

Физически факултет
катедра “Физика на твърдото тяло и микроелектроника”

Николай Николаев Зографов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен “Доктор” в професионално направление “4.1 Физически науки”, научна специалност “01.03.25 Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя”

**НОВ МЕТОД ЗА ЕЛЕКТРИЧНО ВЪЗБУЖДАНЕ НА РЕЗОНАНСНИ
ОСИЛАЦИИ НА ВИСЯЩА ТЕЧНА КАПКА И ВЪЗМОЖНИ
ПРИЛОЖЕНИЯ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА
ИНТЕРФЕЙСА ТЕЧНОСТ-ВЪЗДУХ**

Научен ръководител:
доц. д-р Николай Танковски



*Изказвам своята голяма благодарност на
моя научен ръководител доц. д-р Николай Танковски
за помощта и дългогодишното ни сътрудничество,
резултат от което е тази дисертация.*

СЪДЪРЖАНИЕ

| | | |
|----|---|----|
| 1. | Въведение | 1 |
| 2. | Възбуждане на резонансни осцилации на висяща сферична капка с помощта на електрично поле | 7 |
| 3. | Приложения на електрически възбудени резонансни осцилации на висяща сферична капка | 15 |
| 4. | Изследване на течности чрез измерване и анализ на Q -фактора на висяща квазисферична капка..... | 20 |
| 5. | Електрично възбуждане на резонансни осцилации на полусферична висяща капка | 25 |
| 6. | Приложения на електрически възбудени резонансни осцилации на полусферична капка | 30 |
| 7. | Основни приноси в дисертацията | 39 |
| 8. | Литература | 41 |
| 9. | Публикации, включени в дисертацията..... | 44 |

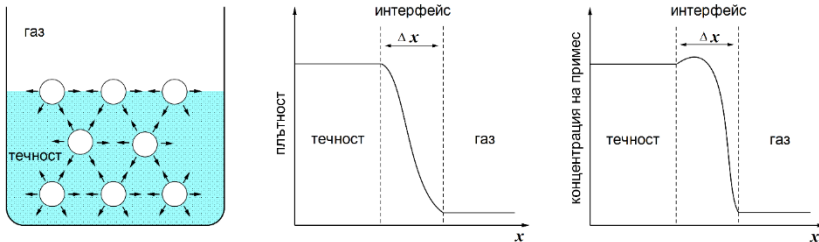
Дисертацията съдържа 111 страници, 55 фигури, 7 таблици и 95 библиографски източника.

Дисертационният труд е обсъден на заседание на катедрен съвет в катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“ при Физически Факултет на СУ „Св. Климент Охридски“, проведено на 13.10.2016 г. и е насочен за обсъждане от Факултетния съвет.

1. Въведение

1.1. Свойства на интерфейса течност-въздух и неговата роля като кръстопът на различни физико-химични процеси

Граничната повърхност между две различни среди се нарича интерфейс. Интерфейсът се характеризира с рязка промяна на физичните свойства между двете среди на разстояние Δx от порядъка на няколко молекулни размера. Интерфейсът е стабилна структура поради възникване на повърхностна енергия, която му пречи да се разпадне.



Фиг. 1.1. Възникване на интерфейс на границата между две среди

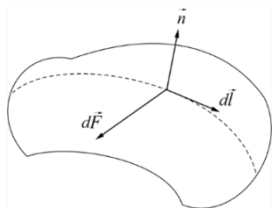
Силите на привличане между молекулите в интерфейса течност-газ са анизотропни, като привличането към течната фаза е по-голямо от привличането им към газовата фаза (фиг. 1.1). Това води до формиране на резултантна сила, насочена към течната фаза, която е в равновесие с вътрешното налягане в течността. Молекулите на течността в интерфейса имат по-ниска енергия на свързване в сравнение с молекулите в обема. Тази разлика, или недостиг на свързваща енергия се нарича свободна повърхностна енергия G . Тя е пропорционална на броя частици от интерфейса и съответно на площта на гранична повърхност S .

Макровеличината повърхностно напрежение σ представлява свободната енергия на единица гранична повърхност, числено равна на работата W , която трябва да извършат външните сили при постоянни налягане, температура и количество вещество, за увеличаване площта на интерфейса с единица повърхност [1 – 4].

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dS} \right)_{n,p,T} = \left(\frac{dW}{dS} \right)_{n,p,T} \quad [\text{J/m}^2] \quad (1.1)$$

Като резултат течностите се стремят към намаляване (свиване) площта на интерфейса течност-газ. Тъй като сферата има минимална повърхност за единица обем, течностите приемат сферична форма под действие на повърхностното напрежение, когато не им действат други външни сили.

Повърхностното напрежение σ може да се дефинира също и като сила, действаща перпендикулярно на единица дължина l от линия, лежаща върху



Фиг. 1.2. Посока на силата, породена от повърхностното напрежение, върху ориентиран повърхнинен елемент

интерфейса (фиг. 1.2) [4]. Ориентацията на силата $d\vec{F}$ е тангенциална на повърхността и може да бъде определена от векторното равенство:

$$d\vec{F} = \sigma \vec{l} \times \vec{n} \quad [N], \quad (1.2)$$

където \vec{n} е единичен вектор, нормален на интерфейса. Съответно, повърхностното напрежение σ се дава от израза:

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad [N/m] \quad (1.3)$$

Интерфейсът течност-въздух наподобява кръстопът на различни физикохимични процеси поради наличието на транспортни явления, които определят свойствата и поведението на интерфейса. Очевидно, от обема на двете фази към интерфейса и обратно, протичат следните транспортни процеси:

- дифузия на молекули и молекулни агрегати
- миграция на заряди в електрично поле
- поток на енергия, в частност топлопроводност
- адсорбция и десорбция на молекули в интерфейса
- изпарение и кондензация
- конвективни потоци и т.н.

Движещите сили на този транспорт на материя и енергия са градиенти на различни полета. Например, градиентът на електричния потенциал е движеща сила за миграция на йонни заряди, градиентът на температурата води до топлопроводност, градиентът на електрохимичния потенциал предизвиква дифузия, градиентът на налягането води до възникване на конвективни микротоци и т.н.

Основната макровеличина, характеризираща интерфейса, е повърхностното напрежение. То силно зависи от структурата на интерфейсния монослой, а промените във времето на повърхностното напрежение носят информация за динамиката на процесите, които протичат в интерфейса и в двете съседни фази. Особен интерес представлява влиянието на сурфактантни макромолекули и техните агрегати върху свойствата на интерфейса, както и проникването на йони в повърхностния слой.

Параметърът, оценяващ влиянието на гравитационното поле върху сферичността на капката, е гравитационното число на Бонд, B_g , определено от съотношението между хидростатичното налягане и налягането на повърхностно напрежение [5]. Очевидно, за да няма съществени отклонения във формата на капката от идеална сфера, е необходимо числото на Бонд да има стойност, по-малка от единица.

$$B_g = \frac{\rho_h}{\Delta\rho} = \frac{\Delta\rho g R^2}{\sigma} \quad (1.4)$$

1.2. Резонанс на сферична течна капка. Формула на Рейли

Преди повече от век лорд Рейли пресмята резонансната честота f_n на n -тия резонансен мод на сферична течна капка с радиус R , повърхностно напрежение σ , плътност ρ и повърхностен заряд q [6, 7]:

$$f_n^2 = \frac{n(n-1)(n+2)\sigma}{4\pi^2\rho R^3} - \frac{n(n-1)q^2}{16\pi^3\rho R^6} \quad (1.5)$$

От (1.5) следва, че най-нискочестотният възможен резонансен мод на капката, който има физически смисъл, е при $n = 2$. Нарича се основен резонансен мод:

$$f_2^2 = 2\frac{\sigma}{\pi^2\rho R^3} - \frac{q^2}{8\pi^3 R^6} \quad (1.6)$$

Тази зависимост е валидна за идеална сферична капка, в отсъствие на деформиращи постоянни външни сили. При нормални условия плътността на повърхностния заряд е малка, вторият член в (1.5) е на порядъци по-малък от първия и може да се пренебрегне. Тогава изразът за резонансната честота f_2 на сферична капка се опростява, както следва:

$$f_2^2 = 2\frac{\sigma}{\pi^2\rho R^3} \quad (1.7)$$

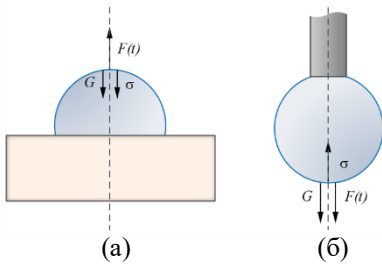
От (1.7) може да се определи повърхностното напрежение σ от резонансната честота f_2 при известна плътност ρ и известен радиус R на капката.

$$\sigma = f_2^2 \frac{\pi^2\rho R^3}{2} \quad (1.8)$$

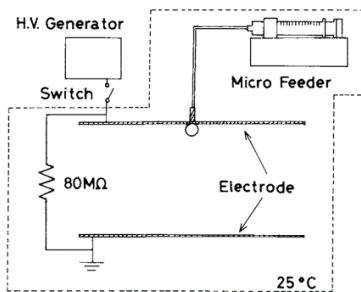
1.3. Методи за възбуждане на резонансни осцилации на висяща капка

В литературата са описани различни механични методи за възбуждане на принудени осцилации на поддържана отдолу (седаща) капка или на поддържана отгоре (висяща) капка, предизвикани от вертикални или хоризонтални механични трептения на поддържащата подложка [8–19]. Електрично възбуждане на осцилации се реализира предимно за седащи капки или чрез прилагане на хомогенно електрично поле [20, 21] или чрез влияние на електричното поле върху ъгъла на мокрене (electrowetting) [22–26].

Въпреки преобладаващите реализации на възбуждане на осцилации на седаща капка, изследванията на интерфейса течност-газ е по-добре да се провеждат с висяща капка. При прилагане на променлива с времето осевосиметрична сила $F(t)$ връщащата, възстановяваща сила за седаща капка се определя от комбинираното действие на повърхностното напрежение σ и на силата на тежестта G , както е показано схематично на фигура. 1.3 (а). За разлика от това, при висяща капка връщащата сила се определя единствено от повърхностното напрежение, фигура 1.3(б). Поради тази причина, в дисертацията е направен избор за възбуждане на осцилации на висяща капка.



Фиг. 1.3. Принципно представяне на основните сили: действащи на интерфейса течност-газ (а) седяща капка (б) висяща капка.



Фиг. 1.4. Схема на експерименталната установка, използвана от Цукада [32]

Принудени осцилации на висящи капки се реализират основно чрез външни механични вибрации, предизвикани от различни сили на въздействие:

- механични трептения на поддържащата дюза [27].
- механични трептения на държателя, предизвикани от пиезоелектричен преобразувател [28, 29]
- разклащане на капката от акустична вълна, разпространяваща се във въздуха [30]
- разклащане на капката от въздушна струя [31]

Електрично възбуждане на осцилации на висящи капки се използва много по-рядко отколкото при седящи. Ще разгледаме два случая, описани в литературата.

В разработката на Цукада (Tsukada) [32] е използвана експериментална схема, показана на фигура 1.4. Капка от воден разтвор на глицерин е провесена през дюза в еднородно електрично поле. Прилага се постоянно напрежение между плоски успоредни електроди (фиг. 1.4), от порядъка на 5 до 15 kV, при което капката се разтяга максимално под действие на електростатичната сила. Ако напрежението бързо се

изключи, освободената капка започва да трепти със затихване на собствената резонансна честота. С тази техника е измерено влиянието на различни фактори, влияещи върху характера на възбудените осцилации.

В друг случай, ДеПаули (DePaoli) е използвал нееднородно електрично поле, като капката е провесена от върха на метална игла, която служи като електрод [33]. Осцилациите се възбуждат от киловолтови импулси с променлива честота на повторение. Целта на проведените експерименти е да се изследва хистерезисът на контактния ъгъл.

В настоящата дисертация е разработен метод за електрично възбуждане на осцилации, при който разположението на електродите и геометрията на полето са както при ДеПаули. Разликата е, че не прилагаме високоволтови импулси, а комбинация от нисковолтово синусоидално напрежение, от порядъка на 20 V_{р-р}, и постоянно токово напрежение, от порядъка на 100 V.

1.4. Преглед на тензиометричните методи с висяща капка

1.4.1. Резонансна тензиометрия на висяща капка

Ще разгледаме механичен тензиометричен резонансен метод, разработен от Майер (Meier) и др., наречен „Oscillating drop surfactometer“ (ODS) [34], като го сравним с разработения в дисертацията електричен метод.

Висяща капка се формира на края на тънка стъклена капилярна тръбичка с помощта на спринцовка. Висящата капка се привежда в осцилиращо движение чрез възбуждане на вертикални механични вибрации на капилярката, задвижвана от пиезоелектричен преобразувател. Пиезопреобразувателят има собствена резонансна честота и следователно неравномерен честотен спектър на излъчване. Друг недостатък на механичното възбуждане на осцилации е, че силата действа индиректно върху течността, като е приложена върху контактния контур на капилярката с капката. Понеже капилярката е много тънка, с външен диаметър 239 микрона, приложената сила действа почти точно. В резултат на това различните участъци от повърхността на капката трептят с различна фаза, което затруднява възбуждане на прецизни осевосиметрични моди. Фазовите изкривявания са още по-нежелателни, като се има предвид че фазовият сигнал в проекта на Майер се използва за определяне на дисипацията. От измерената резонансна честота се определя повърхностното напрежение. Допълнително, чрез измерване на затихващите трептения, или на фазовото отместване на резонанса на капката, се определя коефициентът на затихване.

За сравнение, използваната от нас електрична движеща сила няма собствен резонанс и следователно има равномерна честотна характеристика. Освен това електричната сила действа директно и едновременно, синфазно, върху цялата повърхност на капката, поради което възбудените моди са близки до идеални осевосиметрични моди.

Друг технически недостатък на модела на Майер е, че поради малкия диаметър на капилярката не могат да се окачат течни капки с ниско повърхностно напрежение, тъй като в този случай капката изпълзва нагоре по капилярката. Това ограничава възможността за изследване на сърфактанти с голяма концентрация.

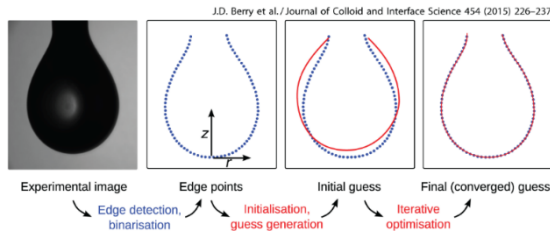
В настоящата дисертация този проблем е преодолян с използване на полусферична капка с голяма поддържаща площ, както е описано в глава 5.

1.4.2. Статична тензиометрия на висяща капка

Широко приложение намира тензиометричен метод базиран на измерване и анализ на деформациите на статична висяща капка (Drop Shape Analysis). Принципът на метода се базира на експериментално определяне на контура на висяща капка, след което се търси най-добро съвпадение на експерименталния контур с теоретичен профил, определен чрез числово решаване на уравнението на Янг-Лаплас. Теоретичният профил зависи от един

основен параметър – повърхностното напрежение. Стойността на параметъра, при която се постига най-добро съвпадение между теоретичния и експериментален профил, определя повърхностното напрежение [35].

