ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 882–888

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.032

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ СЛОЖНЫХ ФОРМ ПРИ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИИ

© 2023 г. Ю. В. Самухина[a],*, А. К. Буряк[a]

[a]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071, Россия

**e-mail: juliesam2008@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.
После доработки 15.12.2022 г.
Принята к публикации 20.12.2022 г.

Одним из современных актуальных направлений физики конденсированного состояния вещества являются исследования в области структурируемых материалов, которые содержат структуры из микро- и наночастиц. Для получения микро- и наночастиц широко применяется метод электрораспыления. Известно, что с использованием этого метода могут быть получены частицы различных геометрических форм. В данной статье предложен аналитический метод, позволяющий получить новый класс нетривиальных аналитических решений задачи электростатики о распределении заряда по поверхности частиц, которые могут образовываться в процессе электрораспыления. Рассмотрены сложные нетривиальные формы поверхности данного класса. Получены точные аналитические формулы для плотности распределения заряда по поверхности частиц.

Ключевые слова: электрораспыление, морфология частиц, плотность заряда, распределение заряда по поверхности, аналитическое решение

DOI: 10.31857/S0044453723060249, **EDN:** KCVGRS

ВВЕДЕНИЕ

Ионизация электрораспылением с образованием аэрозоля, состоящего из мелких и сильно заряженных частиц (капель), склонных к дальнейшему распаду, вызванному сильным кулоновским отталкиванием, широко используется во многих областях науки и техники. Возможность анализа высокомолекулярных органических соединений, масс-спектрометрическое детектирование с применением ионизации электростатическим распылением, создают условия преимущественного использования такого способа как для количественного, так и для качественного анализа [1–3]. Другой важной предпосылкой применения метода электрораспыления является образование микро- и наноразмерных частиц, с различной структурой и различной морфологией поверхности. В настоящее время влияние параметров проведения электрораспыления на образование и структуру частиц активно изучается. К таким параметрам относятся, например, объемный расход раствора, электрическое напряжение, геометрия установки. В работах [4–7] проводились эксперименты по электрораспылению растворов полилактида и его сополимеров. В результате экспериментов были получены несферические частицы размером 0.2–12.2 мкм.

В работе [8] при концентрации полимера ниже 4% частицы получались геометрически разнообразной формы. Строго сферические частицы являются недостижимыми для полимерных растворов с низкой концентрацией полимера, поскольку начало кулоновского деления всегда наступает раньше, чем развивается достаточно запутанная полимерная сетка [4]. Полученные таким образом частицы могут быть использованы для доставки лекарств [8]. Форма частиц имеет большое значение [9, 10] при доставке лекарств с помощью полимерных частиц.

Большой вклад в конечную морфологию частиц вносит процесс кулоновского деления. При электрораспылении внутри раствора происходит перераспределение зарядов, а при равенстве сил электростатического расталкивания и поверхностного натяжения возникает конус Тэйлора [11].

В случае, если кулоновская сила отталкивания превышает силу поверхностного натяжения, с поверхности капли происходит эмиссия вторичных капель меньшего размера. Такое явление происходит, когда заряд капли достигает Рэлеевского предела. В результате испарения раствори-

теля с поверхности капли плотность заряда на поверхности увеличится. В то же время, из-за действия на каплю поперечных сил со стороны плотного газа, через который она пролетает, капля будет деформироваться [12–14]. В зависимости от степени деформации, достигаемой каплей перед полным испарением, могут быть получены частицы сложных нетривиальных форм [4, 15].

Довольно интересной задачей, помимо исследования морфологии частиц, является изучение распределения заряда по поверхности заряженных частиц (капель) [16, 17]. Данное исследование представляет значительный интерес благодаря широкому применению в различных областях: в химической технологии при распылении жидкого топлива, горючего в реактивных двигателях в реактивной космической технике, в технологии электрокаплеструйной печати [18–20].

