 см^{-1}), гетероцикл (1426 см^{-1}), карбоксильная (1725 см^{-1}) и карбонильная группы (1635 см^{-1}) (рис. 3б) [19, 21].

В ИК-спектре ГПЦД наиболее аналитически значимыми являются полосы поглощения, которые характеризуются длиной волны $1250\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Таким образом, методом ИК-спектроскопии могут быть исследованы системы лекарственных молекул с ГПЦД, поскольку не происходит значительного перекрытия релевантных полос в ИК-спектрах индивидуальных веществ (рис. 3в).

Поскольку при изучении свойств лекарственной молекулы требуется детальное рассмотрение

ее свойств в условиях внутренних тканей и органов человеческого организма, для проведения экспериментов были выбраны два значения рН 2.0 и 7.4, которые моделируют физиологические условия в желудке и кровотоке соответственно. Для оценки изменений интенсивности основных полос в ИК-спектрах АМ при взаимодействии с ГПЦД, в эксперименте предварительно регистрировали фоновый раствор ГПЦД с концентрацией, равной концентрации ГПЦД в образце. Установлено, что как в кислых, так и в слабощелочных средах (рН 2.0 и рН 7.4) взаимодействие лекарственных молекул с ГПЦД приводит к уменьшению интенсивности основных полос поглощения в ИК-спектрах препаратов. В случае ЛВ, данное изменение имеет более выраженный характер и относится к

области 1550–1440 см⁻¹, что отвечает колебаниям ароматического фрагмента хинолона. Такой эффект указывает на вовлечение ароматического остова ЛВ во взаимодействие с ГПЦД, по-видимому, за счет погружения данного фрагмента внутрь полости ГПЦД, что характерно для других комплексов фторхинолонов с ЦД [22, 23].

В случае комплекса ЦТ–ГПЦД наиболее существенные изменения в ИК-спектре ЦТ наблюдаются для полосы поглощения 1588 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связей С=N метилоксимной группы и С=О (СООН).

Динамика изменений основных максимумов для двух препаратов (изотермы сорбции) говорит о том, что более успешно взаимодействие с ГПЦД протекает в случае с ЛВ (рис. 3г).

Для количественной характеристики процесса комплексообразования были рассчитаны K_{dis} комплексов при линеаризации полученных кривых в координатах Скэтчарда (табл. 1). Важно отметить, что значения K_{dis} комплексов лежат в диапазоне 10⁻²–10⁻³ М, которые характерны для аналогичных систем [24–26]. Важно отметить, что в координатах Скэтчарда график пересекает ось абсцисс в единице, что указывает на существование одного сайта связывания АМ–ЦД, т.е. комплекс преимущественно образуется в мольном соотношении 1 : 1.

Величины K_{dis} для систем ЦТ с ГПЦД отражают относительно невысокую стабильность комплексов, что характерно и для других препаратов цефалоспоринового ряда, для которых было изучено взаимодействие с производными ЦД [4, 27]. Возможно, такой эффект связан с высокой растворимостью цефалоспориновых антибиотиков.

При исследовании влияния структуры АМ на эффективность связывания с ГПЦД важно отметить, что в случае ЛВ образуются более прочные комплексы. Такой результат, по-видимому, связан с тем, что ЦД образуют комплексы преимущественно за счет включения “гостя” в свою гидрофобную полость со стороны карбоксильной группы, при этом гетероцикл находится снаружи ЦД [23]. В отличие от ЦТ фторхинолон ЛВ содержит гидрофобный ароматический фрагмент в своей структуре (рис. 1) и обладает меньшей растворимостью, что является более предпочтительным для формирования комплекса типа “гость–хозяин” с ГПЦД.

При сравнении K_{dis} комплексов ЛВ–ГПЦД (табл. 1) при двух значениях рН наблюдается тенденция уменьшения их стабильности при увеличении числа заряженных групп на лекарственной молекуле [16]. Так, при рН 2.0 (катионная форма ЛВ) величина K_{dis} в два раза ниже, чем при рН 7.4 (цвиттер-ионная форма ЛВ). Аналогичная тенденция установлена и для ионных форм ЦТ. При

Таблица 1. Значения K_{dis} (М) комплексов лекарственных препаратов с ГПЦД в разных средах, 37°С

рН	ЛВ + ГПЦД	ЦТ + ГПЦД
2.0	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
7.4	$(2.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(3.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$

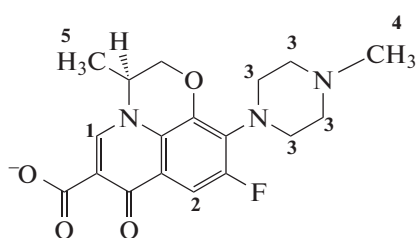
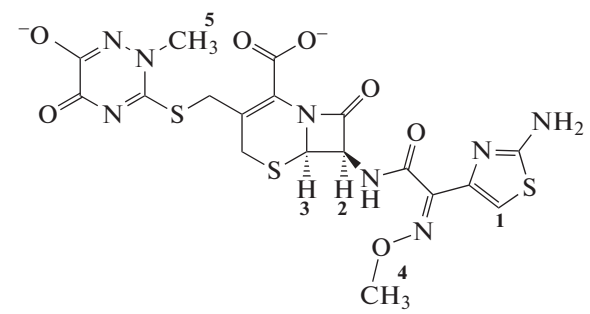
этом разница констант диссоциации комплексов ЦТ–ГПЦД в разных рН менее выражена, чем в случае комплексов ЛВ–ГПЦД, что может быть связано с иным механизмом взаимодействия и менее эффективным комплексообразованием для более растворимой молекулы ЦТ.

Таким образом, успешность процесса комплексообразования АМ с ГПЦД сильно зависит от структуры АМ и условий среды. Для однозаряженных форм наблюдается более низкое значение K_{dis} .