Методът е бил приложен за първи път преди повече от 100 години, след като е било установено, че профилът на деформираната висяща капка се определя от числото на Бонд, B_g . [36, 37]. Били са разработени специални числови таблици, които позволяват да се определи числото на Бонд от експерименталния контур на капката. След като се знаят числото на Бонд, плътността на течността и радиусът на капката в апекса, може да се определи повърхностното напрежение [38]. На фигура 1.5 са показани основните стъпки, свързани с реализацията на метода.



Фиг. 1.5. Операции за постигане най-добро съвпадение на експерименталния и теоретичния контур (J.D. Berry et al. / J. C. I Sc. 454 (2015) 226–237)

1) прави се снимка на деформираната капка. 2) с помощта на детектор на ръбове се определят контурните точки. 3) прави се първоначален теоретичен профил. 4) чрез множество числови итерации на базата на уравнението на Янг-Лаплас се достига до пълно съвпадение на двата контура [39].

Съвременните реализации на метода са много по-точни, тъй като грешката на напасване между експерименталния и теоретичния профил се минимизира във всяка точка на контура.

Въпреки популярността и пазарно достъпната апаратура, основен недостатък на стационарната тензиометрия е нейната неприложимост при изследвания на малки, недеформирувани, капки с ниски стойности на числото на Бонд. Този въпрос е от особено значение за изследванията в микрофлуидните системи.

При резонансната тензиометрия този проблем не съществува, понеже се работи с малки недеформирувани от тежестта капки.

1.5. Актуалност и цели на дисертацията

Изследването на статичните свойства на интерфейса течност-въздух е особено важно и актуално с приложения в медицината, химическата промишленост, биологията и др. От друга страна, изследването на динамичните свойства на интерфейса може да донесе информация за процесите, свързани с транспортни или структурни промени в интерфейса и в двете съседни фази.

В дисертацията е разработен нов метод за възбуждане на резонансни осцилации на висяща течна капка чрез използване на електрична движеща сила. Основни цели на дисертацията са:

- Да се разработи резонансна тензиометрична методика с електрично възбуждане за изследване на динамичните и статични свойства на интерфейса течност-въздух.
- Да се изследват възможностите за получаване на информация за еластичните и вискозни свойства на течността чрез измерване Q-фактора на резонансната крива.
- Да се изследва възможността резонансните осцилации да се използват, от една страна, като сензор на повърхностно напрежение, и от друга страна, като средство за манипулиране свойствата на интерфейса течност-газ.
- Да се реализират конкретни приложения на разработената резонансна тензиометрична методика.

2. Възбуждане на резонансни осцилации на висяща сферична капка с помощта на електрично поле

В настоящата глава е описана, разработена от нас техника за електрично възбуждане на резонансни осцилации на висяща течна капка, която е алтернатива на методите за механично възбуждане на осцилации. Използвана е движеща електрична сила, която въздейства на всички течности, както проводящи, така и изолиращи, и която действа директно и синфазно върху обема и повърхността на капката [40].

2.1. Движещи електрични сили, действащи в обема и на повърхността на сферична капка

От класическата електродинамика е известно, че обемната плътност на електричните сили f_e в диелектрична среда се задава от следната формула [41].

$$f_e = \rho_c E - \frac{\epsilon_0}{2} E^2 \nabla \epsilon + \frac{\epsilon_0}{2} \nabla \left(E^2 \frac{d\epsilon}{d\rho} \rho \right) \quad (2.1)$$

Тук ρ_c е обемна плътност на свободните електрични заряди, E е вектор на интензитета на електричното поле, ϵ_0 е диелектричната проницаемост на вакуума, ϵ е диелектричната проницаемост на диелектрика, ρ е плътност на диелектрика. Първият член в дясната страна на равенство (2.1) описва Кулоновата сила. Вторият член представя силата, която възниква в нееднороден диелектрик, поставен в електрично поле. Последният член задава сила, наречена електрострикция, която явно зависи от уравнението на състоянието на диелектрика чрез израза $d\epsilon/d\rho$. Налягането p , което възниква от обемната плътност на електричните сили, се определя от равенството:

$$\nabla p = f_e \quad (2.2)$$

За диелектрична течност, в която няма свободни заряди, следва:

$$\nabla p = -\frac{\varepsilon_0}{2} E^2 \nabla \varepsilon + \frac{\varepsilon_0}{2} \nabla \left(E^2 \frac{d\varepsilon}{d\rho} \rho \right) = \frac{\varepsilon_0 \rho}{2} \nabla \left(E^2 \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right) \quad (2.3)$$

Приносът на градиента на диелектричната проникваемост е пренебрегнат поради факта, че в течности трудно възниква равновесен нееднороден диелектрик поради изравняващите дифузионни процеси. Интегрираме горното уравнение по произволна линия между две произволни точки 1 и 2:

$$p_2 - p_1 = \frac{\varepsilon_0 \rho}{2} \left[E^2 \frac{d\varepsilon}{d\rho} \right]_1 \quad (2.4)$$

В еднородно електрично поле, ако точките 1 и 2 са разположени в течността, налягането е нула. Следователно налягане, различно от нула, ще възниква само върху интерфейса, при условие че точките са от двете страни на интерфейса.

Накрая, използваме уравнението на Клаузиус-Мосоти [41, 42]:

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3\rho} \quad (2.5)$$

След заместване на (2.5) в (2.4) получаваме:

$$p_2 - p_1 = \left[\frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \frac{(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2)}{3} \right]_1 \quad (2.6)$$

В еднородно електрично поле възниква налягане само върху интерфейса, което лесно може да се оцени:

$$p = \frac{3}{2} \varepsilon_0 E_0^2 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \quad (2.7)$$

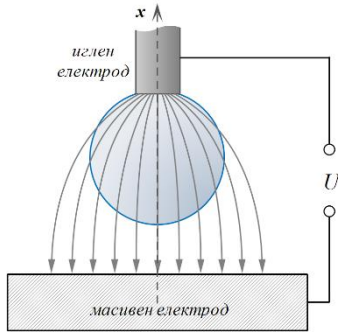
тъй като полето в течността е с постоянна стойност, задавана от формулата [41]:

$$E = \frac{3}{2 + \varepsilon} E_0 \quad (2.8)$$

Вижда се, че електричната сила е различна от нула за всички течности, тъй като тяхната диелектрична константа е винаги по-голяма от единица (диелектричната константа на въздуха).

В нееднородно електрично поле освен повърхнинната електрична сила върху интерфейса, действат и обемни сили, които се определят от пространственото разпределение на електричното поле в течността.

При използваната от нас геометрия на електродите електричното поле е нееднородно, но е симетрично спрямо оста x , съосна с игления електрод и минаваща през апекса на капката (фигура 2.1). Вижда се, че поради симетрията сумарната сила е насочена по оста x и възбужда осевосиметрични резонансни модове.



Фиг. 2.1. Геометрия на електродите и силови линии на електричното поле

Влиянието на гравитационното поле на Земята върху сферичната форма на капката се оценява с помощта на числото на Бонд (1.4). Аналогично, влиянието на постоянното електрично поле върху сферичността на капката се оценява с помощта на електричното число на Бонд B_e , което се дефинира като отношение на електричната сила към силата на повърхностно напрежение, [43, 44]:

$$B_e = \frac{\varepsilon R E^2}{\sigma} \quad (2.9)$$

Критичната стойност на електричното поле E_c , над която възникват деформации, се получава от равенството $B_e = 1$. След заместване стойностите на съответните величини, се получава $E_c = 100 \text{ kV/m}$. Използваното от нас правотоково напрежение е от порядъка на $E = 10 \text{ kV/m}$. Това гарантира, че електричното поле не деформира капката.

Движещата електрична сила (2.6) е пропорционална на E^2 . Ако приложим едновременно правотокова компонента E_{DC} и променливотокова компонента E_{AC} , от прости тригонометрични преобразувания, се вижда, че електричната сила има една компонента с честотата на променливото поле и втора компонента на удвоена честота (втора хармоника):

$$E = E_{DC} + E_{AC} \sin \omega t \quad (2.10)$$

$$E^2 = \left(E_{DC}^2 + \frac{1}{2} E_{AC}^2 \right) + 2 E_{DC} E_{AC} \sin \omega t - \frac{1}{2} E_{AC}^2 \cos 2\omega t \quad (2.11)$$

Първият член в (2.11) предизвиква постоянна деформация, вторият член описва принудени трептения с честотата на полето, а третият член изразява втора хармоника с удвоена честота. В отсъствие на правотокова компонента, $E_{DC} = 0$, се наблюдава единствено сила на втора хармоника:

$$E^2 = \frac{1}{2} E_{AC}^2 - \frac{1}{2} E_{AC}^2 \cos 2\omega t \quad (2.12)$$

Когато $E_{DC} \gg E_{AC}$ втората хармоника се пренебрегва, силата $f_e(t) \approx E^2$ се линеаризира спрямо E_{AC} и става пропорционална на E_{DC} :

$$f_e(t) \approx 2 E_{DC} E_{AC} \sin \omega t \quad (2.13)$$

Прилагането на правотокова компонента има за цел да поляризира интерфейса и да усилва сигнала на основната честота.

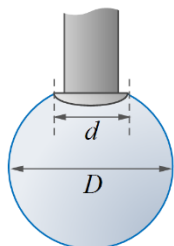
2.2. Експериментална установка за възбуждане и изследване на резонансни осцилации на висяща капка

За да изследваме електрическо възбуждане на резонансни осцилации на висяща капка, разработихме лабораторна експериментална установка, която позволява формиране на капка, оптическа регистрация на възбудените осцилации и компютърна обработка на получените резултати. Принципът на действие е представен схематично на фигура 2.2.



Фиг. 2.2. Принципно схема на експериментална установка за електрическо възбуждане на механични осцилации на висяща капка

Върху метален пръчков електрод (3), с помощта на микропипета, окачваме капка от изследваната течност с точно определен обем. Съотношението на диаметър на електрода d към диаметър на капката D е приблизително 0.5, така че капката да има форма, близка до сферична, и достатъчно свобода на движение, и едновременно да има стабилна опора.



Фиг. 2.3. Пръчков електрод

Използван е пръчков електрод с диаметър $d = 1,5 \text{ mm}$ и с форма, показана на фигура 2.3: За намаляване на контактния ъгъл, както и за предотвратяване „пълзенето“ на течността нагоре, електродът има специфична гъбовидна форма с остър ръб, както е показано на фигура 2.3. От генератор (1) подаваме синусоидално напрежение към усилвател на напрежение. Допълнително, от правотоков източник (2), се подава право напрежение на електродите (3) и (4). Междueleктродното разстояние е $5 \div 6 \text{ mm}$. Капката е в контакт единствено с електрода, на

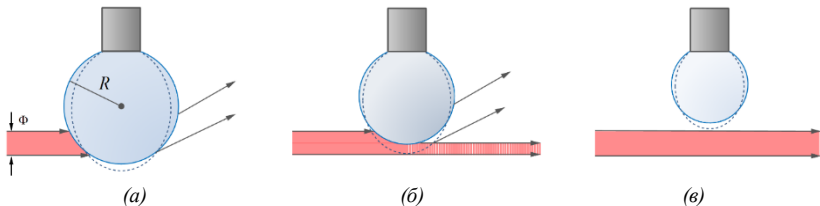
който е окачена, и е напълно изолирана от другия електрод. Така между електродите не протича електричен ток. Характерни стойности на подаваното напрежение са $U_{AC} = 10 \div 30 V_{p-p}$ и $U_{DC} = \pm 100 V$. Трептенето на капката модулира светлинната интензивност на He-Ne лазерен сноп, която попада върху фотодетектора (5). Полученият електричен сигнал се усилва и се подава в цифров осцилоскоп (6). Данните за сигнала се записват в компютър за по-нататъшен анализ.

2.3. Оптична регистрация на трептене на капката

За регистрация на осцилациите на капката се използва He-Ne лазерен сноп, модулиран от трептенето на капката. За да се избегне нагриване на капката, лазерното лъчение е отслабено с помощта на сив филтър до около $100 \mu\text{W}$. Чувствителността на оптичката система за регистрация се определя от диаметъра на капката, диаметъра на лазерния сноп и тяхното взаимно разположение. Разработени са две оптически схеми, с тесен лазерен сноп и с широк лазерен сноп.

2.3.1. Тесен лазерен сноп

При използване на лазерен сноп с диаметър Φ , значително по-малък от диаметъра на капката, амплитудата на модулирания сигнал зависи от положението на снопа спрямо капката. Когато светлинният сноп изцяло попада върху капката, фигура 2.4(а), целият лазерен лъч се пречупва, върху детектора не попада светлина и не се регистрира сигнал.

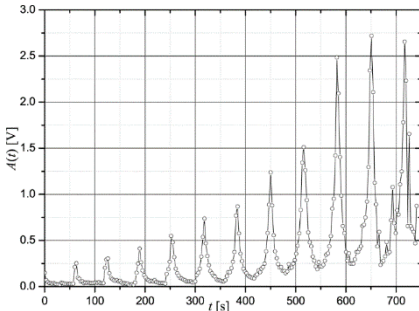


Фиг. 2.4. Работни положения при използване на тесен лазерен сноп: (а) отсъствие на сигнал, (б) работна позиция, (в) отсъствие на сигнал.

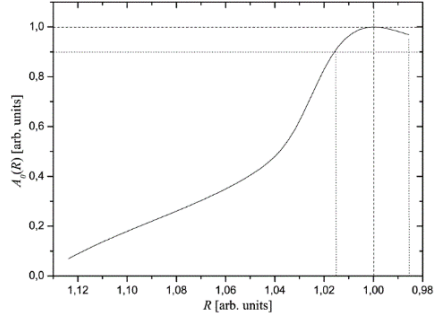
В друго крайно положение, фигура 2.4(в), лазерният лъч минава под капката без да взаимодейства и отново не се формира сигнал. Оптимална оптическа настройка се получава, когато апексът на капката е позициониран приблизително в средата на лазерния сноп, фигура 2.4(б). В този случай интензивността на пречупената светлина се променя пропорционално на амплитудата на трептене.

За да оценим чувствителността на оптичката регистрация при различни положения на капката, проведохме повтарящо се сканиране на резонансни криви, докато размерът на капката намалява от изпарение, фигура 2.5. Резонансът на капката многократно се сканира честотно в интервал $40\text{-}50 \text{ Hz}$ за време $t = 60 \text{ s}$ и се измерват амплитудите в резонансния максимум $A_0(t)$. В началния момент капката е близко до положение (а) от фигура 2.4. и сигналът е слаб. Амплитудата бързо нараства, когато капката се доближава до оптимално положение (б). В края на измерването капката е достигнала положение (в) от фигура 2.4. и сигналът се губи. За да получим зависимостта на амплитудата на сигнала в резонансния максимум от радиуса $A_0(R)$, определяме резонансния радиус $R_0(t)$ от уравнение (1.7), като измерваме съответната резонансна честота. Построяваме зависимостта на амплитудата от радиуса $A_0(R)$ показана на

фигура 2.6. Чувствителността на оптичката регистрация κ се определя от отношението $\kappa = A_0/a_0$, където A_0 е амплитудата на регистрирания сигнал в резонанс, a_0 е амплитудата на деформация на капката в резонанс. Като се има предвид че a_0 се изменя много слабо, когато R се мени в малки граници, тогава $A_0(R)$ е мярка за чувствителността на оптичката регистрация от радиуса R . От графиката на фигура 2.6 се вижда силно нелинейно изменение на чувствителността на системата за регистрация в зависимост от радиуса или от положението на апекса на капката.