Целью данной работы является аналитическое изучение новых сложных, нетривиальных форм заряженных частиц, а также исследование закономерности распределения заряда по поверхности частиц сложной формы.

Задача о распределении электрических зарядов по поверхностям проводящих частиц сложной формы

Рассмотрим задачу электростатики о распределении заряда по поверхности проводящего тела при заданном значении потенциала. Известны, например, решения задачи электростатики для заряженного проводящего эллипсоида и его вырожденных случаев (сферическая поверхность, цилиндрическая поверхность, эллипсоид вращения); существуют аналитические для заряженного эллиптического кольца, для поверхности в виде двух пересекающихся сфер [21–25]. В работе [26] были получены некоторые аналитические решения трехмерной задачи электростатики для проводящих частиц сложной формы. Данные аналитические решения играют довольно важную роль, т.к. они позволяют качественно анализировать эффективность различных численных методов решения задачи о распределении зарядов по проводящим поверхностям различной формы.

Рассмотрим заряженное проводящее тело произвольной формы. Потенциал ψ, создаваемый зарядами этого тела, может быть однозначно определен путем решения задачи Дирихле для уравнения Лапласа:

$$\Delta\psi = 0, \tag{1}$$

$$\psi|_{\Sigma} = \psi_{\Sigma}, \tag{2}$$

$$\psi|_{\infty} = 0, \tag{3}$$

где ψ_{Σ} – потенциал электростатического поля в точках проводящей поверхности Σ, определенная константа. Потенциал на бесконечности выбран равным нулю.

Хорошо известно, что решение уравнения Лапласа может быть представлено в виде разложения по сферическим функциям:

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=0}^{+\infty}\sum_{k=-n}^{n}\frac{a_{nk}}{r^{n+1}}Y_n^k(\theta,\varphi), \tag{4}$$

где $Y_n^k(\theta,\varphi)$ – сферические функции, ε_0 – электрическая постоянная.

Данное представление было использовано Рэлеем для исследования неустойчивости заряженной капли, где потенциал произвольно деформированной поверхности сферической капли был записан в указанном разложении по сферическим гармоникам [26].

Решением уравнения Лапласа также будет являться любая конечная сумма ряда (4):

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=0}^{N}\sum_{k=-n}^{n}\frac{a_{nk}}{r^{n+1}}Y_n^k(\theta,\varphi). \tag{5}$$

Решение задачи Дирихле (1)–(3) будет получено, если подобрать такие коэффициенты a_{nk}, при которых потенциал (5) на замкнутой поверхности Σ будет равен заданной константе ψ_{Σ} в любой точке поверхности:

$$\psi_{\Sigma} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=0}^{N}\sum_{k=-n}^{n}\frac{a_{nk}}{r^{n+1}}Y_n^k(\theta,\varphi). \tag{6}$$

Для того, чтобы найти форму возможной замкнутой эквипотенциальной поверхности, необходимо найти корни полинома (6), коэффициентами которого является линейная комбинация сферических функций $Y_n^k(\theta,\varphi)$. Каждый корень полинома определяет некоторую эквипотенциальную поверхность $r = r(\theta,\varphi)$.

Рассмотрим случай, когда исследуемая фигура является фигурой вращения. В этом случае потенциал на поверхности зависит только от полярного угла θ. Тогда единственное решение задачи Дирихле может быть представлено в виде следующей линейной комбинации функций [26]:

$$\psi_{\Sigma} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{n=0}^{N}a_n\frac{P_n(\cos\theta)}{r^{n+1}}, \tag{7}$$

где $P_n(\cos\theta)$– полиномы Лежандра порядка n.

При подстановке в формулу (7) конкретных значений N имеем четыре новых класса замкнутых аксиально симметричных поверхностей, описываемых точными аналитическими выражениями. В частности, при $N = 0$ имеем случай сферической поверхности.