Механизм комплексообразования АМ с ГПЦД

В случае комплекса ЛВ–ГПЦД методом ИК-спектроскопии было показано, что основным центром связывания ЛВ является ароматический фрагмент лекарственной молекулы. По-видимому, комплекс образуется за счет погружения гидрофобного фрагмента ЛВ внутрь полости ГПЦД, что характерно для других фторхинолонов [19, 22]. Результаты спектроскопии ¹Н ЯМР также подтверждают предложенный механизм взаимодействия ЛВ с ГПЦД (табл. 2). Показано, что комплексообразование ЛВ с ГПЦД приводит к изменениям положений пиков в исходном ¹Н ЯМР спектре ЛВ: сигнал, соответствующий протону в 8 положении ароматического кольца (№ 2 в табл. 2), смещается в область слабых полей на 0.12 м.д. Это может свидетельствовать о взаимодействии данной области молекулы с электронакцепторными группами ГПЦД, которыми можно считать метиленовые группы внутренней полости ЦД. Также наблюдаются изменения для сигналов гетероцикла ЛВ: сигнал протонов N-метиленовой группы смещается в область сильных полей на 0.9 м.д., а также наблюдается уширение сигнала в области 3.2–3.5 м.д., отвечающего протонам метиленовых групп пиперазинового фрагмента. Такие изменения свидетельствуют о взаимодействии данного фрагмента молекулы ЛВ с электрондонорными группами (гидроксильными группами) ГПЦД. Таким образом, можно говорить о комплексообразовании комплекса ЛВ–ГПЦД посредством погружения ароматического остова ЛВ в гидрофобную полость ЦД, и его стабилизации за счет взаимодействия пиперазинового фрагмента АМ с внешней полостью ЦД, по-видимому, за счет образования водородных связей, что согласуется с данными молекулярного моделирования аналогичных взаимодействий [28].

Таблица 2. Химические сдвиги протонов в ^1H ЯМР спектрах АМ, ЦД и комплексов АМ–ЦД, м.д. D_2O , 400 МГц

					
№ протона	химический сдвиг, м.д., (мультиплетность)		№ протона	химический сдвиг, м.д., (мультиплетность)	
	ЛВ	ЛВ в комплексе ЛВ–ГПЦД		ЦТ	ЦТ в комплексе ЦТ–ГПЦД
1	8.32 (с)	8.32 (с)	1	7.00 (с)	7.00 (с)
2	7.30 (д)	7.42 (д)	2	5.77 (д)	5.78 (д)
3	3.48 (д)	3.48 (д)	3	5.18 (д)	5.21 (д)
4	2.91 (с)	2.82 (с)	4	3.97 (с)	3.97 (с)
5	1.41 (д)	1.41 (д)	5	3.61 (с)	3.62 (с)

(с) – синглет, (д) – дублет.

Для комплекса ЦТ–ГПЦД важно отметить, что в ИК-спектре активной молекулы обнаруживается не только изменение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{N}$ метилоксимной группы и $\text{C}=\text{O}$ (COOH) 1588 см^{-1} , но и явные изменения ее формы (рис. 4). Дополнительные спектральные исследования этих изменений могут раскрыть неизвестные ранее детали взаимодействия ЦТ с ГПЦД.

При деконволюции данной полосы в ИК-спектре ЦТ (рис. 4а) обнаружены две мажорные (1650 и 1585 см^{-1}) и две минорные (1534 и 1500 см^{-1}) компоненты. Для комплекса ЦТ–ГПЦД наблюдается перераспределение интегральных долей основных компонент (рис. 4б): увеличение доли компоненты 1650 см^{-1} за счет уменьшения доли компоненты 1585 см^{-1} . При этом перераспределение долей происходит резко (рис. 4в), уже при малом избытке ГПЦД равном 0.25 , что указывает на значительное изменение микроокружения $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$ (COOH) групп в присутствии ГПЦД в процессе комплексообразования.

Анализ данных позволяет предположить, что изменение микроокружения $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$ (COOH) групп связано с образованием водородных связей с ГПЦД. Для подтверждения этой гипотезы был проведен независимый эксперимент по определению влияния кислотности среды на форму полосы поглощения 1588 см^{-1} (рис. 5). Обнаружено, что при $\text{pH } 2.0$ плечо при 1650 см^{-1} проявляется значительно ярче, чем при $\text{pH } 7.4$. Таким обра-

зом, компонента 1650 см^{-1} соответствует протонированному состоянию ЦТ. Мы предполагаем, что образование комплекса ЦТ–ГПЦД, по-видимому, происходит за счет образования водородных связей между $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$ (COOH) группами ЦТ и гидроксильными группами ГПЦД.

Данные спектроскопии ^1H ЯМР для комплекса ЦТ–ГПЦД не позволяют сделать достоверное заключение о механизме взаимодействия, поскольку в спектрах ^1H происходит перекрывание основных сигналов ЦТ и ГПЦД, что препятствует возможности зафиксировать какие-либо изменения (табл. 2). Поэтому для данного комплекса был получен двумерный спектр (рис. 6).

В спектре ЯМР ^1H NOESY протоны Н1 ЦД (5.23 и 5.06 м.д.) имеют кросс-пики с протонами метильной группы триазин-диона (3.62 м.д.) и метиленовыми группами ЦТ. Также протоны метильной группы заместителя в ЦД (1.141 м.д.) имеют кросс-пики с протонами оксимного метила ЦТ (3.97 м.д.). По данным ЯМР спектроскопии, ЦТ взаимодействует с протонами Н1 и $-\text{CH}_3$ заместителя ЦД. По-видимому, ЦТ не погружается в полость ЦД, а располагается вблизи тора ЦД, что подтверждает данные ИК-спектроскопии.