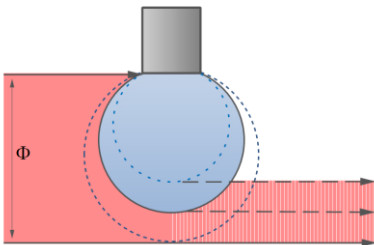
Фиг. 2.5. Последователно повтарящи се резонансни криви на водна капка



Фиг. 2.6. Зависимост на чувствителността на оптичката регистрация от радиуса на водна капка

Основен недостатък на тесния лазерен сноп е, че оптималната оптичката настройка е нестабилна и трудно се поддържа постоянна, поради което чувствителността силно се променя. Предимство на метода е голямата дълбочина на модулация, при което могат да се регистрират малки амплитуди на трептене.

2.3.2. Широк лазерен сноп

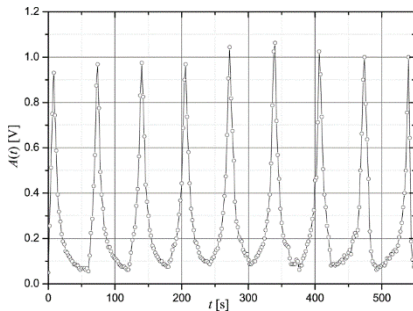


Фиг. 2.7. Работно положение при използване на широк лазерен сноп

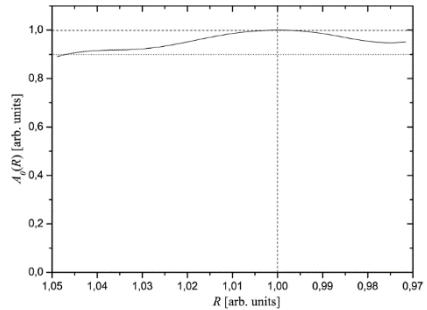
С помощта на телескопична оптичката система разширяваме лазерния сноп до диаметър, надвишаващ този на капката, фигура 2.7. Така амплитудата на регистрирания сигнал зависи слабо от положението на капката в сечението на снопа. По този начин преодоляваме проблемите, свързани с нестабилната оптичката настройка при тесен лазерен сноп. От фигура 2.7. се вижда,

че модулацията на интензивността на широк лазерен сноп, предизвикана от осцилиращата капка, се дължи на променливото засенчване от осцилиращата капка. Аналогично на случая с тънък лазерен сноп, проследяваме измененията на резонансната амплитуда $A_0(t)$ на изпращаща

се водна капка. Резултатите от повтарящо се сканиране на резонанса при различно R са показани на фигура 2.8. За разлика от случая с тънък лазерен сноп, при широк сноп амплитудите на резонансните пикове са близки.



Фиг. 2.8. Последователно повтарящи се резонансни криви на капка при изпарение



Фиг. 2.9. Зависимост на чувствителността на оптическа регистрация от радиуса на капка

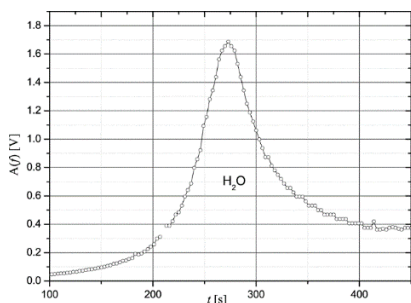
От експериментално определените резонансни честоти f_0 , определяме съответните резонансни радиуси R_0 и построяваме зависимостта на чувствителността на оптическа регистрация от радиуса, както е показано на фигура 2.9. Получените резултати показват предимствата на тази техника по отношение на постоянната чувствителност. Дълбочината на модулация е по-малка от случая на тънък лазерен сноп, но оптималната оптична настройка е стабилна.

2.4. Определяне на резонансната честота на висяща капка

Резонансната крива може да се получи чрез сканиране на честотата при постоянен радиус или чрез сканиране на радиуса при постоянна честота на трептене. Друг елегантен способ за определяне на резонансната честота е чрез възбуждане на осцилации с помощта на електричен сигнал с широк честотен спектър, при което капката се възбужда на собствената си резонансна честота без сканиране. Обаче за постигане на големи амплитуди на трептене са нужни по-силни електрични полета, тъй като електричната енергия е разпределена в широк спектър.

2.4.1. Описване на резонансна крива чрез сканиране на радиуса на капката при изпарение

Резонансната крива може да се опише при постоянна честота и променящ се от изпарението радиус, както е показано на фигура 2.10. От получената резонансна крива може да се определи резонансният радиус на капката и като знаем фиксираната резонансна честота, може да се приложи формулата на Рейли (1.7) за определяне на повърхностното напрежение. При този метод за сканиране трябва да се определи точно резонансният



Фиг. 2.10. Резонансна крива на изпарение на капка от дейонизирана вода при фиксирана честота

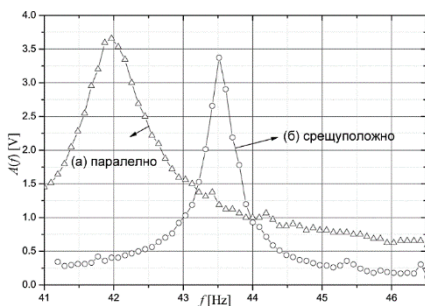
радиус. Това предполага наличието на точен софтуер за измерване на радиуса в реално време.

На фигура 2.10. е показана резонансна крива, получена при изпарение на капка от дейонизирана вода, за голям интервал от време $t = 500$ s.

2.4.2. Описване на резонансна крива чрез сканиране на честотата

Резонансната честота може да бъде определена от максималната амплитуда на резонансната крива, получена чрез сканиране на честотата. Сканирането може да стане по два начина:

- Паралелно на изпарението (фиг. 2.11(а)) от ниски към високи честоти.
- Срещуположно на изпарението (фиг. 2.11(б)) от високи към ниски честоти.



Фиг. 2.11. Резонансни криви на капка от дейонизирана вода при: (а) паралелно сканиране, и (б) срещуположно сканиране.

На фигура 2.11 са показани резонансните криви за вода, получени при бавно честотно сканиране за 3 мин. Вижда се, че при паралелно сканиране резонансната крива е уширена, тъй като резонансната честота се отества в посоката на сканиране. При срещуположно сканиране резонансната крива е стеснена, понеже резонансната честота се мести срещу сканирането. Има два способа да се избегне влиянието на изпарение на капката:

- да се използва бързо честотно сканиране ($\Delta t < 30$ s), при което радиусът на капката се изменя пренебрежимо малко.
- да се използва схема за компенсиране на изпарението чрез автоматично поддържане на постоянен радиус.

2.4.3. Определяне на резонансната честота чрез Фурие анализ (FFT) на регистрирания сигнал

Когато трябва да се измерват бързи промени на повърхностното напрежение чрез определяне на резонансната честота в реално време,

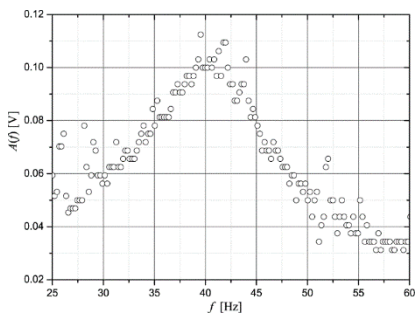
незаменим бърз и точен метод е Фурие анализът на получения сигнал за амплитудата на трептене. Идеята е да се приложи електричен сигнал със широк честотен спектър, като капката ще реагира с най-голяма амплитуда на трептене на честотата на основния резонансен мод. Тогава резонансната честота се получава чрез бърз Фурие анализ (FFT) на сигнала за амплитудата на трептене на капката. Тази операция се извършва в реално време от процесора на цифровия осцилоскоп (6) от фигура 2.2.

Прилагането на електрически сигнали с различна форма показва, че най-добра ефективност се постига при използване на трионовидно напрежение. Честотният спектър на сигнал с трионовидна форма се характеризира с почти еднакви амплитуди в широк честотен интервал. При този метод отпада нуждата от прилагане на допълнително правотоково напрежение. Основен недостатък са по-малките амплитуди на трептене на капката в резонанс и съответно необходимостта от прилагане на по-високи електрически напрежения, от порядъка на 150 V_{p-p}.

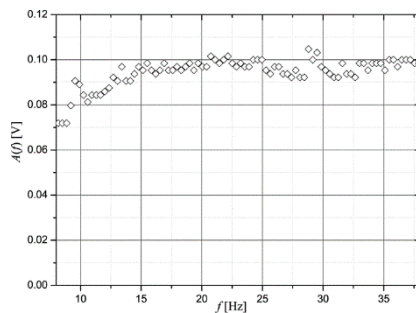
3. Приложения на електрически възбудени резонансни осцилации на висяща сферична капка

3.1. Електрично възбуждане на основен резонансен мод на сферична капка от различни течности

С помощта на експерименталната установка, описана в глава 2.2, възбудихме резонансни осцилации на сферична висяща капка от различни течности. Получените резултати показват, че електричната движеща сила, описана в глава 2.1, има универсален характер и възбужда осцилации на капката при всички изследвани течности [45]. На фигура 3.1 е показана резонансна крива, получена от трансформаторно масло. Течността е нелетлива и въпреки голямото време за сканиране от почти 8 минути, резонансната крива е симетрична, което показва, че загубите на капката от изпарение са пренебрежимо малки.



Фиг. 3.1. Резонансна крива на сферична капка от трансформаторно масло при честотно сканиране



Фиг. 3.2. Резонансна крива на сферична капка от глицерин при честотно сканиране

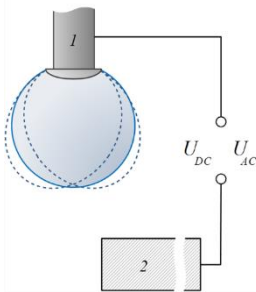
На фигура 3.2 е показана честотна зависимост на амплитудите на трептене на капка от глицерин, който е силно вискозна течност. Амплитудите са почти еднакви за целия сканиран честотен диапазон. Резонансна честота практически не може да се определи, понеже резонансната крива е с много голяма ширина поради големите вискозни загуби.

Методът за електрично възбуждане на резонансни осцилации може да се използва също и за изследване на процеси, свързани с изпарението на течни капки. Действително от основното уравнение на Рейли (1.7) се вижда, че от промяната на резонансната честота df_0/dt може да се определи изменението на радиуса на капката dR/dt и от там да се определи скоростта на изпарение.

3.2. Електрично възбуждане на ротационен резонансен мод на сферична капка

Южнокорейска група [30] е показала, че когато периодична външна сила е насочена странично, перпендикулярно на отвесната ос на капката се възбужда резонансен мод, който не се определя от релаксиращата сила на повърхностното напрежение, а от инерчните гравитационни сили. Капката извършва странични осцилации и може да се разглежда като въртящо се махало с дължина R и ъглова честота ω . При резонанс центростремителната сила $F_c = mR\omega^2 \approx \rho R^3 R\omega^2$ се балансира от гравитационната сила $F_g = mg \approx \rho R^3 g$ и така се получава резонансна честота, определена от формулата:

$$\omega = \sqrt{\frac{g}{R}} \quad (3.1)$$



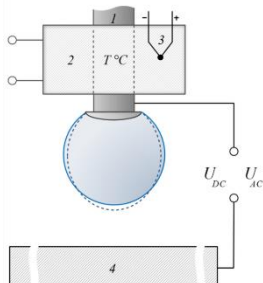
Фиг. 3.3. Разположение на електродите при генериране на ротационен мод

В проведения експеримент [30] ротационен мод е възбуден от странично насочена акустична вълна, разпространяваща се във въздуха. За да проверим твърдението от глава 2.1, че електричната сила е насочена по силовите линии на електричното поле, разместихме електродите, както е показано на фигура 3.3, така че резултантната движеща електрична сила да има ненулева компонента в направление, напречно на оста на капката. При такава геометрия на електродите установихме, че така насочената електрична сила възбужда ротационен мод с резонансна честота, по-ниска от основния мод на Рейли.

3.3. Изследване на интерфейса електролит-въздух

Фактът, че йоните влияят на повърхностното напрежение на границата електролит-въздух, е известен преди повече от век. Въпреки това адсорбцията на йоните в повърхностния слой и съответните структурни промени, остават дискуссионни [46–50].

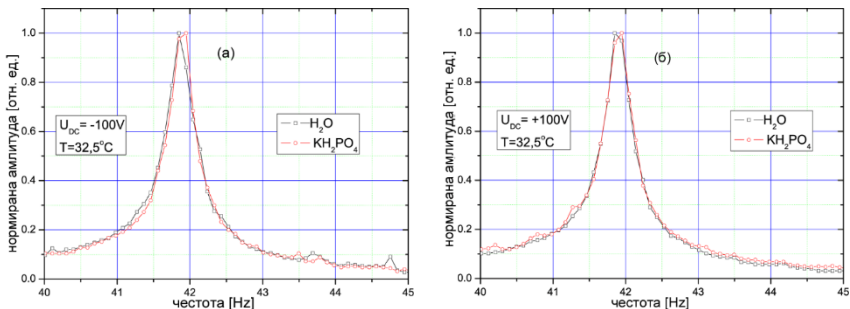
Електричното възбуждане на резонансни осцилации в течни капки може да се приложи като нов инструмент за изследване свойствата на интерфейса електролит-въздух [45]. За да определим влиянието на йоните върху свойствата на интерфейса, сравняваме резонансните криви, получени от еднакви капки дейонизирана вода и електролитен разтвор.



Фиг. 3.4. Сферична капка с пръчков електрод, елемент на Пелтие и термодвойка

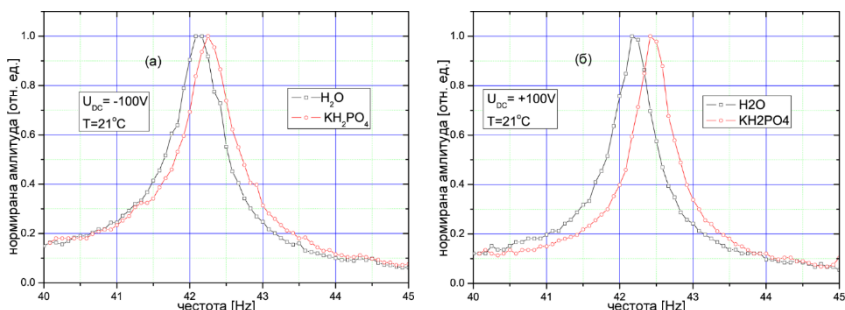
Влиянието на йоните е изследвано при различни температури и различна поляризация на правото електрично поле. Използван е воден разтвор на KH_2PO_4 с концентрация $c_m = 0,01$ mol/l. Към експерименталната установка, описана в глава 2.2, е добавена система за промяна и контрол на температурата, състояща се от Пелтие елемент (2) и термодвойка (3), както е показано на фигура 3.4. На фигура 3.5 са сравнени резонансните криви на капки от дейонизирана вода и електролита, получени при две поляризиращи напрежения $U_{\text{DC}} = \pm 100$ V и температура $T = 32,5^\circ\text{C}$. Двете

резонансни криви практически съвпадат. Поради високата кинетична енергия на водните молекули, йоните не могат да мигрират в близост до интерфейса и не променят свойствата му, характерни за чиста вода.



