

На правах рукописи

Макалкин Дмитрий Ильич

**ДИНАМИКА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ, СЕПАРИРОВАНИЕ И
АБЛЯЦИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук **Брысев Андрей Петрович**.

Официальные оппоненты:

Карабутов Александр Алексеевич, доктор физико-математических наук, профессор Международного учебно-научного лазерного центра Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Петронюк Юлия Степановна, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории акустической микроскопии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет".

Защита состоится 23 декабря 2019 года на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при ИОФ РАН по адресу: г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН <http://diss.gpi.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

ВРИО ученого секретаря Диссертационного совета
Д 002.063.02 д.ф.-м.н. Глушков Владимир Витальевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Ультразвук, являясь одним из видов возбуждений конденсированной среды, активно используется как для диагностики ее свойств, так и в качестве эффективного инструмента воздействия на нее. Несмотря на то, что эти два аспекта изучаются уже достаточно давно, интенсивное развитие обоих продолжается, стимулируемое научным интересом и потребностями развития современных технологий. В настоящей диссертации представлены новые результаты, полученные в обоих указанных направлениях исследований.

Одна из таких технологий называется "лаборатория на чипах" ("lab-on-a-chip"). Ее концепция предполагает создание микроустройств, предназначенных для проведения химических реакций в малых объемах жидкостей и манипулирования ими. Наряду с развитием известных, продолжаются поиски новых подходов к их созданию, в частности, в начале 2000-х была высказана идея создания "лабораторий на чипах" с акустическим "приводом" (Strobl C.J. et al., 2002)¹. Благодаря бесконтактности и дистанционности применение акустических технологий имеет свои преимущества как при воздействии на жидкости, так и в управлении положением находящихся в них частиц. К настоящему времени эта идея реализовалась в виде нового класса акустоэлектронных устройств, предназначенных для проведения в реальном времени химических и биологических автоматизированных анализов жидких растворов с очень малым (порядка микро- и нанолитров) объемом, а также оперативного синтеза таких растворов.

Важная роль в этих и ряде других процессов принадлежит ультразвуковым воздействиям, осуществляемым посредством радиационного давления ультразвука (Прохоров А.М., 1998)², т.к. в этом случае именно оно определяет динамику движения границы жидкостей, особенности

¹ Strobl C.J., Rathgeber A., Wixforth A., Gauer C., Scriba J. Planar microfluidic processors // 2002. IEEE International Ultrasonics Symposium. Proceedings. 2002. V. 1. P. 255-258

² Физика. Большой энциклопедический словарь / Гл. ред. Прохоров А.М. – М.: Большая Российская энциклопедия. – 1998. – 944 с.

стимулированной ультразвуком эмиссии капель с границы раздела и возможности управления частицами в жидкости. Однако, в публикациях по этой тематике до настоящего времени хорошо изучено лишь ультразвуковое воздействие на границу жидкость-газ, а также случай, когда граница между жидкостями может считаться бесконечной, вследствие чего эффектами взаимодействия жидкостей со стенками сосуда можно пренебречь. Ясно, что последнее условие не может быть применимо к устройствам, основанным на принципах *"lab-on-a-chip"*, в силу их миниатюрности. И потому, имея в виду и указанные выше потенциальные приложения, исследование особенностей отклика границы несмешиваемых маловязких жидкостей, заключенных в малый объем, на ультразвуковое воздействие представляется необходимым и актуальным.

Особую роль в развитии и применении акустических технологий в *"lab-on-a-chip"* играют устройства с использованием поверхностных акустических волн (ПАВ) как наиболее совместимые с другими функциональными компонентами и технологиями микро- и наноэлектроники. ПАВ ультразвуковых частот уже используются в опытных образцах "лабораторий на чипах", однако ряд важных вопросов, в частности, особенности воздействия ПАВ на коллоидные растворы, требует дальнейшего изучения. Объясняется это возрастающим интересом к этой тематике в связи с возможностью создания периодических структур из микро- и наночастиц, получаемых из коллоидных растворов и проявляющих свойства фотонных кристаллов. Подобные микро- и наноструктуры находят все большее применение в оптических устройствах, элементах хемосенсоров, в качестве гибких защитных слоев для светодиодов и пр.