Для терапии тяжелых форм пневмонии, вызванной перенесенным заболеванием вируса COVID-19, используется внутривенное введение ЦТ и ЛВ. По этой причине актуальной задачей является не только изучение взаимодействия АМ–ЦД,

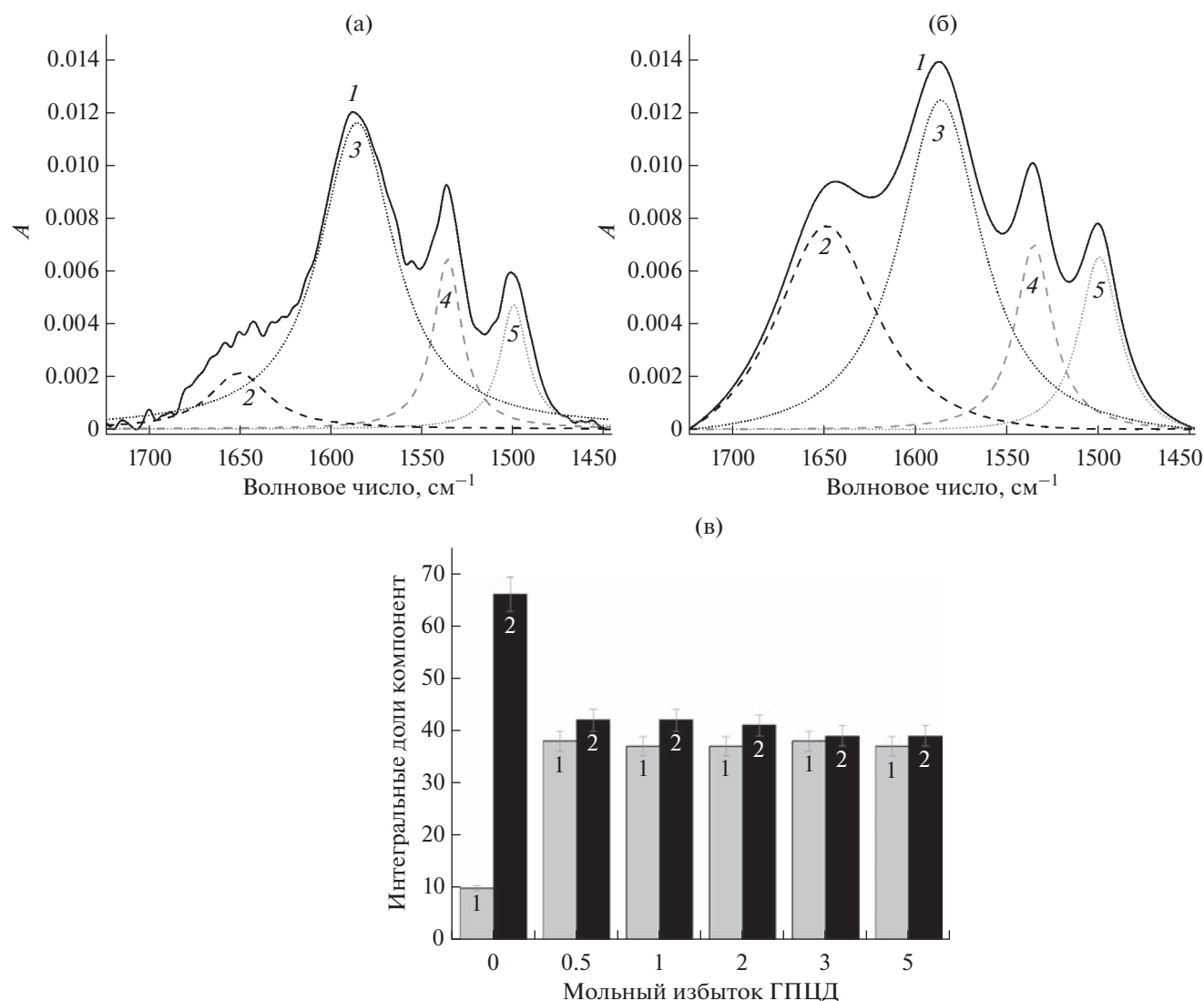


Рис. 4. Деконволюция полосы поглощения 1588 см^{-1} в ИК-спектре цефтриаксона (а) и комплекса цефтриаксон-ГПЦД (б) (мольное соотношение 1 : 0.25), $c = 34\text{ мМ}$, $\text{pH } 7.4$. Исходный спектр цефтриаксона до деконволюции (1), мажорные компоненты 1650 (2) и 1585 см^{-1} (3), минорные компоненты 1534 (4) и 1500 см^{-1} (5). (в) Зависимость интегральных долей мажорных компонент 1650 (1) и 1585 см^{-1} (2) в зависимости от мольного избытка ГПЦД в комплексе ЦТ-ГПЦД ($T = 25^\circ\text{C}$, натрий-фосфатный буфер).

но и исследование влияния ЦД на связывание АМ с белками плазмы крови, в частности ЧСА. Поскольку ЧСА функционирует при физиологическом значении pH , необходимо исследовать взаимодействие альбумин — лекарственная форма в нейтральных условиях.

Исследование влияния комплексообразования препаратов с ЦД на эффективность их взаимодействия с ЧСА

Изучение взаимодействия комплексов АМ-ЦД с ЧСА осуществлялось методом флуоресцентной спектроскопии, которая широко используется для исследования биологических систем, поскольку характеризуется высокой чувствительностью и поз-

воляет анализировать несколько веществ в одной системе [29].

Основной вклад в флуоресценцию ЧСА вносят остатки аминокислот: триптофана (Trp), тирозина (Tyr) и фенилаланина (Phe). При этом остаток Trp вносит наибольший вклад в эмиссию флуоресценции белка [30]. При длине волны возбуждения 280 нм максимум спектра эмиссии ЧСА наблюдается при 345 нм . Данная полоса является чувствительной к взаимодействию белка с лекарственными препаратами [15].