Фиг. 3.5. Резонансни криви на капки от дейонизирана вода и електролит при $T=32,5^\circ\text{C}$ и различни поляризиращи напрежения

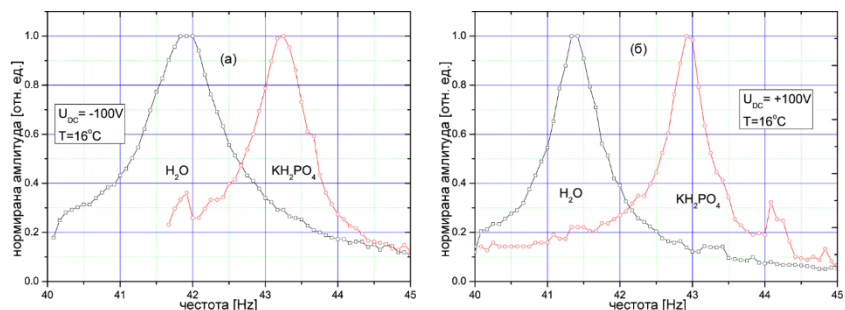
На фигура 3.6 са показани резултатите за температура 21°C . Забелязва се разлика между резонансните криви на водата и електролита, при което резонансната честота, съответно повърхностното напрежение на електролита, нарастват.



Фиг. 3.6. Резонансни криви на капки от дейонизирана вода и електролит при $T=21^{\circ}\text{C}$ и различни поляризации напрежения

Посоката на електричното поле оказва слабо влияние върху отместването на резонансната честота, което показва че при тази температура анионите и катионите проникват слабо в повърхностния слой и променят по еднакъв начин свойствата на интерфейса.

При температура 16°C разликата в резонансите криви е значително по-голяма, както е показано на фигура 3.7. Освен това има разликата при различните поляризации, която показва че анионите проникват по-лесно в интерфейса и съответно променят в по-голяма степен свойствата и структурата му в сравнение с катионите.



Фиг. 3.7. Резонансни криви на капки от дейонизирана вода и електролит при $T=16^{\circ}\text{C}$ и различни поляризации напрежения

Очевидно, при по-ниските температури $21^{\circ}\text{C} \div 16^{\circ}\text{C}$, влиянието на йоните върху повърхността се засилва поради улеснената миграция на йони към интерфейса. Причината за нарастване на повърхностното напрежение на електролита е свързана с повишената способност на йоните да се адсорбират в близост до интерфейса при ниски температури, съпроводено с укрепване на межумолекулните връзки.

Тъй като между електродите не протича ток и съответно не се извършват окислително-редукционни реакции, интерфейсът електролит-въздух може да се разглежда като двоен електричен слой между идеално поляризуем електрод и йонен разтвор. В този случай може да се приложи уравнението

на Липман (3.2), което дава връзка между изменението на повърхностното напрежение $\partial\sigma$, плътността на повърхностния заряд q и изменението на електричния потенциал ∂U на интерфейса течност-въздух [51]:

$$-q = (\partial\sigma/\partial U) \quad (3.2)$$

Понеже електродът и противойоните в двойния електричен слой са винаги противоположно заредени, е валидно неравенството $q\partial U < 0$. От (3.2) следва, че повърхностното напрежение нараства, когато зарядът на интерфейса нараства в резултат на йонна адсорбция т.е. $\partial\sigma = -q\partial U > 0$. Това потвърждава наблюдаваното в експеримента нарастване на резонансната честота, съответно на повърхностното напрежение, в електролитния разтвор при ниска температура и приложено право електрично поле.

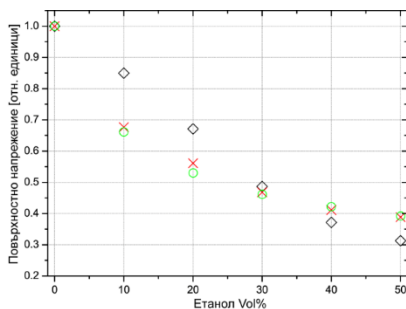
В заключение може да обобщим, че представената експериментална техника предлага нови възможности за изследване свойствата на интерфейса електролит-въздух.

3.4. Измерване на повърхностно напрежение с висяща сферична капка

За да проверим възможността за определяне на повърхностното напрежение с електрично възбудени резонансни осцилации на сферична висяща капка сме изследвали водни разтвори на етанол с различни концентрации, за които стойностите на повърхностното напрежение са добре известни от литературата.

От формулата на Рейли (1.6) може да бъде пресметнато повърхностното напрежение σ с отчитане на повърхностния заряд q :

$$\sigma = f_2^2 \frac{\rho\pi^2 R^3}{2} + \frac{q^2}{16\pi R^3} \quad (3.3)$$



Фиг. 3.8. Относително повърхностно напрежение на водни разтвори на етанол: кръг – еталонни данни, ромб – резултати без отчитане на повърхностен заряд, х – резултати с отчитане на повърхностен заряд.

Стойностите на плътността ρ могат да се намерят в справочници, а радиусът R на капката се поддържа постоянен и еднакъв за всяко измерване. Литературните и експериментални стойности на повърхностното напрежение са нормирани спрямо стойността за водата. Получените резултати са представени на фигура 3.8. Експерименталните резултати (ромбове), получени без отчитане на повърхностни заряди $q = 0$, се различават от еталонните резултати (кръгове).

За по-добро съвпадение между експериментални и еталонни резултати отчитаме влиянието на повърхностните заряди, т.е. втория член в (3.3).

Повърхностният заряд може да се оцени с помощта на следния опростен модел. Приемаме, че чистата вода има повърхностен заряд q_w , а чистият етанол: q_{et} . Молекулите на етанола и водата имат диполни моменти и образуват водородни връзки помежду си. Ако една молекула етанол се свърже чрез водородна връзка с една молекула вода, то общият диполен момент на двете молекули намалява. По този начин увеличението на броя на водородните връзки между водни и етанолови молекули в разтвора води до намаляване на общият повърхностен заряд q , като изменението е пропорционално на концентрацията на двата компонента. Така за малко x е валидна следната зависимост за повърхностния заряд q , където x е обемната концентрация на етанола:

$$q^2 = q_w^2 - q_w q_{et} (1 - x)x \quad (3.4)$$

Стойностите за q_w и q_{et} са неизвестни и затова ги приемаме за свободни параметри, които варираме числово, докато се получи най-добро съвпадение с еталонните данни. Най-добро съвпадение между експерименталните данни и еталонните стойности се получава при съотношение $q_w/q_{et} = 0,53$.

4. Изследване на течности чрез измерване и анализ на Q -фактора на висяща квазисферична капка

Доброто познаване на вискоеластичните свойства на интерфейса течност-въздух е от важно значение както за характеризиране на различни биологични (меки) материали, така и за контрол на различни физикохимични процеси, използвани в индустрията.

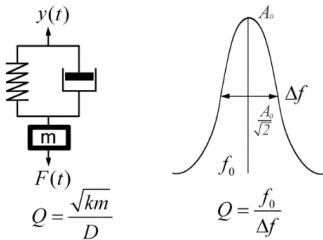
Електрическото възбуждане на резонансни трептения на висяща течна капка позволява да се определи резонансната крива и оттам механичният Q -фактор на капката. По дефиниция Q -факторът се определя като отношение между съхранената енергия и енергетичните загуби за един период на трептене. Понеже потенциалната енергия на капката, разглеждана като пружина, зависи от еластичния модул, а загубите зависят от вискозитета на течността, то измерването на Q -фактора позволява да се получи информация за еластичните и вискозни свойства на течността.

4.1. Експериментална установка и техника на измерване

Използвана е основната експериментална установка за изследване на резонансни осцилации на сферични капки, описана в глава 2.2, като е добавена система за промяна и контрол на температурата на (фиг. 3.4)[52]. От получената резонансна крива определяме Q -фактора, като заместим измерените резонансна честота f_0 и ширина на кривата Δf в израза:

$$Q = f_0/\Delta f \quad (4.1)$$

4.2. Едномерен механичен модел на осцилиращо вискоеластично тяло



Фиг. 4.1. Модел на Войт-Келвин и определяне на Q -фактора от резонансната крива

Вискоеластичното поведение на осцилираща висяща капка, може да се опише с модела на Войт-Келвин за вискоеластично тяло [53]. Моделът може да се представи като маса m , окачена на еластична пружина, свързана паралелно с вискозно бугало, фигура 4.1. Пружината отчита еластичните свойства на системата, а бугалото отчита триенето или вискозитета. Реакцията на системата $y(t)$ на външна сила $F(t)$ представлява сума от еластичната сила и силата на триене:

$$y(t) = kx + D \frac{dx}{dt} \quad (4.2)$$

където x е отклонението от равновесното състояние или амплитуда на деформацията под въздействието на външната сила, k е еластичният модул на пружината и D е коефициентът на триене на бугалото. При прилагане външна сила $F(t)$, за капка с маса m можем да запишем едномерно Нютоново уравнение на движение:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F(t) - kx - D \frac{dx}{dt} \quad (4.3)$$

Използването на едномерно уравнение на движението е оправдано частично от факта, че при използваната геометрия на електродите действащата външна електрична сила е ориентирана по оста на симетрия, успоредно на оста x . В такъв случай деформацията на капката е само в едно направление и еластичните свойства се определят само от разтягането на капката, т.е. от структурата и от междумолекулните взаимодействия. По този начин може да приемем k като израз на еластичния модул на капката. Уравнение (4.3) описва движението на хармоничен осцилатор, чиито Q -фактор е определен от следната зависимост:

$$Q = \sqrt{\frac{km}{D}} \quad (4.4)$$

Ако от равенство (4.1) определим Q , от (4.4) получаваме връзка между еластичния коефициент k и коефициента на загубите или вискозитета, т.е. може да се изследват вискоеластичните свойства на течни капки.

Най-важният резултат от прилагането на този опростен едномерен модел е това, че Q -факторът на капката се определя не само от вискозните загуби на триене D в течността, но и от еластичния модул k .

Законът на Стокс за силата на триене на твърда сфера с радиус R , потопена в ламинарна течност, дава необходимата връзка между коефициента на триене D и вискозитета μ :

$$D = CR\mu, \quad (4.5)$$

където C е безразмерна константа, определена от формата на потопеното тяло (за сфера $C = 6\pi$). Еластичните свойства на разтворите зависят от температурата и от концентрацията на разтвореното вещество. От (4.4) и (4.5) следва, че температурната или концентрационната зависимост на еластичния модул $k(T,c)$ може да се определи с точност до константа $L = CR$ с размерност [m]:

$$k(T,c) = L^2 \frac{\mu^2(T,c)Q^2(T,c)}{m(T,c)} \quad (4.6)$$

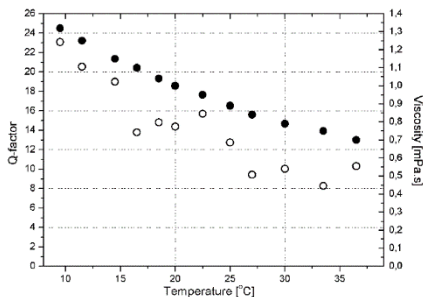
4.3. Експериментални резултати и коментари

Основната цел на проведените експерименти е изследване на температурната и на концентрационната зависимост на Q -фактора на осцилираща, висяща, сферична течна капка за различни течности. Q -факторът се определя експериментално, съгласно уравнение (4.1), а информация за вискоеластичните свойства на изследваните течности се получава на базата на уравнение (4.4), получено от едномерното уравнение на хармоничен осцилатор и от модела на Войт-Келвин.

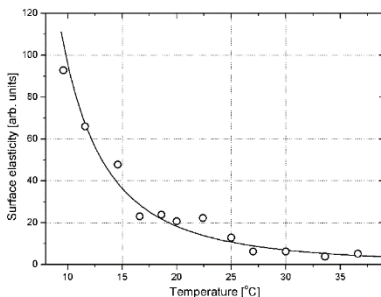
4.3.1. Експериментално определяне на температурните зависимости на Q -фактор и на еластичен модул k на висяща водна капка

На фигура 4.2 са показани експериментално установените стойности на Q -фактора (отворени окръжности) и стойности за вискозитета на водата $\mu_{H_2O}(T)$, взети от литературата [54], при различни температури (плътни окръжности). Вижда се, че Q -факторът се понижава с температурата, противно на очакванията, че намаляването на вискозитета при нагряване би трябвало да доведе до нарастване на Q -фактора. Очевидно експерименталните данни не могат да бъдат обяснени единствено от вискозитета на течността, а трябва да се отчете и влиянието на еластичността. Еластичният модул $k(T)$ е определен от уравнение (4.6) и резултатите са показани на фигура 4.3, на която се вижда, че еластичността на капката намалява с увеличаване температурата значително по-бързо, отколкото намалява вискозитетът. Причина за това може да се търси в интензивното разрушаване на водородните връзки с увеличаване на температурата, което води до деструктуриране.

Експерименталните точки се апроксимират с функцията: $k(T) \approx 1/T^{2.38}$, представена с непрекъсната линия на фигура 4.3, което може да се приеме като емпиричен закон за $k(T)$. Чистата вода е по-силно структурирана и с по-голям еластичен коефициент при ниски температури.



Фиг. 4.2. Температурна зависимост на вискозитета (пълтни окръжности) и Q -фактора (отворени окръжности) на дейонизирана вода



Фиг. 4.3. Експериментална температурна зависимост $k(T)$ на водна капка (отворени окръжности), апроксимационна крива (непрекъснатата линия)

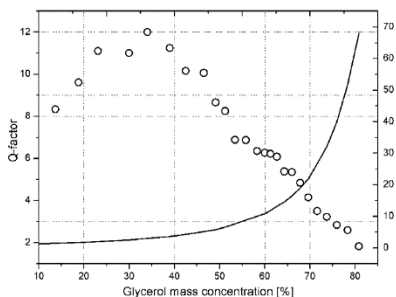
4.3.2. Вискоеластични свойства на водни разтвори на глицерол с различни концентрации

Глицеролът има добра разтворимост във вода поради факта, че изгражда стабилни водородни връзки с водните молекули, което влияе на еластичните свойства на интерфейса течност-въздух. Освен това, глицеролът се характеризира с високи стойности на обемен вискозитет, които определят общия вискозитет на разтвора. Поради тази причина водните разтвори на глицерол са подходящ обект за анализ чрез измерване на Q -фактора. Изследвани са водни разтвори на глицерол с различни концентрации при постоянна температура 20°C . Максималната концентрация на глицерола е 80% . При по-високи концентрации ширината на резонансната крива на капката е много голяма поради големите вискозни загуби и Q -факторът не може да бъде определен.

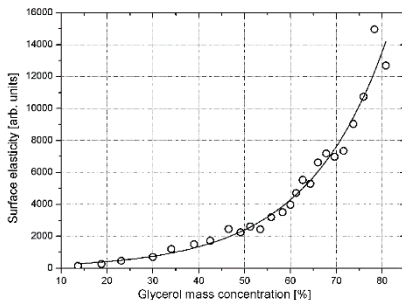
Данните за вискозитета на водни разтвори на глицерол при различни концентрации са взети от литературата [55] и са показани с непрекъснатата линия на фигура 4.4., а с отворени окръжности са отбелязани експериментално определените стойности за Q -фактора. Вижда се максимум на Q -фактора при концентрация на глицерола около 35% .