Другая область возможного применения эффекта сепарирования коллоидных частиц в поле ПАВ связана с перспективами разработки компьютеризированных устройств анализа крови в концепции технологии *"lab-on-a-chip"*. Определение концентрации эритроцитов при помощи традиционных гематологических анализаторов требует больших затрат

времени, использования дорогих и ограниченных по сроку годности химических реагентов. Поэтому поиск и исследование альтернативных способов определения этого важного параметра также актуален. В этом смысле большим преимуществом акустических методов применительно к диагностике крови является возможность выполнять подобные анализы без использования каких-либо химических реагентов (Гурбатов С.Н. и др., 2010)³. В работе (Руденко О.В. и др., 2010)⁴ экспериментально и с помощью численного моделирования показано, что с помощью ПАВ возможно управление ансамблем коллоидных частиц, причем тем эффективнее, чем больше отношение плотностей частиц и растворителя. Однако проблема состоит в том, что для эритроцитов и плазмы крови человека это отношение близко к единице, поэтому априори, только на основании теоретических оценок, невозможно предсказать, реализуем ли этот эффект. По этой причине экспериментальная проверка возможности сепарирующего воздействия ПАВ на такой важный с точки зрения возможных приложений в диагностике крови человека объект, как ее эритроциты, также является актуальной.

При достаточной интенсивности ультразвуковое воздействие может оказывать не только сепарирующее, но и деструктивное воздействие на конденсированную среду, например, на твердые тела, погруженные в жидкость. Одним из подобных примеров могут служить результаты, приведенные в работе (Maxwell et al., 2015)⁵. В ней предложен и экспериментально реализован новый подход к разрушению фантомов и реальных почечных камней в воде. В отличие от известных ультразвуковых методов деструкции в нем используются ультразвуковые *радиоимпульсы*, имеющие относительно *небольшую*, порядка 6 МПа, амплитуду

³ Гурбатов С.Н., Клемина А.В., Демин И.Ю., Клемина В.А., Долгов В.В. Безреагентный акустический анализ цельной крови и сыворотки крови человека // Лаборатория. 2010. N 2. С. 29.

⁴ Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А., Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Алфимов М.В. Самосборка ансамблей коллоидных частиц в акустическом поле // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. N 7-8. С. 63-65.

⁵ Maxwell A.D., Cunitz B.W., Kreider W., Sapozhnikov O.A., Hsi R.S., Harper J.D., Bailey M.R., Sorensen M.D. Fragmentation of Urinary Calculi In Vitro by Burst Wave Lithotripsy // Journal of Urology. 2015. V. 193. N 1. P. 338-344.

акустического давления в фокусе по сравнению с амплитудой порядка 100 МПа видеоимпульсов, используемых в литотриптерах.. В серии экспериментов по разрушению гипсовых фантомов и образцов почечных камней было показано, что характерные размеры образующихся фрагментов монотонно уменьшаются с ростом несущей частоты ультразвука, достигая при частоте 800 кГц субмиллиметровых размеров. Имея в виду потенциальные медицинские и технологические приложения данного эффекта, представляется актуальным продолжить экспериментальное исследование такого вида ультразвукового воздействия на твердые тела в жидкости при более высоких частотах ультразвука и амплитудах его акустического давления.

Диагностика параметров конденсированной среды с использованием ультразвука в диссертации представлены предложением и экспериментальной апробацией нового ультразвукового способа определения с повышенной точностью и скоростью измерения малых значений коэффициента межфазного натяжения (КМФН) бинарных жидкостей (БЖ). БЖ – это такие пары жидкостей, способность смешиваться и межфазное натяжение которых зависят от температуры и начальной концентрации каждой компоненты. Интерес к исследованию их свойств в последнее время растет, т.к. при работе с ними появляется уникальная возможность изменять значение их КМФН вплоть до нуля простым изменением температуры (Diwakar et al., 2018)⁶. В свою очередь, КМФН является одним из важнейших параметров, характеризующих физические свойства поверхности раздела конденсированных сред. Знание КМФН необходимо при изучении таких распространенных в природе и технологиях процессов, как образование туманов, пены, эмульсий, суспензий. В явлении адгезии, в различных капиллярных эффектах, имеющих место в узких трубках и каналах, имеющих, например, в устройствах типа «*lab-on-a-chip*», поверхностное

⁶ Diwakar S.V., Jajoo V., Amiroudine S., Matsumoto S., Narayanan R., Zoueshtiagh F. Influence of capillarity and gravity on confined faraday waves // Phys. Rev. Fluids. 2018. V. 3. P. 073902.