В аналогичных условиях в спектре эмиссии ЛВ присутствует пик с максимумом 456 нм , что свидетельствует о том, что при $\text{pH } 7.4$ ЛВ находится в цвиттер-ионной форме [31]. Вторая исследуемая

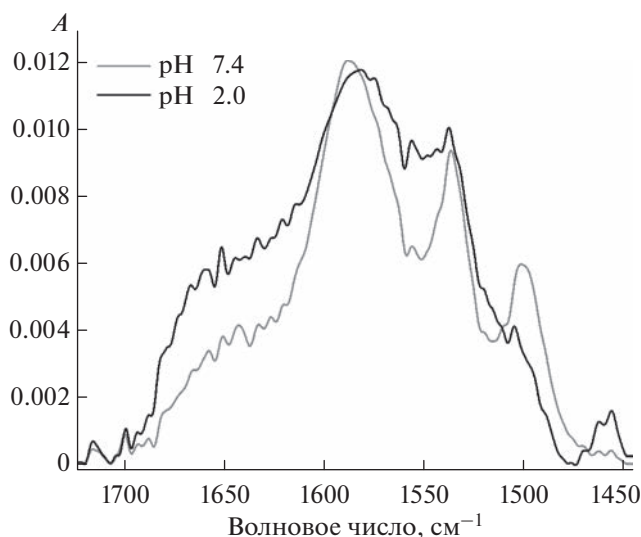


Рис. 5. ИК-спектры цефтриаксона при pH 7.4 и 2.0 ($c = 7.5$ мМ) ($T = 25^\circ\text{C}$, натрий-фосфатный или солянокислый буфер).

лекарственная молекула ЦТ не имеет флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}}$ 280 нм. Таким образом, спектры эмиссии препаратов не перекрываются со спектром эмиссии ЧСА, что позволяет беспрепятственно следить за состоянием альбумина.

Взаимодействие лекарственных молекул с белком может способствовать усилению или ослаблению (тушению) интенсивности излучения альбумина. Снижение интенсивности, как правило, обусловлено статическим и/или динамическим тушением, молекулярными перегруппировками, процессами переноса энергии и т.д. [32].

Установлено, что постепенное увеличение концентрации ЛВ и ЦТ в присутствии ЧСА приводит к уменьшению флуоресценции белка, что свидетельствует об изменении микроокружения Trp214 и комплексообразовании между АМ и альбумином. Аналогичные тенденции наблюдаются и для трехкомпонентных систем АМ–ГПЦД–белок. Стоит отметить, что при взаимодействии ЧСА с ЛВ и комплекса с ЛВ–ГПЦД положение максимума эмиссии белка смещается в длинноволновую область на ~ 10 нм. Это может свидетельствовать о том, что остаток Trp214 оказывается в менее гидрофобном окружении [33, 34]. Таким образом, при взаимодействии ЧСА с ЛВ и его комплексом с ГПЦД происходят изменения в структуре белка. Поскольку в случае ЦТ и ЦТ–ГПЦД не происходит аналогичных изменений в спектре белка, можно предположить, что более гидрофобная молекула ЛВ взаимодействует с ЧСА сильнее, чем ЦТ.

Тушение флуоресценции белка малыми молекулами может иметь статическую и/или динамическую природу. Как статическое, так и динамическое тушение могут быть описаны с помощью урав-

нения Штерна–Фольмера (1), однако только в случае статического тушения оно может быть преобразовано в уравнение (2). Для выяснения механизма тушения флуоресценции (и расчета термодинамических параметров систем) данные тушения эмиссии флуоресценции ЧСА, полученные при разных температурах, были проанализированы в координатах Штерна–Фольмера (рис. 7).

Важно отметить, что для всех типов рассматриваемых лекарственных форм (АМ и АМ–ГПЦД) наблюдается положительное отклонение от линейной зависимости при высоких концентрациях АМ. Такой эффект свидетельствует о том, что тушение флуоресценции вызвано несколькими механизмами при высоких молярных избытках препаратов относительно альбумина (рис. 7б) [35, 36]. Для выяснения наиболее вероятного механизма, который вызывает тушение флуоресценции белка, анализировался начальный участок зависимости, из которого были рассчитаны значения K_{SV} при различных температурах (табл. 3). Температурный диапазон был подобран таким образом, чтобы в нем не происходило структурной дегградации молекул ЧСА [37].

Уменьшение значений K_{SV} при увеличении температуры дает основания полагать, что механизм тушения флуоресценции при низких концентрациях лекарства носит статический характер. Еще одним доказательством преобладающего вклада статического тушения может служить значение константы скорости тушения k_q (табл. 3), рассчитанной из значений K_{SV} и $\tau_0 = 5.71 \times 10^{-9}$ с, которая является постоянной величиной [38] для каждой температуры. Наблюдаемое значение k_q значительно превышает бимолекулярную константу скорости тушения $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, что говорит о преобладающем вкладе статического тушения [33, 37].

Изучение влияния комплексообразования препаратов с ЦД на термодинамические параметры взаимодействия лекарств с ЧСА

Поскольку при низких концентрациях АМ тушение флуоресценции имеет статическую природу, уравнение (1) может быть преобразовано в уравнение (2), с помощью которого были определены константы связывания (K_a) и стехиометрические коэффициенты (n). Для всех систем АМ–ЧСА было показано уменьшение K_a и n с увеличением температуры (табл. 4). Для более детального понимания влияния комплексообразования антибактериальных препаратов с ГПЦД на взаимодействие с ЧСА были рассчитаны термодинамические параметры данной реакции.