В работе [26] были исследованы частные случаи при $N = 1$ и $N = 2$ при значении коэффициента $a_1 = 0$. В данной работе проведено развитие метода, использованного в [26], получен новый класс замкнутых поверхностей вращения, для которых аналитически решена задача электростатики. Также в данной работе исследовано распределение плотности заряда по поверхности.

Как известно, напряженность электрического поля вблизи поверхности проводящей фигуры зависит от поверхностной плотности зарядов и определяется выражением:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \left|\vec{\nabla}\psi\right|, \tag{8}$$

где σ – плотность распределения зарядов по поверхности

$$\sigma = \varepsilon_0\sqrt{\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)^2}. \tag{9}$$

Аналитическое выражение для формы проводящей поверхности

Рассмотрим случай, когда в выражении (7) стоит полином 3-й степени и коэффициенты a_0, a_1, a_2 не равны нулю. В таком случае уравнение для потенциала примет вид:

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{a_0}{r} + \frac{a_1}{r^2}P_1(\cos\theta) + \frac{a_2}{r^3}P_2(\cos\theta)\right) = \psi_\Sigma. \tag{10}$$

Введем следующие обозначения:

$$\psi_0 = \frac{a_0}{4\pi\varepsilon_0 r_0}, \quad \xi = \frac{r}{r_0}, \quad \Psi = \frac{\psi_\Sigma}{\psi_0} = \frac{\psi_\Sigma}{a_0/4\pi\varepsilon_0 r_0}, \quad \tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma}{a_0/4\pi r_0^2} \tag{11}$$

– потенциал проводящей сферы с радиусом r_0 и зарядом $q = a_0$; безразмерный радиус-вектор, нормированный на радиус этой сферы; безразмерный потенциал проводящей поверхности и безразмерная поверхностная плотность заряда соответственно.

С учетом введенных обозначений (11) выражение (10) преобразуется к следующему виду:

$$\Psi\xi^3 - \xi^2 - k_1P_1(\cos\theta)\xi - k_2P_2(\cos\theta) = 0, \tag{12}$$

$$k_1 = a_1/(a_0r_0) \quad \text{и} \quad k_2 = a_2/(a_0r_0^2) \tag{13}$$

– безразмерные коэффициенты.

Поскольку $\xi(\theta)$ модуль безразмерного радиус-вектора, нормированный на r_0, следовательно, физический смысл имеют только неотрицательные и действительные значения $\xi(\theta)$. Уравнение (12) имеет три корня, но физический смысл имеет только один:

$$\xi(\theta) = \frac{1}{3\Psi}\left(1 + \left(A(\theta) + \sqrt{A^2(\theta) - B^3(\theta)}\right)^{1/3} + \left(A(\theta) - \sqrt{A^2(\theta) - B^3(\theta)}\right)^{1/3}\right), \tag{14}$$

где введены обозначения:

$$A(\theta) = 1 + \frac{9}{2}\Psi k_1\cos\theta + \frac{27}{4}\Psi^2k_2(3\cos^2\theta - 1), \quad B(\theta) = 1 + 3\Psi k_1\cos\theta. \tag{15}$$

Значение выражения (14) должно быть неотрицательным для любого значения θ, также функция $\xi(\theta)$ должна быть непрерывной.

Рассмотрим случай $A^2(\theta) - B^3(\theta) = 0$. Отсюда следует:

а) $A(\theta) = B^{3/2}(\theta) = (1 + 3\Psi k_1\cos\theta)^{3/2}$.

Тогда $\xi(\theta) = \frac{1}{3\Psi}\left(1 + 2\sqrt{1 + 3\Psi k_1\cos\theta}\right)$

Если $-\frac{1}{3} \le k_1\Psi \le \frac{1}{3}$, то $\xi(\theta) > 0$ при любом значении θ.

б) $A(\theta) = -B^{3/2}(\theta) = -(1 + 3\Psi k_1\cos\theta)^{3/2}$.