За определяне на концентрационната зависимост на еластичността използваме уравнение (4.6), където променливите зависят от концентрацията $c\%$. Получените резултати за воден разтвор на глицерин са показани на фигура 4.5. Експерименталните точки се апроксимират от експоненциален закон, както следва: $k(c) \approx \exp(0.057c)$, показан с непрекъснатата линия на фигура 4.5.

Бързото експоненциално нарастване на еластичността на капката с увеличаване концентрацията на глицерола се дължи на нарастващия брой водородни връзки между молекулите на глицерола и водните молекули.



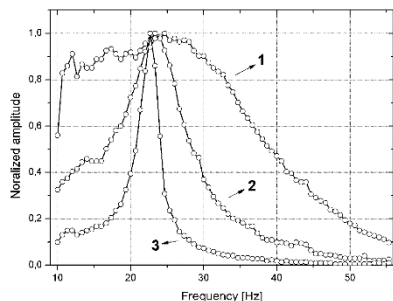
Фиг. 4.4. Концентрационна зависимост на вискозитета (непрекъсната линия) и Q -фактора (отворени окръжности) в водни разтвори на глицерол



Фиг. 4.5. Концентрационна зависимост на еластичния модул на водни разтвори на глицерол. Експериментални точки (отворени окръжности), апроксимираща крива (непрекъсната линия)

4.3.3. Вискоеластични свойства на водни разтвори на сърфактант натриев-додецил сулфат (SDS) и добавен електролит KCl

С измерване на Q -фактор може да се изследва воден разтвор на сърфактант SDS с концентрация $3,8 \times 10^{-3}$ mol/l при добавяне на различни количества електролит KCl. На фигура 4.6 са показани експерименталните резултати. В отсъствие на KCl, Q -факторът има ниска стойност, $Q \approx 0,8$ (крива 1). При въвеждане на електролит KCl с малка концентрация 7×10^{-3} mol/l, Q -факторът нараства до стойности $Q \approx 2$ (крива 2), и при по-голяма концентрация на KCl, равна на $1,2 \times 10^{-2}$ mol/l, Q -факторът нараства значително $Q \approx 6,5$ (крива 3).



Фиг. 4.6. Резонансни криви на капка воден разтвор на SDS при различни концентрации на KCl: (1) 0 M, (2) 7 mM, (3) 12 mM

Предвид на факта, че обемният вискозитет на разтвора остава близък до този на водата, практически постоянен за тези ниски концентрации на KCl и SDS, можем да предположим, че наблюдаваното значително увеличение на Q -фактора се дължи на нарастване еластичността на разтвора под влияние на йоните на електролита. От приложеното право електрично поле можем да съобразим, че така ориентираната поляризация захранва интерфейса с катиони K^+ . Така наблюдаваните промени в Q -фактора се дължат на структуроопределящата роля на катионите K^+ , които проникват в интерфейсия слой. Калиевите катиони имат малък радиус на хидратационната обвивка и се свързват стабилно към отрицателно заредените хидрофилни глави на SDS. Получените експериментални резултати, показани на фигура 4.6, са в

съгласие с модел, предложен от Варшински (WBLF) [56, 57], според който противойоните могат да проникнат в слоя на Щерн в интерфейса между заредените хидрофилни глави на SDS. Поради това нарастването на Q -фактора с увеличаване на концентрацията на КС1 се дължи на повишената еластичност на капката, предизвикана от структуриращото действие на противойоните, в случая K^+ .

Съществуват много методи за определяне вискозитета на течностите, и затова вискозитетът може да се счита за известен. Тогава предложената резонансна техника може да се използва като инструмент за изследване на еластичността на различни течности при различни условия.

5. Електрично възбуждане на резонансни осцилации на полусферична висяща капка

5.1. Трудности при измерване на повърхностно напрежение с висяща сферична капка

В условията на Земяното гравитационно поле капката трябва да бъде поддържана от контактна повърхност. За висяща капка контактната повърхност е над капката, а за седяща капка контактната повърхност е под капката. Реалните капки са деформирани под влияние на силата на тежестта, а движението на повърхността на капката е блокирано в областта на контактната повърхност. Докато гравитационните деформации на капката могат да се елиминират, като се използват капки с малък размер (малко число на Бонд), то влиянието на контактната повърхност не може да бъде избегнато.

За седяща капка Биш (Bisch) [58] и по-късно Перез (Perez) [8] въвеждат емпирична корекция, отчитаща влиянието на контактната повърхност във формулата на Рейли (1.7) за идеална сферична капка:

$$f_2(R) = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{R_e}{R_p} \right) \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho\pi^2 R^3}} \sqrt{\frac{r}{R}} \quad (5.1)$$

Тук R_e и R_p са съответно радиусите на екватора и на полюса на деформирана от силата на тежестта сфера, ρ и σ са плътността и повърхностното напрежение, r е радиусът на окръжността на контактната повърхност и R е радиусът на недеформирана сфера.

Първият множител в (5.1) изразява корекция, отчитаща гравитационната деформация, вторият множител представлява резонансната (Рейлиевска) честота на сферична капка, а третият член отчита влиянието на опорната, контактна повърхност. Отношението $(r/R) \leq 1$ е характеристичен фактор, които отчита влиянието на граничните условия на контактната повърхност. Факторът $(r/R)^{1/2}$ в уравнение (5.1) е получен за седяща водна капка.

За да изследваме влиянието на контактната повърхност за висяща капка, сме измерили зависимостите на резонансната честота от радиуса за висяща сферична капка при различни опорни повърхности и за различни течности. Получените експериментални криви $f_0(R)$ се апроксимират най-общо със степенна функция от вида $f_0(R)=R^x$, затова можем да въведем обобщен коригиращ фактор $(r/R)^{x/2}$, където x е свободен параметър. Стойността на параметъра x за всеки конкретен случай се определя от най-доброто съвпадение с експерименталните криви $f_0(R)$. За резонансната честота получаваме следната зависимост:

$$f_0(R) \approx \sqrt{\frac{\sigma}{\rho R^3} \left(\frac{r}{R}\right)^x} \quad (5.2)$$

Резултатите на Перез [8] за седяща водна капка се получават в частния случай при $x=1$.

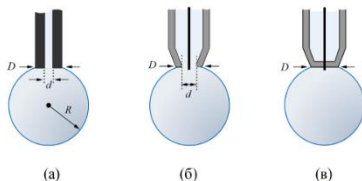
5.2. Зависимост на резонансната честота от радиуса на сферична капка при различни контактни повърхности и при различни течности

5.2.1. Зависимост на резонансната честота от радиуса на сферична капка при различни контактни повърхности

Експериментално са измерени кривите $f_0(R)$ за резонансната честота на сферична капка от дейонизирана вода, когато радиусът варира в диапазона от 0,7 mm до 0,95 mm. Капките са формирани и изследвани върху различни контактни повърхности, както следва:

1. Куха отворена стоманена игла с външен диаметър $D = 0,7$ mm и диаметър на отвора $d = 0,25$ mm, фигура 5.1.(а).
2. Кух отворен пластмасов накрайник с външен диаметър $D = 0,7$ mm и вътрешен диаметър $d = 0,4$ mm, фигура 5.1(б).
3. Пластмасов накрайник с външен диаметър $D = 0,7$ mm със запушен отвор, действащ като пластмасов пръчков електрод, фигура 5.1(в).

През осите на пластмасовите накрайници е прекарана тънка жичка, която представлява електрод за прилагане на електрично поле (фигура 5.1.):



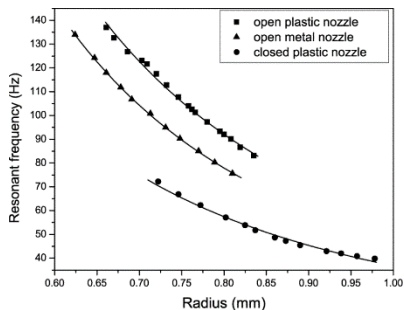
Фиг. 5.1. Видове накрайници, за окачване на сферична капка:
(а) отворен метален, (б) отворен пластмасов, (в) запушен пластмасов.

Експериментално е получена зависимостта на резонансната честота от радиуса на капката $f_0(R)$ за всеки вид накрайник. Свободният параметър x

от уравнение (5.2) е определен чрез апроксимиране на експерименталните зависимости $f_0(R)$ със степенна функция. Получените резултати са представени в таблица 5.1. и фигура 5.2.

Таблица 5.1. Експерименталните зависимости $f_0(R)$ и получени стойности на свободния параметър x за окачени сферични капки при различни контактни повърхности

| | отворена стоманена игла: | отв. пластмасов накрайник: | Запушен пластмасов накрайник |
|----------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| $f_0(R)$ | $f_0 = 47,9R^{-2.18}$ | $f_0 = 56,98R^{-2.15}$ | $f_0 = 36,75R^{-2.0}$ |
| x | 1,36 | 1,30 | 1,00 |



Фиг. 5.2. Зависимост на резонансната честота от радиуса $f_0(R)$ на сферична водна капка при различни опорни контактни повърхности

Вижда се, че стойностите на x почти не зависят от материала на дюзата (пластмаса или метал), но зависят от геометрията на дюзата (отворена или затворена). Този резултат е показателен за вероятното възникване при резонансните трептения на осцилиращ микротоков на течността през кухите накрайници.

5.2.2. Зависимост на резонансната честота от радиуса на сферична капка при различни течности

Получени са експериментални зависимости $f_0(R)$ за различни течности при еднакви условия на контактната повърхност – кух пластмасов накрайник. Резултатите са представени в таблица 5.2.

Таблица 5.2. Експериментални зависимости $f_0(R)$ и получените стойности на свободния параметър x за висящи капки от различни течности при еднаква контактна повърхност

| | Дейониизирана вода | KI 0.1M | KI 0.5M | $C_3H_8O_3$ 30% | $C_6H_5CH_3$ |
|----------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $f_0(R)$ | $f_0 = 56,98R^{-2.15}$ | $f_0 = 46,7R^{-2.25}$ | $f_0 = 46,37R^{-2.25}$ | $f_0 = 41,1R^{-2.29}$ | $f_0 = 32,73R^{-2.6}$ |
| x | 1,30 | 1,50 | 1,50 | 1,58 | 2,20 |

От таблица 5.2 се вижда, че стойността на x зависи от вида на течността, което прави невъзможно определянето на повърхностното напрежение σ от резонансната честота f_0 на неизвестна течност. Експерименталните резултати, описани в глава 3.4, при определяне на повърхностно напрежение на различни концентрации на етанол във вода са приемливи, понеже x факторът се запазва почти постоянен за изследваните разтвори и калибровката е възможна. В общият случай, обаче, използването на висяща сферична капка за измерване на повърхностно

напрежение очевидно се усложнява от неизвестния параметър x , който трябва да се определя експериментално.

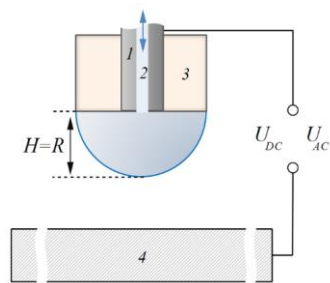
Това неудобство лесно може да се преодолее с използване на полусферична висяща капка, за която е изпълнено условието $r=R$. В този случай отношението $(r/R)^x$ е равно на единица за всяка стойност на x .

5.3. Подобрена експериментална установка

Експерименталната установка, описана в глава 2.2, е подобрена с въвеждането на нови възможности за контрол и управление на капката [59,60]. Основните нововъведения са следните:

- нов тип електроди за формиране на полусферична капка, както е показано на фигура 5.3.
- система за формиране и управление на размера на капката с помощта на спринцовка, задвижвана от микрометричен винт.
- софтуерна видеосистема за определяне на геометричните размери на капката.

Работната капка се формира с помощта на микроспринцовка с обем $10\mu\text{l}$. Буталото на спринцовката се премества от микрометричен винт. Стъпката на микрометричния винт е $5\mu\text{m}$, което съответства на промяна на обема $0,9\text{nl}$. За формиране на полусферична капка контактната повърхност е увеличена чрез добавяне на полиран тефлонов (PTFE) цилиндър, поставен съосно на иглата, както е показано на фигура 5.3.

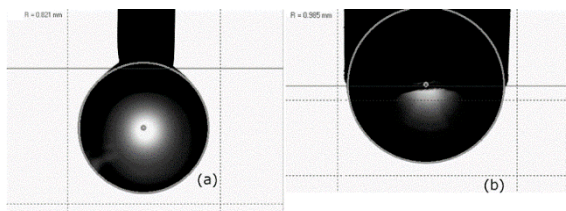


Фиг. 5.3. Геометрия на електродите за полусферична капка.

За да измерим геометричните размери на капката, е използван оптичен софтуерен метод. LED лампа осветява капката и контурът се наблюдава от CMOS видеокамера, свързана към компютър. Получените изображения на контура се анализират в реално време с помощта на специализиран софтуер, позволяващ прецизното определяне на размерите на капката с точност $1\mu\text{m}$. Използван е алгоритъм, който детектира ръбовете на контура и напасва върху контура изображение на окръжност с

известен радиус, докато се получи най-добро съвпадение между контура и окръжността (фигура 5.4). Така може да се определи точно радиусът на капката след съответна калибровка.

Останалите компоненти на експерименталната установка и тяхното действие са описани в глава 2.2.



Фиг. 5.4. Снимка от компютърен екран показваща действието на софтуер за определяне на геометричните размери на: (а) сферична капка, (б) полусферична капка

5.4. Възбуждане на резонансни осцилации на полусферична висяща капка. Предимства и недостатъци при сравнение със сферична капка

Полусферичната капка се формира на повърхността на тefлонов цилиндър с радиус $r = 1,03 \text{ mm}$. Обемът на капката се контролира от буталото на спринцовка с помощта на прецизен микрометричен винт, докато се постигнат контактен ъгъл 90° и радиус на полусферата, определен от ръбовете на тefлоновия цилиндър. С добавяне или отнемане на малки количества от течността (стъпка $0,9 \text{ nl}$) се получава размер, при който капката покрива цялата контактна повърхност. По този начин се постигат отлична повторяемост на условията и еднакви начални радиуси на изследваните капки.

Много по-лесно е да се формира правилна висяща полусферична капка, отколкото правилна висяща сферична капка. Докато при сферичната капка контактната повърхност внася допълнителни затруднения, при полусферичната капка тя е необходимо условие.

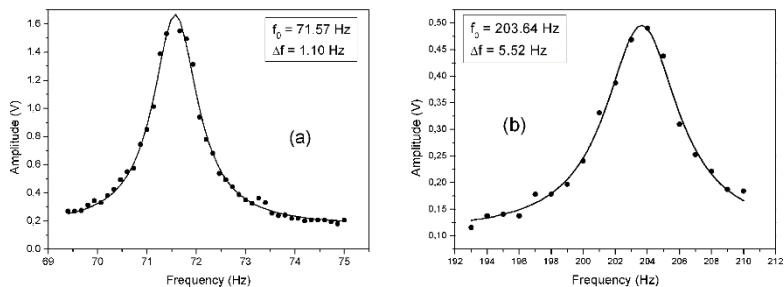
Полусферичната капка се формира, когато е изпълнено условието, че радиусът на контактната окръжност е равен на радиуса на капката ($r=R$). Това ни гарантира, че е изпълнено равенството $(r/R)^x=1$ за всяко x , с което се елиминира нуждата от поправка за влияние на граничните условия в уравнение (5.2). Така, за полусферична капка може да се определи абсолютната стойност на повърхностното напрежение σ от резонансната честота f_0 след калибровка, обикновено с дестилирана вода.