Основными силами, участвующими в процессе комплексообразования, могут быть образование водородных связей, электростатические, гидро-

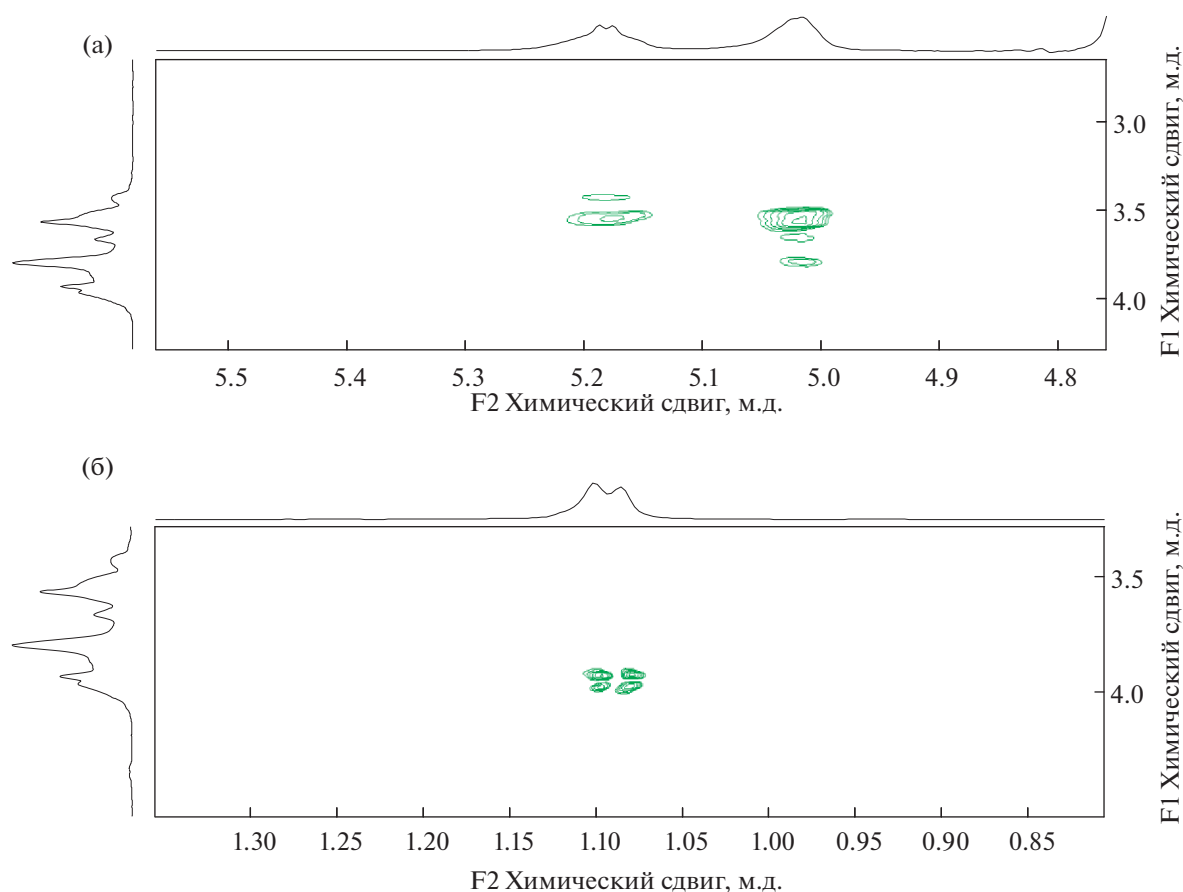


Рис. 6. Фрагменты спектра ЯМР ^1H NOESY комплекса ЦТ-ЦД, D_2O , 400 МГц.

фобные и вандерваальсовы взаимодействия [38, 39]. Данные взаимодействия вносят положительный или отрицательный вклад в ΔH и ΔS в соответствии с таблицей 5 [39].

Считая, что в температурном диапазоне от 298 К до 310 К зависимость ΔH и ΔS от температуры пренебрежимо мала, с помощью уравнений (3)–(5) были рассчитаны ΔH , ΔS и ΔG реакции комплексообразования (табл. 4). Было показано, что комплексообразование АМ с ЧСА протекает самопроизвольно в исследуемом температурном интервале. Отрицательные значения ΔH и ΔS позволяют предположить, что комплексообразование протекает преимущественно за счет сил Ван-дер-Ваальса и образования водородных связей. Стоит отметить, что ΔH и ΔS для комплекса ЦТ + ЧСА значительно меньше (в ~ 3.2 и ~ 7.2 раз соответственно), чем для ЛВ + ЧСА, что, по всей видимости, свидетельствует о различном механизме взаимодействия альбумина с этими лекарствами. Связывание лекарственных молекул с ЧСА происходит в основном в субдоменах IА (сайт I) и IIIА (сайт II) [14]. При этом гидрофобная полость в сайте II меньше, чем в сайте I [40]. В литературе показано, что в отличие от ЛВ, который одинаково прочно связывается в

субдомене IА и IIIА [41], ЦТ, будучи довольно крупной молекулой, связывается в сайте II значительно менее прочно, чем в сайте I [42, 43].

Значительное уменьшение значений ΔH и ΔS (в ~ 3.6 и ~ 8.6 раз соответственно) при связывании ЛВ в комплекс с ГПЦД вероятно обусловлено увеличением числа водородных связей, образующихся при взаимодействии гидроксильных групп ГПЦД с молекулой альбумина. Стоит отметить, что для системы ЧСА + (ЛВ–ГПЦД) наблюдается значительное уменьшение константы связывания при увеличении температуры (в ~ 30 раз), чего не происходило в системе ЧСА + ЛВ. Такой эффект может свидетельствовать об изменении механизма взаимодействия между ЧСА и ЛВ при комплексообразовании ЛВ–ГПЦД. По всей видимости, ЛВ–ГПЦД, имеющий значительно больший размер, чем свободный ЛВ, при увеличении скорости движения молекул не может полностью проникнуть в гидрофобные карманы ЧСА и взаимодействует преимущественно с гидрофильными группами на поверхности альбумина.