Тогда $\xi(\theta) = \frac{1}{3\Psi}\left(1 - 2\sqrt{1 + 3\Psi k_1\cos\theta}\right)$.

В этом случае при $\theta = 0$, $\xi(\theta) < 0$ следовательно этот случай нас не удовлетворяет.

Таким образом, при $A^2(\theta) - B^3(\theta) = 0$ нас удовлетворяет случай а.

Второе условие, которое должно выполняться при любом значении θ:

$$B^3(\theta) - A^2(\theta) > 0.$$

В данной работе расчеты были проведены с применением компьютерных пакетов аналитических вычислений: ввиду большой громоздкости расчетов, уверенность в их справедливости позволила приобрести только проверка данных расчетов с помощью пакета компьютерных программ. В данной работе анализ был проведен при помощи численных методов в среде Wolfram Mathematica.

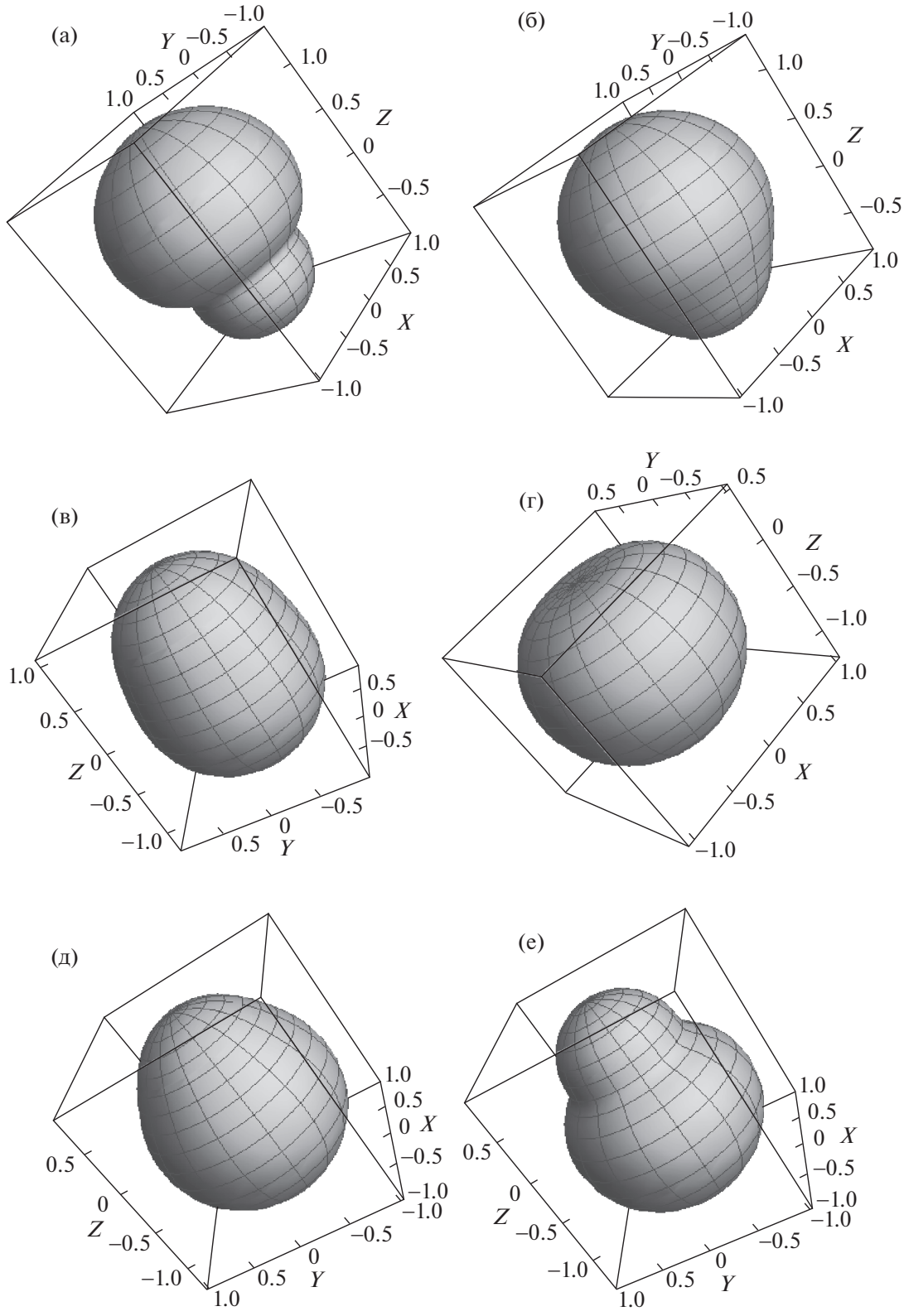


Рис. 1. 3D-графики форм частиц, образующихся в процессе электрораспыления при значениях параметров $\Psi = 1$, $k_1 = 0.33$, $k_2 = 0.23$ (а); $k_1 = 0.28$, $k_2 = 0.14$ (б); $k_1 = 0.3$, $k_2 = 0.1$ (в); $k_1 = 0.11$, $k_2 = 0.15$ (г); $k_1 = -0.25$, $k_2 = 0.11$ (д); $k_1 = -0.3$, $k_2 = 0.2$ (е).