В теоретичен анализ, направен от Любимов (Lyubimov) [10, 12] е показано, че резонансните моди на полусферична капка при немокреши повърхности са приблизително равни на тези на идеалната сфера. Тъй като използваната тefлонова подложка се мокри слабо от повечето течности, формулата на Рейли за сферична капка ни позволява да оценим резонансните моди на полусферична капка.

Експериментално установената най-ниска резонансна честота за полусферична капка е около 3 пъти по висока от резонансната честота на сферична капка със същия радиус. От уравнение (1.5) се вижда, че съотношението на резонансната честота при мод $n = 4$ към честотата при

мод $n = 2$ е точно равно на 3. Това предполага, че най-ниският мод, който се възбужда в полусферичната капка, е мод $n = 4$ за сферична капка [61].

Резонансни криви, получени за водна сферична и полусферична капка, са сравнени на фигура 5.5.



Фиг. 5.5. Резонансни криви: (а) сферична капка, (б) полусферична капка.

- Сферичната капка осцилира с много по-голяма амплитуда, тъй като има по-голяма свобода на движение от полусферичната капка.
- Ширината на резонансната крива е по-голяма при полусферичната капка поради по-голямата контактна повърхност и съответно по-голямото триене между течността и контактната повърхност, но също и поради факта, че висшите резонансни моди ($n = 4$) се характеризират с по-широки резонансни криви.
- Можем да заключим, че сферичната капка е подходяща за определянето на ширината на резонансната крива - т.е. на Q -фактора, докато полусферичната капка позволява по-точно определяне на резонансната честота и съответно на повърхностното напрежение.

6. Приложения на електрически възбудени резонансни осцилации на полусферична капка

В глава 5 показахме, че основното предимство на резонансната полусферична капка пред сферичната е възможността да се измерва повърхностното напрежение за всякакви течности, т.е. да се реализира резонансна тензиометрия, която дава възможност за различни приложения. С помощта на резонансната тензиометрия на полусферична капака могат да се изследват процеси, които влияят на свойствата на интерфейса течност-въздух. Измерването на повърхностното напрежение в реално време позволява да се изследват динамиката на различни промени в структурата и свойствата на интерфейса, например промени, предизвикани от адсорбция и десорбция на молекули от двете фази, промени в парциалното налягане на газовата фаза, промени в условията на изпарение на молекули от интерфейса и други [62, 63].

6.1. Резонансна тензиометрия с полусферична капка и точност при определяне на повърхностното напрежение

Важно е да се знае точността на резонансната тензиометрия с полусферична капка при определяне на повърхностното напрежение на различни течности. За целта са проведени измервания на повърхностно напрежение на различни течности, при което получените резултати са сравнени с литературни данни.

Инструменталните грешки на използваните прибори, осцилоскоп и генератор, са значително по-ниски от случайната грешка и затова ги пренебрегваме. Относителната грешка се определя от случайната грешка, разделена на средната стойност на измерваната величина за всяка серия от измервания. Повърхностното напрежение σ на полусферична висяща капка се определя от формулата на Рейли:

$$\sigma = \text{const.} (R^3 f_0^2 \rho) \quad (6.1)$$

Относителната грешка може да се оцени, като диференцираме (6.1):

$$\frac{\Delta\sigma}{\bar{\sigma}} = 2 \frac{\Delta f_0}{f_0} + 3 \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} \quad (6.2)$$

С горна черта са обозначени средните стойности на величините. Плътността ρ е известна от справочниците с висока точност, а радиусът R на полусферата се поддържа постоянен също с голяма точност от 0,001 mm. Така точността на повърхностното напрежение се определя основно от грешката при определяне на резонансната честота:

$$\frac{\Delta\sigma}{\bar{\sigma}} = 2 \frac{\Delta f_0}{f_0} \quad (6.3)$$

В таблица 6.1 са представени резултатите, получени за резонансната честота на полусферични капки от различни течности. Вижда се, че относителната грешка при определяне на резонансната честота f_0 е по-малка от 1%, следователно относителната грешка при определяне на повърхностното напрежение не надвишава 2%.

Таблица 6.1. Средна стойност, средна кв. грешка и относителна грешка за висяща полусферична капка от различни прости течности.

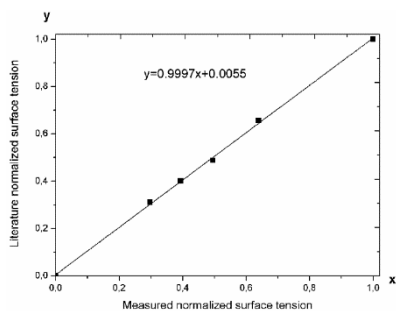
| Вещество | Резонансна честота f_0 [Hz] | | | ширина на резонансната крива Δf | | |
|------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|---|--------------------|---------------------------------|
| | ср. стойност | ср. кв. грешка | относителна грешка [%] | средна стойност | ср. кв. грешка | относителна грешка [%] |
| | \bar{f}_0 | Δf_0 | $\Delta f_0 / \bar{f}_0$ | (Δf) | $\Delta(\Delta f)$ | $\Delta(\Delta f) / (\Delta f)$ |
| дейон. вода | 190,20 | 1,79 | 0,94 | 10,59 | 1,13 | 10,65 |
| етилен гликол | 143,49 | 0,87 | 0,60 | 40,81 | 3,98 | 9,76 |
| диметил формамид | 136,83 | 0,59 | 0,44 | 4,41 | 0,31 | 7,02 |
| толуен | 126,92 | 1 | 0,79 | 3,31 | 0,76 | 22,96 |
| етанол | 116,53 | 0,62 | 0,53 | 5,46 | 0,70 | 12,87 |

Друг подход за проверка точността при определяне на повърхностното напрежение с резонансна полусферична капка е чрез определяне на корелацията между експерименталните резултати и еталонните данни от литературата. Получените числени стойности са представени в таблица 6.2. Графично корелацията е изобразена на фиг. 6.1.

Таблица 6.2. Сравнение между еталонни и експериментални стойности на повърхностното напрежение на течности с помощта на резонансна тензиометрия с полусферична капка.

| Вещество | Измерена стойност [отн. едн.] | Еталон [mN/m] | Нормиран експеримент | Нормиран еталон |
|------------------|-------------------------------|---------------|----------------------|-----------------|
| дейон. Вода | 35101 | 72,0 | 1 | 1 |
| етилен гликол | 22445 | 47,3 | 0,64 | 0,65 |
| диметил формамид | 17385 | 35,2 | 0,49 | 0,49 |
| толуен | 13825 | 28,9 | 0,39 | 0,40 |
| етанол | 10437 | 22,4 | 0,30 | 0,31 |

От данните в таблица 6.2 и от фигура 6.1 се вижда, че коефициентът на корелация е близък до единица (0,9997), което показва много добро съвпадение между измерените и еталонните стойности на повърхностното напрежение.



Фиг. 6.1. Корелация между нормирани експериментални резултати и нормирани еталонни стойности за повърхностно напрежение

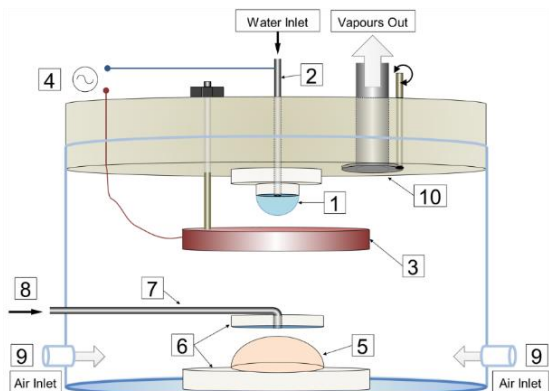
В заключение резонансната тензиометрия с полусферична капка позволява определянето на повърхностното напрежение с добра точност и в реално време, което дава възможност за проследяване на динамични процеси в интерфейса течност-газ.

6.2. Изследване на парциално налягане и динамика на адсорбция на газове в интерфейса вода-въздух

Повърхностното напрежение на водата се влияе от парциалното налягане на газове и от присъствието на примеси в интерфейса. Така, ако в затворен съд се внесат различни пари или газове, водната полусферична капка може да се използва като сензор на повърхностно напрежение, чувствителен към измененията на парциалното налягане и към адсорбцията на газови молекули. Изследвали сме влиянието на газови молекули върху интерфейса течност-газ откъм газовата фаза. По принцип същият подход може да се приложи и при изследване влиянието на процесите откъм течната фаза, например дифузия и адсорбция на сърфактанти, биополимери или йони.

За изследване влиянието на газовата среда върху резонансната честота на течна полусферична капка е разработена прозрачна, затворена стъклена кювета, в която е монтирана установката за електрично възбуждане и оптична детекция на резонансни осцилации (фиг. 6.2).

Прозрачната стъклена кювета има обем $V \approx 50 \text{ ml}$ и е херметически изолирана от околната среда, като същевременно позволява оптическа регистрация на амплитудата на трептене. Използваната като сензор полусферичната капка (1) е окачена на полирана тefлонова повърхност. Активният електрод (2) представлява иглата на спринцовката, която контролира обема на капката. С помощта на микрометричен винт системата позволява поддържане на постоянни размери на капката по време на измерването. Помощният електрод (3) е малък меден диск свързан към захранващото напрежение с тънка жичка.



Фиг. 6.2. Експериментална установка за изследване на влиянието на газови пари върху интерфейса течност-газ

Газови пари с нарастваща концентрация се въвеждат в кюветата чрез изпарение на капка от летлива течност (5), спусната върху полирана тefлонова повърхност (6) с помощта на тънка тръбичка (7), свързана към микроспринцовка (8) за дозиране на течността. Използването на летлива капка с известен обем позволява да се направи количествена оценка на скоростта на изпарение и оттам да се пресметне изменението на налягането на парите във времето.

Въвеждането на газови пари в кюветата се описва от закона за изпарение на летливата капка. Евакуирането на газовите пари се извършва с помощта на помпа през отвора (10). Изравняването с атмосферното налягане се извършва чрез вкарване на въздух през отворите (9). Налягането на водните пари, отделени от сензорната капка, е значително по-малко от налягането на използваните летливи течности (ацетон и хлороформ) и затова може да се пренебрегне. Процедурата за провеждане на експеримента е следната:

1. С помощта на системата за контрол на обема на течността се формира полусферична капка от дейонизирана вода (1), така че радиусът да е приблизително равен на височината $R \approx H$. Полусферичната капка се използва като сензор, измерващ повърхностното напрежение на работния интерфейс вода-газ. Размерите на капката се поддържат постоянни по време на измерването.

2. Измерва се резонансната честота на сензорната полусферична капка при атмосферно налягане с отворени клапани на кюветата (9) и (10), след което клапаните се затварят.

3. В началния момент $t=0$ в работния обем се въвежда точно определено количество от летливата течност (5) с помощта на системата за дозиране (6), (7), (8). Започва свободно изпарение на течността и налягането на парите нараства. Обемът на летливата течност е подбран така, че да се постигне пълно изпарение на внесената капка, т.е. не се достига насищане на парите в работния обем.

4. Едновременно със стъпка 3 стартира възбудянето на резонансни осцилации на сензорната капка. В реално време се записват данните за моментната стойност на резонансната честота, от която се изчислява моментната стойност на повърхностното напрежение $\sigma_c(t)$.

5. След достигане на пълно изпарение на летливата капка, в момент $t = \tau$ отваряме клапаните (9) и (10) и едновременно с това интензивно изпомпваме газовете от работния обем, като по този начин подменяме изцяло газовата атмосфера с чист въздух. Така налягането на газовите пари се нулира.

6. Продължаваме измерването на промяна на повърхностно напрежение след момента $t = \tau$, за да проследим релаксационните процеси в интерфейса под влияние на резонансните осцилации на капката.

Измереното в реално време повърхностно напрежение $\sigma_c(t)$ на използваната като сензор полусферична капка се дава от следната зависимост [63]:

$$\sigma_c(t) = \sigma_0 - \sigma_p(t) - \sigma_a(t), \quad (6.4)$$

където σ_0 е началното повърхностно напрежение на чистата вода, $\sigma_p(t)$ е промяна на повърхностното напрежение, която се дължи само на налягането на парите, и $\sigma_a(t)$ е изменението на повърхностното напрежение, породено от адсорбция на газовите молекули.

За да оценим влиянието на парциалното налягане, ще използваме закона на Лаплас, обобщен за динамичните промени във времето, както следва:

$$p_i - p_0 - p_g(t) = \frac{2(\sigma_0 - \sigma_p(t))}{R}, \quad (6.5)$$

където p_i е налягането вътре в капката, p_0 е атмосферното налягане, $p_g(t)$ е изменението на налягането на парите с времето, R е радиусът на

сферичната капка. В отсъствие на газове пари повърхностното напрежение е непроменено и постоянно във времето:

$$p_i - p_0 = \frac{2\sigma_0}{R}. \quad (6.6)$$

Следователно изменението на повърхностното напрежение под влияние на газовите пари е пропорционално на променливото парциално налягане:

$$\sigma_p(t) = \frac{Rp_g(t)}{2} = Cp_g(t) \quad (6.7)$$

Коефициентът на пропорционалност C се определя от измерената стойност на повърхностното напрежение $\sigma_a(t)$, дължащо се на адсорбцията в момента $t = \tau$.

Динамиката на адсорбцията може да се оцени от (6.4), ако се знае как се изменя $\sigma_p(t)$:

$$\sigma_a(t) = \sigma_0 - [\sigma_p(t) + \sigma_e(t)]. \quad (6.8)$$

Зависимостта $\sigma_p(t)$ може да се определи от уравнението (6.7) след определяне как се изменя парциалното налягане $p_g(t)$. По този начин може отделно да се оценят приносът на парциалното налягане $\sigma_p(t)$ и на адсорбцията $\sigma_a(t)$ в експериментално измереното изменение на повърхностното напрежение $\sigma_e(t)$.

Зависимостта $p_g(t)$ може да се определи теоретично от закона за изпарение на капка в затворен обем:

$$R(t) = R_0 \sqrt{1 - (t/\tau)}, \quad (6.9)$$

където R_0 е начален радиус, t е текущо време и τ е времето за пълно изпарение (време на живот на капката). В експеримента изпаряващата се капка не е сферична, но експерименталните проверки показват, че законът за изпарение на реална седяща капка с добро приближение се описва от закона за идеална сфера. От (6.9) можем да определим изменението на обема на капката във времето:

$$V(t) = V_0 \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{3/2}, \quad (6.10)$$

където V_0 е началният обем на внесената летлива течност. Броят на газовите молекули N_g в парите се определя от (6.10), както следва:

$$N_g(t) = N_0 \left[1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{3/2}\right]. \quad (6.11)$$

Тук N_0 е началният брой молекули, които се съдържат в инжектираната летлива капка, и съответно максималният брой молекули, които ще преминат в газовата фаза:

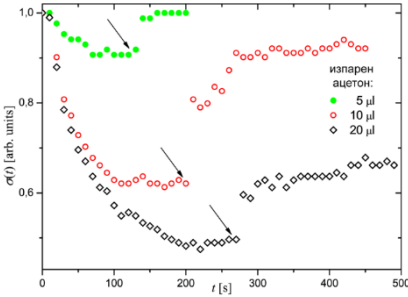
$$N_0 = \frac{\rho V_0}{M} N_A \quad (6.12)$$

N_A е числото на Авогадро и M -молната маса.