Стоит отметить, что для систем ЧСА + ЦТ и ЧСА + (ЦТ–ГПЦД) значения K_a , n и другие термодинамические параметры практически совпа-

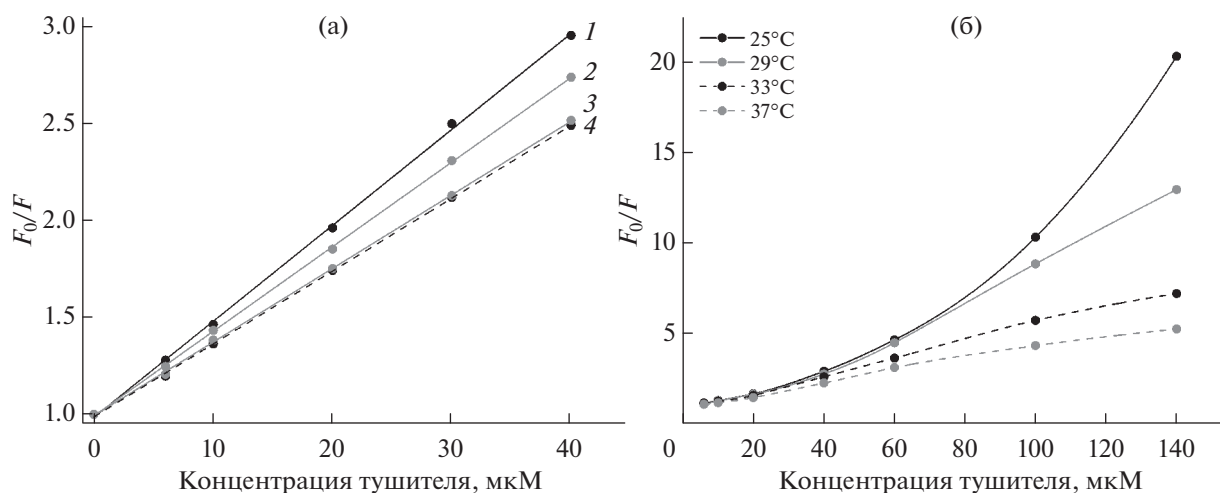


Рис. 7. (а) Зависимости Штерна–Фольмера, выражающие эффект тушения человеческого сывороточного альбумина F_0/F (345 нм) от концентрации левофлоксацина (1), цефтриаксона (3) и комплекса левофлоксацина (2) и цефтриаксона (4) с гидроксипропил- β -циклодекстрином (соотношение 1 : 1) при 33°C. (б) Зависимости Штерна–Фольмера, выражающие эффект тушения человеческого сывороточного альбумина F_0/F (345 нм) от температуры для комплексов левофлоксацина с гидроксипропил- β -циклодекстрином (соотношение 1 : 1) (натрий-фосфатный буфер).

дают. По всей видимости, при связывании с альбумином комплекс ЦТ–ГПЦД разрушается, и ЦТ взаимодействует с белком в свободном виде. Таким образом, наибольшее влияние на связывание с белком ГПЦД будет оказывать для гидрофобных лекарственных препаратов, характеризующихся K_{dis} не менее 10^{-3} М.

ВЫВОДЫ

В работе исследованы комплексы ГПЦД с двумя лекарственными препаратами ЛВ и ЦТ, которые используются для лечения бактериальных респираторных инфекций, в различных средах, моделирующих физиологические условия. Установлено,

Таблица 3. Температурная зависимость констант тушения Штерна–Фольмера для систем ЧСА + АМ и ЧСА + АМ–ГПЦД

	Температура, К	$K_{\text{SV}} \times 10^{-3}, \text{M}^{-1}$	$k_q \times 10^{-12}, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
ЧСА + ЛВ	298	75 ± 6	13 ± 1
	302	58 ± 4	10.5 ± 0.7
	306	49 ± 2	8.6 ± 0.4
	310	34 ± 2	5.9 ± 0.3
ЧСА + (ЛВ–ГПЦД)	298	58 ± 5	10.1 ± 0.9
	302	49 ± 4	8.6 ± 0.8
	306	41 ± 3	7.3 ± 0.6
	310	33 ± 3	5.8 ± 0.5
ЧСА + ЦТ	298	59 ± 5	10.8 ± 0.9
	302	50 ± 2	8.9 ± 0.5
	306	37.5 ± 0.8	6.6 ± 0.2
	310	24.2 ± 0.8	4.29 ± 0.14
ЧСА + (ЦТ–ГПЦД)	298	58 ± 5	10.1 ± 0.9
	302	51 ± 2	8.9 ± 0.4
	306	37.3 ± 0.8	6.52 ± 0.14
	310	24.3 ± 0.8	4.25 ± 0.14

Таблица 4. Термодинамические параметры взаимодействия ЧСА с АМ и АМ–ГПЦД

	Температура, К	n	$K_a \times 10^{-5}, \text{M}^{-1}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/моль/К}$
ЧСА + ЛВ	298	1.34 ± 0.07	23.4 ± 0.5	-36.30 ± 0.06	-57.7 ± 0.8	-71.3 ± 2.4
	302	1.33 ± 0.02	17.9 ± 0.3	-36.14 ± 0.06		
	306	1.32 ± 0.03	13.1 ± 0.4	-35.84 ± 0.06		
	310	1.33 ± 0.05	9.9 ± 0.2	-35.57 ± 0.05		
ЧСА + (ЛВ–ГПЦД)	298	1.51 ± 0.08	110 ± 1.2	-40.01 ± 0.02	-217.6 ± 0.9	-596 ± 4
	302	1.41 ± 0.04	34 ± 0.5	-37.7 ± 0.04		
	306	1.33 ± 0.03	12.6 ± 0.2	-35.7 ± 0.04		
	310	1.24 ± 0.03	3.5 ± 0.5	-32.9 ± 0.03		
ЧСА + ЦТ	298	1.42 ± 0.03	50.6 ± 0.5	-38.28 ± 0.17	-193.5 ± 0.8	-520 ± 2
	302	1.39 ± 0.02	15.5 ± 0.3	-35.82 ± 0.04		
	306	1.32 ± 0.03	5.0 ± 0.1	-34.03 ± 0.07		
	310	1.23 ± 0.03	2.30 ± 0.03	-31.75 ± 0.15		
ЧСА + (ЦТ–ГПЦД)	298	1.45 ± 0.03	50.1 ± 0.5	-38.23 ± 0.17	-193.3 ± 0.8	-521 ± 2
	302	1.38 ± 0.02	15.8 ± 0.3	-35.84 ± 0.04		
	306	1.31 ± 0.03	4.9 ± 0.1	-34.09 ± 0.07		
	310	1.24 ± 0.03	2.33 ± 0.03	-31.85 ± 0.15		