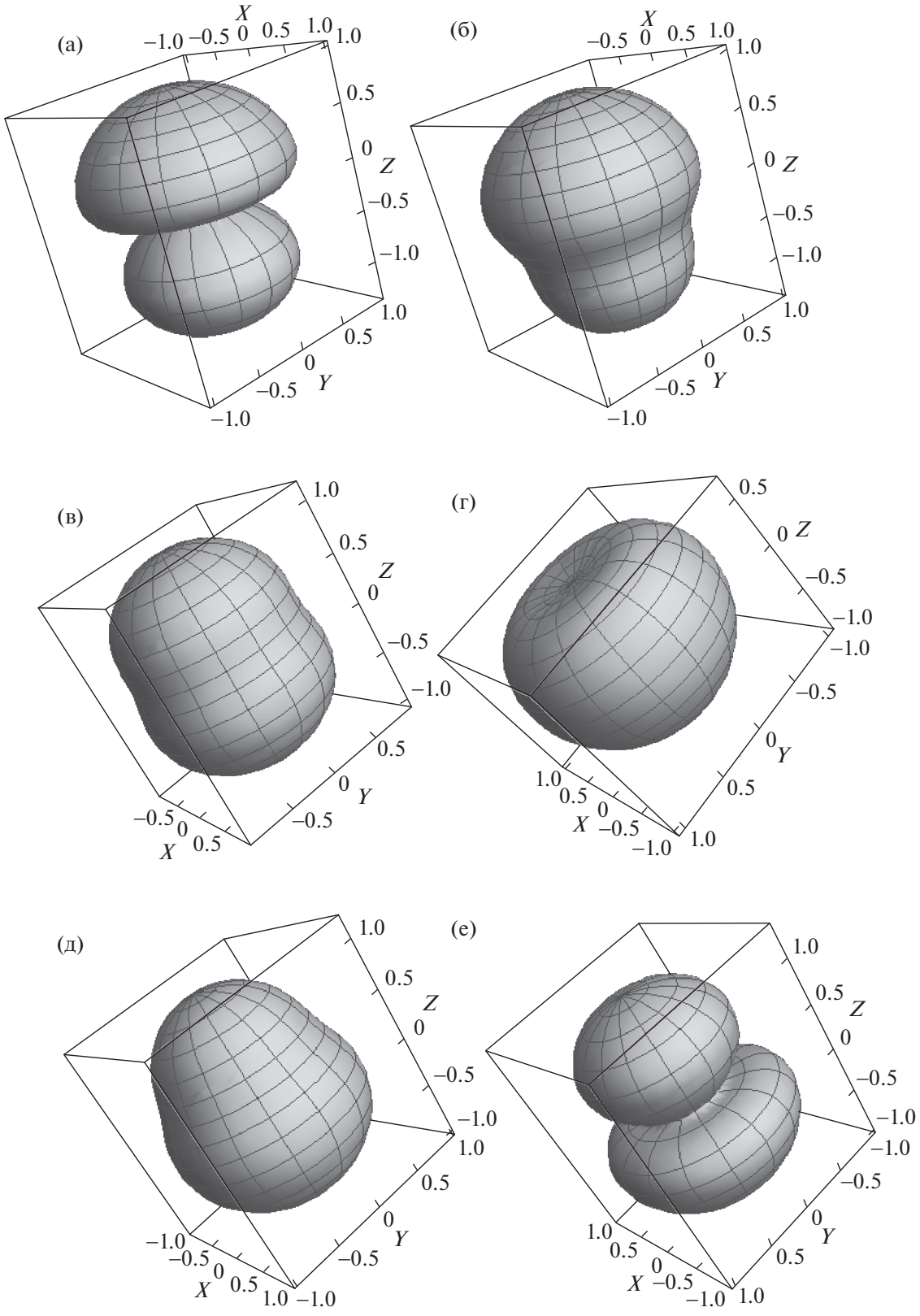


Рис. 2. 3D-графики плотности распределения заряда по поверхности частиц, образующихся в процессе электрораспыления при значениях параметров $\Psi = 1$, $k_1 = 0.33$, $k_2 = 0.23$ (а); $k_1 = 0.28$, $k_2 = 0.14$ (б); $k_1 = 0.3$, $k_2 = 0.1$ (в); $k_1 = 0.11$, $k_2 = 0.15$ (г); $k_1 = -0.25$, $k_2 = 0.11$ (д); $k_1 = -0.3$, $k_2 = 0.2$ (е).

В результате, были получены следующие ограничительные условия:

$$\begin{cases} k_1\Psi \in \left[-\frac{1}{3};\frac{1}{3}\right], \\ k_2\Psi^2 \in [0.03704;0.23048]. \end{cases} \quad (16)$$

Для графического представления формы поверхности зададим систему координат:

$$\begin{cases} X = \xi\sin\theta\sin\varphi, \\ Y = \xi\sin\theta\cos\varphi, \\ Z = \xi\cos\theta. \end{cases} \quad (17)$$

На рис. 1 показаны формы частиц, которые могут образовываться в процессе электрораспыления.

Аналитическое выражение для поверхностной плотности распределения заряда

С учетом ранее введенных обозначений (11) перепишем формулу (9) в следующем виде:

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \sqrt{\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}\right)^2 + \frac{1}{\xi^2}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)^2}, \quad (18)$$

где σ – плотность распределения зарядов по поверхности частицы.

Используя введенные выше обозначения, получим из (18) окончательную формулу для безразмерной поверхностной плотности распределения заряда:

$$\begin{gathered} \tilde{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{2k_1\cos\theta}{\xi^3} + \frac{3k_2}{\xi^4}\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)\right)^2 + \frac{1}{\xi^2}\left(\frac{k_1\sin\theta}{\xi^2} + \frac{3k_2\cos\theta\sin\theta}{\xi^3}\right)^2}, \\ \tilde{\sigma} = \frac{1}{\xi^4}\sqrt{\left(\xi^2 + 2\xi k_1\cos\theta + 3k_2\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right)\right)^2 + (\xi k_1\sin\theta + 3k_2\cos\theta\sin\theta)^2}, \end{gathered} \quad (19)$$

где ξ определяется выражением (14).