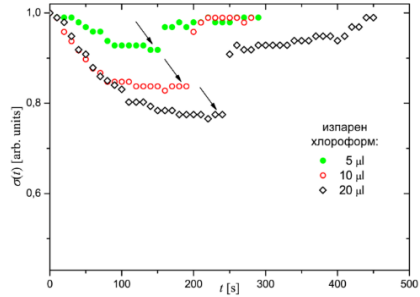
От уравнението на идеалния газ може да определим динамиката на налягането на парите $p_g(t)$:

$$p_g(t) = \frac{kT}{V} N_g(t). \quad (6.13)$$

Изследвано е влиянието на променящи се във времето газови пари върху повърхностното напрежение на интерфейса вода-газ за две летливи течности - ацетон и хлороформ. Експерименталните резултати за еволюцията на резултантното повърхностно напрежение $\sigma_e(t)$ са показани на фигури 6.3 и 6.4, съответно за парите на ацетон и на хлороформ.

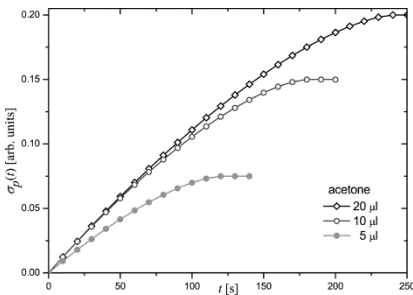


Фиг. 6.3. Динамика на повърхностно напрежение на интерфейса вода-пари на ацетон

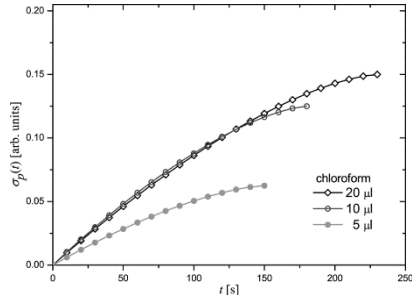


Фиг. 6.4. Динамика на повърхностно напрежение на интерфейса вода-пари на хлороформ

Различни обеми от летливите капки (5 μl , 10 μl , 20 μl) се внесени в затворената къвета, което позволява да се изследват различни скорости на нарастване на газовия поток. Повърхностното напрежение $\sigma_e(t)$ се измерва през интервал от 10 секунди. Времеите зависимости на парциалното налягане $p_g(t)$ са пресметнати от (6.13). Стойностите на $p_g(t)$ са нормирани по най-високата стойност за 20 μl капка, като така се елиминира константата на пропорционалност в (6.13). Времеите зависимости на $\sigma_p(t)$ за двете течности са показани на фигури 6.5 и 6.6.

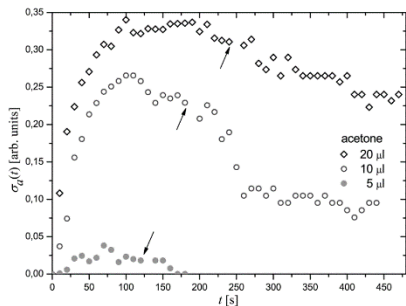


Фиг. 6.5. Промяна на повърхностното напрежение, предизвикано от промяна на парциалното налягане при изпарение на ацетон

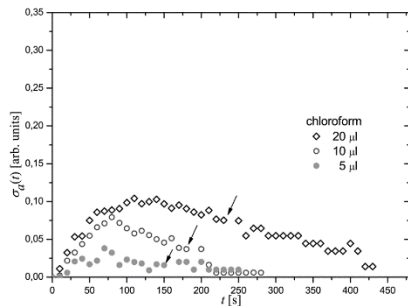


Фиг. 6.6. Промяна на повърхностното напрежение, предизвикано от промяна на парциалното налягане при изпарение на хлороформ

Динамиката на адсорбцията на молекули на съответния газ в интерфейса вода-газ може да се опише от експерименталните резултати $\sigma_e(t)$ с помощта на уравнение (6.8), след като теоретично сме оценили и заместили $\sigma_p(t)$. Резултатите са показани на фигури 6.7 и 6.8 за двата изследвани газа.



Фиг. 6.7. Промяна на повърхностното напрежение, предизвикана от динамиката на сорбционни процеси в интерфейса вода-пари на ацетон



Фиг. 6.8. Промяна на повърхностното напрежение, предизвикана от динамиката на сорбционни процеси в интерфейса вода-пари на хлороформ

Вижда се, че изменението във времето на повърхностното напрежение поради адсорбция $\sigma_a(t)$ достига максимум и след това намалява. Спадът се дължи на негативна адсорбция (десорбция) на газовите молекули от интерфейса. Намаляващата част от кривата $\sigma_a(t)$ ще наричаме десорбционна крива. Има две възможности за обяснение на спада на $\sigma_a(t)$. Той се дължи или на изпарение на адсорбираните молекули на газа обратно към газовата фаза, или на дифузия на адсорбираните молекули на газа в обема на водната капка.

На фигура 6.7 се вижда, че десорбционната крива за висока концентрация на ацетоновите пари (20 μl капка) има различен характер от десорбционните криви при по-ниски концентрации (10 μl капка). Степента на десорбция, определена от наклона на десорбционната крива за 20 μl ацетонова капка преди изпомпване на парите и след това, остава постоянна, т.е. парите не оказват влияние върху динамиката на десорбция. Това предполага, че десорбцията е насочена към обема на водната фаза.

От друга страна, наклонът на десорбционната крива за 10 μl капка ацетон рязко нараства, когато парите са изпомпени. Това показва, че десорбцията е насочена към въздушната фаза и е стимулирана от нарасналият градиент на концентрация на газови молекули напречно на интерфейса, когато парите са премахнати.

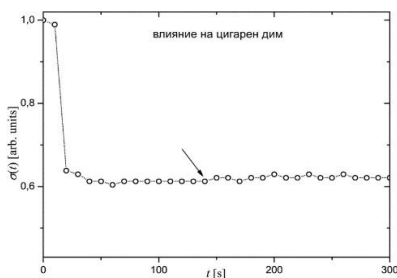
Получените резултати за дифузия на адсорбирани молекули в обема на течността могат да се обяснят от един интересен модел на газова адсорбция върху интерфейса течност-газ, който включва три последователни стъпки [64].

1. Адсорбция на газовите молекули, което при малки концентрации на адсорбираните молекули води до увеличаване на повърхностното напрежение $\sigma_a(t)$, предизвикано от разрушаване на водородните връзки на водата.
2. Формиране на клъстери от газова молекули в абсорбционния слой, когато концентрацията на адсорбираните молекули стане достатъчно висока.
3. Тези клъстери са много тежки, за да се изпарят към газовата фаза, и затова дифундират в обема на водата (десорбция).

Наблюдаваната разлика в десорбционните криви за различните обеми на изпарени капки от ацетон (20 μl и 10 μl) е в съответствие с горната хипотеза за формиране на клъстери. Така капката с обем 10 μl не осигурява достатъчно висока концентрация на газовите молекули, за да се формират клъстери. Доминиращият механизъм на десорбция в този случай е изпарението. Ацетоновата капка с обем 20 μl осигурява достатъчно висока концентрация на адсорбираните газова молекули, и това прави възможно образуването на клъстери, които дифундират към обема на капката.

Хлороформът почти не се разтваря във вода, за разлика от ацетона [65]. Концентрацията на адсорбираните газова молекули на хлороформа е около 3 пъти по-малка, в сравнение с ацетона, както се вижда от фигури 6.7 и 6.8. Независимо от това, характерът на сорбционните процеси е сходен и за двата вида пари. Това предполага, че формирането на клъстери също важи и за хлороформа. Разликите в десорбционните криви при 20 μl и 10 μl капки хлороформ са по-слабо изразени, в сравнение с тези на ацетона.

Също така трябва да се има предвид, че резонансните осцилации стимулират транспортните процеси от и към обема на капката от двете страни на интерфейсия слой.



Фиг. 6.9. Промяна на повърхностното напрежение на интерфейса вода-въздух след внасяне на цигарен дим.

Интересно влияние върху повърхностното напрежение на водата се наблюдава при внасяне в работната къвета на цигарен дим (фиг. 6.9). Веднага след вдишване на дима в къветата се отчита рязък спад на повърхностното напрежение $\sigma(t)$, последван от насищане. След изпомпване на дима не се наблюдава възстановяване на повърхностното напрежение. Причина за това е необратимата адсорбция на частици от разнообразният състав на цигареният дим върху течната повърхност.

В заключение, получените резултати показват възможността за използване на резонансната тензиометрия с полусферична капка при изследване динамиката на адсорбция на газове в интерфейса течност-газ. Наличието на стимулирана десорбция демонстрира възможността резонансните осцилации на капката да се използват като метод за манипулиране свойствата на интерфейсия слой.

7. Основни приноси в дисертацията

7.1. Приноси в глава 2

✓ Разработена е експериментална методика за възбуждане на резонансни осцилации на висящи течни капки с помощта на нееднородно електрично поле.

✓ Реализирана е експериментална установка с възможност за окачване на еднакви капки и са разработени два оптическа метода за регистрация на амплитудите на трептене - с помощта на тесен лазерен лъч и с помощта на широк лазерен лъч.

✓ Използвани са три системи за определяне на резонансната честота:

1. Чрез електронно сканиране по честота при постоянен радиус.
2. Чрез сканиране радиуса на капката при фиксирана честота.
3. Чрез възбуждане на трептения с широк спектър и бърз Фурие анализ (FFT).

✓ Оценена е електричната сила, действаща на повърхността на капката в еднородно електрично поле, и са анализирани обемните електрични сили в нееднородно електрично поле.

7.2. Приноси в глава 3

✓ С електрическа сила са възбудени основният резонансен мод на сферична капка от различни течности, както и ротационен мод на водна сферична капка

✓ Изследван е воден разтвор на електролит KH_2PO_4 при различни температури и различна поляризация на правотоковото електрично поле. Показано е, че при намаляване на температурата и под действие на право електрично поле йоните се адсорбират в интерфейса електролит-въздух, като променят структурата на интерфейса. Показано е, че анионите се адсорбират по-лесно в интерфейсия слой, отколкото катионите.

✓ С помощта на резонансна тензиометрия на сферична капка са измерени относителните стойности на повърхностното напрежение на водни разтвори на глицерол при различна концентрация. Получените резултати са сравнени с еталонни стойности и след въвеждане на корекция за наличие на повърхнинни заряди е получено добро съгласуване между експерименталните и еталонните стойности.

7.3. Приноси в глава 4

✓ Опростен едномерен модел, който свързва експериментално измерения Q -фактор на сферична течна капка с нейните еластични и вискозни параметри, е приложен за изследване на:

1. температурните свойства на чиста вода, където показва по-бързо нарастване на еластичния коефициент и по-бавно нарастване на вискозитета, когато температурата намалява.
2. концентрационната зависимост на водни разтвори на глицерол и показва бързо нарастване на еластичността на разтвора, когато концентрацията на глицерол расте.
3. влиянието на електролит KCl с различна концентрация, добавен към воден разтвор на SDS сърфактант. Експерименталните резултати показват нарастване на Q -фактора, когато концентрацията на примесния електролит нараства, което се дължи на по-добро структуриране и засилване на междумолекулните връзки под действие на електролита.

7.4. Приноси в глава 5

✓ Тензиометричният резонансен метод на сферична капка е изследван експериментално и е показано, че определянето на резонансната честота зависи от параметър, зависещ от течността, което го прави непригоден за универсални измервания на повърхностно напрежение.

✓ Тензиометричният резонансен метод е модифициран за полусферични капки, с което е избягнато влиянието на характеристикния параметър на течността, и методът става универсален.

✓ Усъвършенствана е експерименталната установка чрез:

1. разработване на електроди за полусферична капка.
2. въвеждане на система за формиране и контрол на капката с помощта на спринцовка, задвижвана от микрометричен винт.
3. софтуер за измерване геометричните размери на капката.

✓ Сравнени са и анализирани предимствата и недостатъци на тензиометричните резонансни методи за сферична и за полусферична капка. Показано е, че първият метод е подходящ за измерване на Q -фактор, а вторият - за измерване на повърхностно напрежение.

7.5. Приноси в глава 6

✓ Статистически е изследвана точността на тензиометричния резонансен метод за полусферична капка и е определена грешка под 2% при определяне на повърхностно напрежение и грешка около 10% при определяне ширината на резонансната крива.

✓ Експериментално е изследвана динамиката на повърхностното напрежение под въздействие на променливо парциално налягане на пари

на ацетон и хлороформ и под въздействие на сорбционни процеси на газови молекули в интерфейса вода-въздух.

✓ Разработен е опростен теоретичен модел за оценка на динамиката на парциално налягане на парите на изпаряваща се капка в затворен съд. Моделът позволява да се разделят приносите на адсорбцията и на парциалното налягане в промяната на повърхностното напрежение.

✓ Получена е времевата зависимост на динамиката на адсорбция на газови молекули в интерфейса вода-въздух. Показано е наличието на стимулирани десорбционни процеси. Разделени са два механизма на десорбция от интерфейса - чрез изпарение в газовата фаза при малки концентрации на адсорбираните газови молекули и чрез дифузия в обема на течността при голяма концентрация на адсорбираните газови молекули.