Таблица 5. Ожидаемое значение вклада различных типов взаимодействий в ΔH и ΔS [39]

	ΔH	ΔS
Гидрофобные взаимодействия	Положительное	Положительное
Вандерваальсовы взаимодействия	Отрицательное	Отрицательное
Образование водородных связей в среде с низкой диэлектрической проницаемостью	Отрицательное	Отрицательное
Ионные взаимодействия (нейтрализация заряда)	Незначительное отрицательное или положительное	Положительное
Протонирование	Отрицательное	Отрицательное

что K_{dis} для АМ–ГПЦД находятся в диапазоне 10^{-2} – 10^{-3} М. Наиболее низкие значения K_{dis} были получены при рН 2.0 для однозарядных форм АМ. Наиболее эффективное комплексообразование характерно для более гидрофобной молекулы ЛВ с ароматическим фрагментом, который погружается в полость ГПЦД. Комплекс ГПЦД с более гидрофильной лекарственной молекулой ЦТ, по-видимому, образуется на поверхности ГПЦД при участии Н1 и метильной группы заместителя олигосахарида.

Методом флуоресцентной спектроскопии изучен процесс комплексообразования АМ с ЧСА. Показано, что взаимодействие ЧСА с АМ приводит к тушению флуоресценции, которое носит статический характер при небольших избытках

АМ ($C_{\text{AM}}/C_{\text{ЧСА}} \leq 3$). На основании полученных зависимостей тушения флуоресценции от мольного избытка АМ рассчитаны термодинамические параметры комплексообразования. Установлено, что взаимодействие АМ с ЧСА происходит преимущественно за счет вандерваальсовых взаимодействий и за счет образования водородных связей и характеризуется константами ассоциации порядка $\sim 10^5$ – 10^6 при 37°C. Связывание ЛВ в комплекс с ГПЦД приводит к уменьшению константы в ~ 3 раза. При этом образование трехкомпонентных систем, содержащих ЦТ, никак не сказывалось на K_a и других термодинамических параметрах. Таким образом, добиться изменения во взаимодействии лекарственных систем с ЧСА можно лишь

при условии, что они характеризуются K_{dis} не менее 10^{-3} М.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 Bruker и спектрометра кругового дихроизма Jasco J-815 при поддержке программы развития МГУ. Источник финансирования: стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам 2022–2024.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авдеев С.Н., Белобородов В.Б., Омеляновский В.В. и др. Временные методические рекомендации. Профилактика, диагностика и лечение новой коронавирусной инфекции (COVID-19), 2020. V. 9 26.10.2.
2. Чамсутдинов Н.У., Абдулманапова Д.Н. Тактика лечения пациентов новой коронавирусной инфекцией (COVID-19): Нерешенные проблемы пульмонологии // Вестник ДГМА. 2021. V. 3. № 40. P. 42–54.
3. Van Bambeke F., Michot J.M., Van Eldere J. et al. Quinolones in 2005: an update // Clinical Microbiology and Infection. 2005. V. 11. № 4. P. 256–280.
4. Owens H.M., Dash A.K. Ceftriaxone sodium: comprehensive profile // Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology. 2003. V. 30. № 03. P. 21–57.
5. Davis M.E., Brewster M.E. Cyclodextrin-based pharmaceuticals: past, present and future // Nature Reviews Drug Discovery. 2004. V. 3. № 12. P. 1023–1035.
6. Raut S.Y., Manne A.S.N., Kalthur G. et al. Cyclodextrins as carriers in targeted delivery of therapeutic agents: focused review on traditional and inimitable applications // Current Pharmaceutical Design. 2019. V. 25. № 4. P. 444–454.
7. Loftsson T., Jarho P., Másson M., et al. Cyclodextrins in drug delivery // Expert Opinion on Drug Delivery. 2005. V. 2. № 2. P. 335–351.
8. Stella V.J., He Q. Cyclodextrins // Toxicologic Pathology. 2008. V. 36. № 1. P. 30–42.
9. Trindade T.M., Salgado H.R.N. A Critical review of analytical methods for determination of ceftriaxone sodium // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2018. V. 48. № 2. P. 95–101.
10. Talley J.H. Fluoroquinolones // Postgraduate Medicine. 1991. V. 89. № 1. P. 101–113.
11. Davis R., Bryson H.M. Levofloxacin // Drugs. 1994. V. 47. № 4. P. 677–700.
12. Yang F., Zhang Y., Liang H. Interactive association of drugs binding to human serum albumin // International Journal of Molecular Sciences. 2014. V. 15. № 3. P. 3580–3595.
13. Fanali G., di Masi A., Trezza V., et al. Human serum albumin: from bench to bedside // Molecular Aspects of Medicine. 2012. V. 33. № 3. P. 209–290.
14. Varshney A., SEN P., Ahmad E., et al. Ligand binding strategies of human serum albumin: how can the cargo be utilized? // Chirality. 2010. V. 22. № 1. P. 77–87.
15. Yakupova L.R., Kopnova T.Y., Skuredina A.A. et al. Effect of methyl- β -cyclodextrin on the interaction of fluoroquinolones with human serum albumin // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2022. V. 48. № 1. P. 163–172.
16. Loftsson T., Petersen D.S. Cyclodextrin solubilization of ETH-615, a zwitterionic drug // Drug Development and Industrial Pharmacy. 1998. V. 24. № 4. P. 365–370.
17. Aleksić M., Savić V., Popović G., et al. Acidity constants of cefetamet, cefotaxime and ceftriaxone; the effect of the substituent at C3 position // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2005. V. 39. № 3–4. P. 752–756.
18. Crupi V., Ficarra R., Guardo M. et al. UV-Vis and FTIR-ATR spectroscopic techniques to study the inclusion complexes of genistein with β -cyclodextrins // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2007. V. 44. № 1. P. 110–117.
19. Misiuk W., Jozefowicz M. Study on a host–guest interaction of hydroxypropyl- β -cyclodextrin with ofloxacin // Journal of Molecular Liquids. 2015. V. 202. P. 101–106.
20. Manimekalai P., Dhanalakshmi R., Manavalan R. Preparation and characterization of ceftriaxone sodium encapsulated chitosan nanoparticles // International Journal of Applied Pharmaceutics. 2017. V. 9. № 6. P. 10.
21. Gunasekaran S., Rajalakshmi K., Kumaresan S. Vibrational analysis, electronic structure and nonlinear optical properties of levofloxacin by density functional theory // Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. V. 112. P. 351–363.
22. Skuredina A.A., Kopnova T.Y., Le-deygen I.M. et al. Physical and chemical properties of the guest–host inclusion complexes of ciprofloxacin with β -cyclodextrin derivatives // Moscow University Chemistry Bulletin. 2020. V. 75. № 4. P. 218–224.
23. Skuredina A.A., Le-Deygen I.M., Kudryashova E.V. The effect of molecular architecture of sulfobutyl ether β -cyclodextrin nanoparticles on physicochemical properties of complexes with moxifloxacin // Colloid Journal. 2018. V. 80. № 3. P. 312–319.
24. Jagdale S.C., Mohanty P., Chabukswar A.R. et al. Dissolution rate enhancement, design and development of buccal drug delivery of darifenacin hydroxypropyl β -cyclodextrin inclusion complexes // Journal of Pharmaceutics. 2013. V. 2013. P. 1–11.
25. Ferrazza R., Rossi B., Guella G. DOSY-NMR and Raman investigations on the self-aggregation and cyclodextrin complexation of vanillin // Journal of Physical Chemistry B. 2014. V. 118. № 25. P. 7147–7155.
26. Upadhyay S.K., Kumar G. NMR and molecular modeling studies on the interaction of fluconazole with β -cyclodextrin // Chemistry Central Journal. 2009. V. 3. № 1. P. 1–9.
27. Sapte S., Pore Y. Inclusion complexes of cefuroxime axetil with β -cyclodextrin: physicochemical characterization, molecular modeling and effect of L-arginine on complexation // Journal of Pharmaceutical Analysis. 2016. V. 6. № 5. P. 300–306.