На рис. 2 представлены графики плотности распределения заряда по поверхности частиц, которые могут образовываться в процессе электрораспыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена теоретическому исследованию закономерностей распределения электрических зарядов по поверхностям проводящих частиц сложных нетривиальных форм, которые могут образовываться в процессе электрораспыления. С помощью аналитического метода, рассмотренного в данной работе, получен новый класс нетривиальных аналитических решений задачи электростатики о распределении заряда по поверхности проводящих частиц. Рассмотрены поверхности сложной формы данного нового класса, для которых задача электростатики имеет аналитическое решение, и получены точные аналитические формулы для плотности распределения заряда по поверхности. Результаты исследования проиллюстрированы на трехмерных графиках.

Новизна работы состоит в детальном рассмотрении изучаемых объектов математическими методами и методами теоретической физики, а также в получении, на основе этого, аналитических выражений, позволяющих проводить необходимые расчеты для таких объектов. Полученные результаты могут быть использованы для решения актуальных задач физической химии, биологии, физики живых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lebedev A.T., Zaikin* // J. of Analytical Chemistry. 2008. V. 63. № 12. P. 1128.
2. *Kebarle P., Peschke M.* // Analytica Chimica Acta. 2000. V. 406. № 1. P. 11.
3. *Fenn J.B., Mann V.V., Meng C.K. et al.* // Science. 1989. № 246. P. 64.
4. *Almería B., Deng W., Fahmy T.M., Gomez A.* // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc. 2010. V. 343. № 1. P. 125.
5. *Grafahrend D., Jungbecker P., Seide G. et al.* // The Open Chemical and Biomedical Methods Journal. 2010. V. 3. P. 1.
6. *Hong Y., Li Y., Yin Y. et al.* // J. Aerosol Sci. 2008. V. 39. № 6. P. 525.
7. *Xie J., Lim L.K., Phua Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci., 2006. V. 302. № 1. P. 103.
8. *Xie J., Marijnissen J.C.M., Wang C.-H.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 17. P. 3321.
9. *Anil Jindal B.* // Int J. Pharm. 2017. V. 532 (1). P. 450.
10. *Champion J.A., Katare Y.K., Mitragotri S.* // J. Control Reliab. 2007. V. 121. P. 3.
11. *Taylor G.* // Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1964. № 1382. P. 383.
12. *Li K.-Y., Tu H., Asit K.* // Langmuir. 2005. V. 21. P. 3786.
13. *Tang K., Smith R.* // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 2001. № 12 (3). P. 343.
14. *Shiryaeva S.O.* // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2006. V. 51. № 11. P. 1431.

15. *Gomez A., Tang K.* // Phys. Fluids. 1994. V. 6. P. 404.
16. *Allan R.S., Mason S.G.* // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1962. V. 267. № 1328. P. 45.
17. *Karyappa R.B., Deshmukh S.D., Thaokar R.M.* // J. Fluid Mech. 2014. № 754. P. 550.
18. *Du W., Chaudhuri S.* // Intern. J. of Multiphase Flow. 2017. V. 90. P. 46.
19. *Martin G.D., Hoath S.D., Hutchings I.M.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. V. 105. P. 1.
20. *Jain M., Rao A., Nandakumar K.* // Microfluid. Nanofluid. 2013. V. 15. № 5. P. 689.
21. *Asano K.* // J. of Electrostatics. 2010. V. 68. P. 132.
22. *Girardi M.* // J. of Electrostatics. 2010. V. 68. P. 409.
23. *Lekner J.* // Ibid. 2010. V. 68. P. 299.
24. *Zhu P., Zhu Yi J.* // Ibid. 2012. V. 70. P. 25.
25. *Kolikov K., Ivanov D., Krastev G., Epitropov Yo.* // Ibid. 2012. V. 70. P. 91.
26. *Polyakov P.A., Rusakova N.E., Samukhina Yu.V.* // Ibid. 2015. V. 77. P. 147.