8. Литература

- 1 de Gennes P-G. et al; Capillarity and Wetting Phenomena - Drops, Bubbles, Pearls, Waves; Springer-Verlag New York (2004), Edition 1, ISBN 978-0-387-21656-0,
- 2 Frohn A., Roth N; Dynamics of Droplets; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000), Edition 1, ISBN 978-3-642-08516-1
- 3 Navascues G.; Liquid surfaces: theory of surface tension; Reports on Progress in Physics, Volume 42 (1979)
- 4 Lautrup B.; Physics of Continuous Matter, Second Edition: Exotic and Everyday Phenomena in the Macroscopic World; CRC Press (2011); ISBN 9781420077001; Chapter 5
- 5 Mobius D., Miller R.; Drops and Bubbles in Interfacial Research; Elsevier Science (1997); Edition 1; ISBN 978-0-080-53052-9
- 6 Rayleigh L.; On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity; Philos. Mag. 14 (1882) 184-186
- 7 Morrison C. A., Leavitt R. P. and Wortman D. E.; The extended Rayleigh theory of the oscillation of liquid droplets; J. Fluid Meeh. (1981), vol. 104, pp. 295-309
- 8 Perez M. et al.; Oscillation of liquid drops under gravity: Influence of shape on the resonance frequency; Europhys. Lett., 47 (2), pp. 189-195 (1999)
- 9 Noblin X. et al.; Vibrated sessile drops: Transition between pinned and mobile contact line oscillations; Eur. Phys. J. E 14, 395-404 (2004)
- 10 Lyubimov D. V. et al.; Non-Axisymmetric Oscillations of a Hemispherical Drop; Fluid Dynamics, Vol. 39, No. 6 (2004), pp. 851-862
- 11 Celestini F., Kofman R.; Vibration of submillimeter-size supported droplets; PHYSICAL REVIEW E 73, 041602 (2006)
- 12 Lyubimov D. V. et al.; Behavior of a drop on an oscillating solid plate; Phys. Fluids 18, 012101 (2006)
- 13 Bormashenko et al.; Resonance Cassie-Wenzel Wetting Transition for Horizontally Vibrated Drops Deposited on a Rough Surface; Langmuir (2007), 23, 12217-12221
- 14 Noblin X. et al.; Vibrations of sessile drops; Eur. Phys. J. Special Topics 166, 7-10 (2009)
- 15 Noblin X., Kofman R., and Celestini F.; Ratchetlike Motion of a Shaken Drop; Phys. Rev. Lett. 102, 194504 – Published 15 May (2009)
- 16 Sharp J. S. et al.; Contact Angle Dependence of the Resonant Frequency of Sessile Water Droplets; Langmuir (2011), 27, 9367-9371

- 17 Sharp J. S.; Resonant properties of sessile droplets; contact angle dependence of the resonant frequency and width in glycerol/water mixtures; *Soft Matter* (2012), 8, 399
- 18 Mettu S. and Chaudhury M. K.; Vibration Spectroscopy of a Sessile Drop and Its Contact Line; *Langmuir* (2012), 28, 14100-14106
- 19 Shin Young-Sub and Lima Hee-Chang; Shape oscillation and detachment conditions for a droplet on a vibrating flat surface; *Eur. Phys. J. E* (2014) 37: 74
- 20 Fujii O., Honsali K, Mizuno Y., Naito K; Vibration of a water droplet on a polymeric insulating material subjected to AC voltage stress; *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*; Volume: 17, Issue: 2, April (2010) 566-571
- 21 Tran S. B. Q., Byun D., Yudistira H. and Oh J. H.; Semianalytical study of hemispherical meniscus oscillation with an anchored edge on a conductive flat plate under an ac electric field; *Phys. Fluids* 23, 022006 (2011)
- 22 Baret J-C.; Morphological Transitions in simple electrocapillary systems – tool for microfluidic liquid manipulation; Universiteit Twente; PhD Thesis (2005)
- 23 Baret J-C. and Decre M. J.; Self-Excited Drop Oscillations in Electrowetting; *Langmuir* (2007), 23, 5173-5179
- 24 Oh J. M., Ko S. H., and Kang K. H.; Shape Oscillation of a Drop in ac Electrowetting; *Langmuir* 2008, 24, 8379-8386
- 25 Mugele F., Duits M., van den Ende D.; Electrowetting: A versatile tool for drop manipulation, generation, and characterization; *Advances in Colloid and Interface Science* 161 (2010) 115-123
- 26 Jiang C. G., Shi. L. T., Zhou P., et al. Electric field-induced oscillation of sessile droplets. *Chinese Sci Bull*, (2011), 56: 3082-3086
- 27 DePaoli D. W., Scott T. C. and Basaran O. A.; Oscillation Frequencies of Droplets Held Pendant on a Nozzle; *Sep Sci Technol* 27 2071 (1992)
- 28 Meier W., Greune G., Meyboom A., Hofmann K.P.; Surface tension and viscosity of surfactant from the resonance of an oscillating drop; *Eur Biophys J* (2000) 29: 113-124
- 29 Russev S. C., Alexandrov N., Marinova K., Danov K. D., Denkov N. D., Lyutov L, Vulchev V., and Bilke-Krause C.; Instrument and methods for surface dilatational rheology measurements; *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* 79, 104102 (2008)
- 30 Moon J. H. and Kang B. H.; The lowest oscillation mode of a pendant drop; *PHYSICS OF FLUIDS* 18, 021702 (2006)
- 31 Deepu, P., Basu, S., Kumar, R.; Multimodal shape oscillations of droplets excited by an air stream; *Chemical Engineering Science* 114 (2014) 85
- 32 Tsukada T., Sato M., Imaishi N., Hozawa M., and Fujinawa K.; A theoretical and experimental study on the oscillation of a hanging drop; *J. Chem Eng. Jan.* 20(1) (1987) 88-93
- 33 DePaoli D. W., Feng J. Q., Basaran O. A. and Scott T. C.; Hysteresis in forced oscillations of pendant drops; *Phys. Fluids* 7, 1181 (1995)
- 34 Egly I., Giffard H. and Schneider S.; The oscillating drop technique revisited; *Meas. Sci. Technol.* 15 (2004) 1-6
- 35 del Rio O. I. and Neumann A. W.; Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops; *J. Colloid Interface Sci.* 196 (2) (1997) 136-147
- 36 Worthington A.M.; On Pendent Drops; *Proc. R. Soc. Lond.* 32 (1881) 362-377
- 37 Worthington A.M., Note on a point in the theory of pendent drops; *Philos. Mag.* 19 (5) (1885) 46-48

- 38 Bashforth F., Adams J.C.; *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action: By Comparing the Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*, University Press (1883)
- 39 Berry J.D., Neeson M. J., Dagastine R.R., Chan D. Y.C., Tabor R. F.; Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry; *Journal of Colloid and Interface Science* 454 (2015) 226-237
- 40 Tankovsky N., Zografov N.; Oscillations of a hanging liquid drop, driven by interfacial dielectric force; *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, том:225, брой:4 (2011), стр.405-411
- 41 Fitzpatrick R.; *Advanced Classical Electromagnetism PHY 387K* (1996) <http://s3-eu-west-1.amazonaws.com/flooved-v2-books-jquery/2718/Book.pdf>
- 42 Rosenkilde C. E.; Dielectric fluid drop in electric field; *Proc. R. Soc. A* 312 (1969) 473-494.
- 43 Castellanos A.; *Electrohydrodynamics*; International Centre for Mechanical Sciences Volume 380, Springer (1998) ISBN:978-3-7091-2522-9
- 44 Berthier J., Brakke K. A.; *The Physics of Microdroplets*; Wiley (2012); ISBN: 978-0-470-93880-5
- 45 Tankovsky N., Zografov N., Vladimirova L.; Examination of the interface electrolyte-air by detection and analysis of the oscillations of a pendant drop, driven by electric field; *Balkan Physics Letters*, том:20 (2012), стр.127-132
- 46 Heydweiler A., *Ann. Physik*, 33, 145 (1910)
- 47 Wagner C.; *Phys. Z.*, 25, 474 (1924)
- 48 Onsager L. and Samaras T.; *J. Chem. Phys.* 2, 528 (1934)
- 49 Frumkin A.; *Z. Physik. Chem.* 109, 34 (1924)
- 50 Slavchov R. I., Novev J. K.; Surface tension of concentrated electrolyte solutions; *Journal of Colloid and Interface Science* 387 (2012) 234-243
- 51 Badlali J-P. and Goodisman J.; The Lippmann Equation and the Ideally Polarizable Electrode. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 79, No. 3, 1975
- 52 Zografov N., Tankovsky N.; Examination of the liquid-air interface properties by oscillating pendant droplet under electric field influence technique – a Q -factor approach; *Годишник на СУ ФзФ*, том:107 (2013), стр.103-112
- 53 Daniel D. J.; *Fluid Dynamics of Viscoelastic Liquids*; Applied Mathematical Sciences, Springer (1990); ISBN 978-1-4612-4462-2
- 54 Dortmund Data Bank: <http://www.ddbst.com>
- 55 *The properties of ordinary water substance*. Compiled by N. E. Dorsey, New York (Reinhold), 1940 (reprinted 1953)
- 56 Warszynski, P., Wantke, K. D., & Fruhner, H. (2001). Theoretical description of surface elasticity of ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A*, 189, 29-53
- 57 Warszynski P., Barzyk W., Lunkenheimer K. and Fruhner H.; Surface Tension and Surface Potential of Na n-Dodecyl Sulfate at the Air–Solution Interface: Model and Experiment; *J. Phys. Chem. B* (1998), 102 (52), pp 10948-10957
- 58 Bisch C., Lasek A., and Rodot H.; *J. Mec. Theor. Appl.* 1 (1982) 165.
- 59 Tankovsky N., Zografov N., Russev S.; Electrically Driven Resonant Oscillations of Pendant Hemispherical Liquid Droplet and Possibility to Evaluate the Surface Tension in Real Time. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, том: 227, брой: 12 (2013), стр. 1759-1766
- 60 Zografov N., Tankovsky N., Andreeva A.; Droplet oscillations driven by an electric field; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, том: 460 (2014), стр. 351-354

- 61 Chiba M., Michiue S., Katayama I.; Free vibration of a spherical liquid drop attached to a conical base in zero gravity; Journal of Sound and Vibration 331 (2012) 1908-1925
- 62 Zografov N., Tankovsky N.; Resonant oscillations of pendant hemispherical liquid droplet as a means to examine transient processes in the liquid-air interface; 1st Int. Workshop on Wetting and evaporation; Aix-Marseille University (2013), стр.267-268; ISBN: 978-2-7466-6420-3
- 63 Tankovsky N., Zografov N., Andreeva A.; Gas-adsorption dynamics at the water-air interface, revealed by resonant droplet tensiometry; Chemical Engineering Science, том: 144 (2016), стр. 283-287
- 64 Braunt Jr R.; Adsorption of Volatile Hydrophobic Organic Compounds at the Vapor/water Interface; Dissertation at the University of Arizona, (2000)
- 65 Sander R.; Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. (2015) (<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sanders/res/henry.html>)

9. Публикации, включени в дисертацията

9.1. Статии в реферирани научни списания

1. **Oscillations of a hanging liquid drop, driven by interfacial dielectric force.**
Tankovsky N., Zografov N. Zeitschrift für Physikalische Chemie, том:225, брой:4 (2011), стр.405-411, doi:10.1524/zpch.2011.0074
2. **Examination of the interface electrolyte-air by detection and analysis of the oscillations of a pendant drop, driven by electric field.**
N. Tankovsky, N. Zografov, L. Vladimirova Balkan Physics Letters, том:20 (2012), стр.127-132.
3. **Electrically Driven Resonant Oscillations of Pendant Hemispherical Liquid Droplet and Possibility to Evaluate the Surface Tension in Real Time.**
N. Tankovsky, N. Zografov, S. Russev, Zeitschrift für Physikalische Chemie, том:227, брой:12 (2013), стр.1759-1766, doi:10.1524/zpch.2013.0420
4. **Examination of the liquid-air interface properties by oscillating pendant droplet under electric field influence technique – a Q-factor approach.**
N. Zografov, N. Tankovsky, Годишник на СУ ФзФ, том:107 (2013), стр.103-112
5. **Droplet oscillations driven by an electric field**
N. Zografov, N. Tankovsky, A. Andreeva, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects, том:460 (2014), стр.351-354.
doi:10.1016/j.colsurfa.2013.12.013
6. **Gas-adsorption dynamics at the water-air interface, revealed by resonant droplet tensiometry.**
N. Tankovsky, N. Zografov, A. Andreeva, Chemical Engineering Science, том: 144 (2016), стр. 283-287. doi:10.1016/j.ces.2016.01.047

9.2. Статия в сборник на конференция

- 1 **Resonant oscillations of pendant hemispherical liquid droplet as a means to examine transient processes in the liquid-air interface.**
Nikolay Zografov, Nikolay Tankovsky, Book of abstracts: 1st Int. Workshop on Wetting and evaporation: droplets of pure and complex fluids. Marseilles, France, June 17th to 20th, (2013). редактори: David Brutin, David Fairhurst.
издателство: Aix-Marseille University (2013), стр.267-268.
ISBN: 978-2-7466-6420-3.

9.3. Доклади и представяния в международни научни форуми

- 1 Постер: N. Zografov, N. Tankovsky, A. Andreeva; **Vapour pressure and interface adsorption registered in real time by a resonant hemispherical droplet method.** 5th International Colloids Conference. Colloid and Interface Sciences for a Brighter Future. Amsterdam, The Netherlands, 21-24 June (2015)
- 2 Постер: N. Zografov, N. Tankovsky, A. Andreeva; **Droplet oscillations driven by electric field for studying rheological and interface properties of liquids.** 27th Conference of the European Colloid and Interface Society. Sofia, Bulgaria., 1-6 September (2013).
- 3 Доклад: N. Tankovsky, N. Zografov; **Resonance frequency of an oscillating drop in an electric field.** Workshop “Dynamic Liquid Interfacial Layers” – COST CM1101 Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam-Gölm, Germany (2013).
- 4 Постер: N. Zografov, N. Tankovsky; **Resonant oscillations of pendant hemispherical liquid droplet as a means to examine transient processes in the liquid-air interface.** 1st Int. Workshop on Wetting and evaporation: droplets of pure and complex fluids. Marseilles, France (2013).
- 5 Постер: N. Tankovsky, N. Zografov, L. Vladimirova; **Examination of the interface electrolyte-air by detection and analysis of the oscillations of a pendant drop, driven by external electric field, Turkish Physical Society.** 27-th International Physics Congress. Istanbul, Turkey (2010).
- 6 Постер: N. Tankovsky, N. Zografov; **Experimental examination of the electric field influence upon the interface electrolyte-air.** Electrochemistry 2010, From microscopic understanding to global impact. Bochum, Germany (2010).

9.4. Забелязани цитирания

Към момента на съставяне на дисертацията са забелязани общо 4 независими международни цитата на включените публикации:

- ✓ **Droplet oscillations driven by an electric field**
N. Zografov, N. Tankovsky, A. Andreeva, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects, том:460 (2014), стр.351-354.
doi:10.1016/j.colsurfa.2013.12.013

Статията е цитирана в:

- **Multimodal shape oscillations of droplets excited by an air stream**
Deepu, P., Basu, S., Kumar, R.
Chemical Engineering Science 114 (2014) 85
- **Surface tension and oscillation of water droplet under microwave radiation**
Asada, M., Kanazawa, Y., Asakuma, Y., Honda, I., Phan, C.
Chemical Engineering Research and Design Volume 101
September (2015), Pages 107-112. doi:10.1016/j.cherd.2015.05.019

✓ **Gas-adsorption dynamics at the water–air interface, revealed by resonant droplet tensiometry.**

N. Tankovsky, N. Zografov, A. Andreeva
Chemical Engineering Science, том: 144 (2016), стр. 283-287.
doi:10.1016/j.ces.2016.01.047

Статията е цитирана в:

- **Automated Droplet Manipulation Using Closed-Loop Axisymmetric Drop Shape Analysis.**
Kyle Yu, Jinlong Yang, and Yi Y. Zuo
Langmuir (2016), 32 (19), pp 4820-4826
doi: 10.1021/acs.langmuir.6b01215

✓ **Oscillations of a hanging liquid drop, driven by interfacial dielectric force.**

Tankovsky N., Zografov N.
Zeitschrift für Physikalische Chemie, том:225, брой:4 (2011), стр.405-411,
doi:10.1524/zpch.2011.0074

Статията е цитирана в:

- **Methods of Surface-Tension Experimental Evaluation**
E.A. Shimko, K.V. Solomatin, E.R. Kirkolup, S.S. Leskova
Journal: News of Altai State University. (2016), Vol. 89 Issue 1, p88-91.
doi:10.14258/izvasu(2016)1-15

9.5. Специализация в чужбина

Докторантът е участвал в едномесечно обучение по проект BG051PO001-3.3.05-0001 в лаборатория "Thermodynamics, Kinetics and Rheology of Interfacial Layers" на "Max Planck Institute of Colloids and Interfaces", Потсдам, Германия, в периода 13.06.2013 - 12.07.2013 г, под ръководството на професор Райнхард Милер (Reinhard Miller) и доц. д-р Николай Танковски. Осъществените дейности включват обучение и научноизследователска работа със софтуера и хардуера на високотехнологична апаратура произведена от компанията Sinterface:

- Drop and Bubble Profile Analysis Tensiometer PAT-1
- Drop and Bubble Profile Analysis Tensiometer PAT-2