28. *Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Uporov I.V., et al.* Thermodynamics and molecular insight in guest–host complexes of fluoroquinolones with β -cyclodextrin derivatives, as revealed by ATR-FTIR spectroscopy and molecular modeling experiments // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2017. V. 409. № 27. P. 6451–6462.
29. *Valeur B.* Molecular fluorescence // *Encyclopedia of Applied Spectroscopy*. 2009.
30. *Varshney A., Ansari Y., Zaidi N. et al.* Analysis of binding interaction between antibacterial ciprofloxacin and human serum albumin by spectroscopic Techniques // *Cell Biochemistry and Biophysics*. 2014. V. 70. № 1. P. 93–101.
31. *Nazar M.F., Azeem W., Rana U.A. et al.* pH-dependent probing of levofloxacin assimilated in surfactant mediated assemblies: insights from photoluminescent and chromatographic measurements // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 220. P. 26–32.
32. *Paul B.K., Guchhait N.* A spectral deciphering of the binding interaction of an intramolecular charge transfer fluorescence probe with a cationic protein: thermodynamic analysis of the binding phenomenon combined with blind docking study // *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2011. V. 10. № 6. P. 980–991.
33. *Kaur A., Khan I.A., Banipal P.K. et al.* Deciphering the complexation process of a fluoroquinolone antibiotic, levofloxacin, with bovine serum albumin in the presence of additives // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. V. 191. P. 259–270.
34. *Кудряшова Е.В., Гладилин А.К., Левашов А.В.* Белки в надмолекулярных ансамблях: исследование структуры методом разрешенно-временной флуоресцентной анизотропии // *Успехи биологической химии*. 2002. V. 42. P. 257–294.
35. *Yang Y., Hu Q., Fan Y. et al.* Study on the binding of luteolin to bovine serum albumin // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2008. V. 69. № 2. P. 432–436.
36. *Patel S., Datta A.* Steady state and time-resolved fluorescence investigation of the specific binding of two chlorin derivatives with human serum albumin // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007. V. 111. № 35. P. 10557–10562.
37. *Zhang L.W., Wang K., Zhang X.X.* Study of the interactions between fluoroquinolones and human serum albumin by affinity capillary electrophoresis and fluorescence method // *Analytica Chimica Acta*. 2007. V. 603. № 1. P. 101–110.
38. *Rehman M.T., Shamsi H., Khan A.U.* Insight into the binding mechanism of imipenem to human serum albumin by spectroscopic and computational approaches // *Molecular Pharmaceutics*. 2014. V. 11. № 6. P. 1785–1797.
39. *Ross P.D., Subramanian S.* Thermodynamics of protein association reactions: forces contributing to stability // *Biochemistry*. 1981. V. 20. № 11. P. 3096–3102.
40. *Ghuman J., Zunszain P.A., Petitpas I. et al.* Structural basis of the drug-binding specificity of human serum albumin // *Journal of Molecular Biology*. 2005. V. 353. № 1. P. 38–52.
41. *Seedher N., Agarwal P.* Complexation of fluoroquinolone antibiotics with human serum albumin: a fluorescence quenching study // *Journal of Luminescence*. 2010. V. 130. № 10. P. 1841–1848.
42. *Ermakova E.A., Danilova A.G., Khairutdinov B.I.* Interaction of ceftriaxone and rutin with human serum albumin. WaterLOGSY-NMR and molecular docking study // *Journal of Molecular Structure*. 2020. V. 1203. P. 127444.
43. *Abu T.M.M., Ghithan J., Abu-Taha M.I. et al.* Spectroscopic approach of the interaction study of ceftriaxone and human serum albumin // *Journal of Biophysics and Structural Biology*. 2014. V. 6. № 1. P. 1–12.