натяжение также играет важную роль. Однако, в случае БЖ известные методы измерения КМФН, такие как метод поднятия жидкости в капилляре, лежащей капли, вращающейся капли, и др., оказываются неэффективными. Это связано с воздействием измерительного оборудования на растворимость БЖ, зависящую от исходного содержания каждой компоненты и температуры (Kumar et al., 1983)⁷. В тоже время измерение малых значений КМФН востребовано, например, в материаловедении (Rhim et al., 1999)⁸, (Hyers, Rogers, 2008)⁹. Для измерения малых значений КМФН между БЖ недавно предложен метод на основе неустойчивости Фарадея, реализуемый в условиях микрогравитации и позволяющий достигнуть приемлемую точность измерений (Vibhor, 2016)¹⁰. Однако, у этого метода есть много недостатков: он требует достаточно массивного и громоздкого оборудования с повышенным энергопотреблением, что весьма критично для аппаратуры, предназначенной для работы на борту самолета или орбитальной станции. Получение необходимого набора экспериментальных данных и их последующая обработка требуют больших затрат времени, существуют трудности с автоматизацией эксперимента. Поэтому актуальна разработка ультразвукового метода, позволяющего определять малые значения КМФН у БЖ с достаточно высокой точностью и скоростью измерения.

Таким образом, диссертационная работа направлена на решение ряда актуальных задач, относящихся к указанным выше аспектам ультразвукового воздействия на конденсированную среду и диагностики ее параметров.

Целью работы является экспериментальное изучение особенностей динамики межфазных границ эффектов сепарирования и абляции в

⁷ Kumar A., Krishnamurthy H.R., Gopal E.S.R.: Equilibrium critical phenomena in binary liquid mixtures // Phys. Rep. 1983. V. 98. N 2. P. 57–143.

⁸ Rhim W.-K., Ohsaka K., Paradis P.-F., Spjut R. E. Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation // Review of scientific instruments. 1999. V. 70. N 6. P. 2796-2801.

⁹ Hyers R. W., Rogers J. R. A review of electrostatic levitation for materials research // High Temperature Materials and Processes. 2008. V. 27. N 6. P. 461-474.

¹⁰ Vibhor J. Faraday instability in binary fluids. PhD thesis. University of Bordeaux, France, 2016.

двухкомпонентных конденсированных средах при ультразвуковом воздействии.

Основные задачи исследования

В соответствии с заявленной целью было намечено решение следующих практически значимых задач:

1. Экспериментальное определение отклика границы несмешиваемых маловязких жидкостей, заключенных в цилиндрическую кювету, в зависимости от параметров импульсно-периодического воздействия сфокусированного ультразвукового пучка.

2. Разработка и апробация импульсного ультразвукового метода, позволяющего в условиях микрогравитации определять малые значения коэффициента межфазного натяжения несмешиваемых и бинарных жидкостей с повышенной по сравнению с известными методами скоростью измерения.

3. Экспериментальная проверка возможности реализации эффекта сепарирования эритроцитов и плазмы крови человека в поле стоячих поверхностных акустических волн.

4. Экспериментальное изучение особенностей деструктивного воздействия радиоимпульсов интенсивного сфокусированного ультразвукового пучка мегагерцового диапазона на гипсовый фантом почечных камней.

Методология

Экспериментальная работа выполнялась на лабораторном оборудовании в ИОФ РАН (г. Москва, Россия), на физическом факультете МГУ (г. Москва, Россия), в IEMN (г. Лилль, Франция) и на борту самолета Airbus A310 Zero-G (г. Бордо, Франция). В экспериментальных исследованиях использовались современные цифровые приборы для генерации и измерения акустических, электрических и электромагнитных сигналов, а также были созданы экспериментальные установки, содержащие пьезопреобразователи, радиаторы, кюветы и акустические линзы. При необходимости ряд

экспериментальных эффектов записывался с помощью высокоскоростных видеокамер видимого диапазона. Полученные видеозаписи и/или отдельные кадры подвергались математической обработке и анализу с помощью как стандартного программного обеспечения (ImageJ), так и с помощью оригинальных программ, написанных в среде Mathcad, MATLAB, LabView.

Научная новизна результатов, представленных в диссертации, состоит в том, что впервые:

1. Экспериментально установлены основные отличительные особенности ультразвукового возбуждения низшей симметричной моды колебаний и эмиссии капель на границе несмешивающихся маловязких жидкостей, находящихся в малом объеме.

2. В условиях микрогравитации с помощью импульсного ультразвукового воздействия на интерфейс жидкостей измерены малые значения коэффициента межфазного натяжения несмешиваемых и бинарных жидкостей, отличающиеся повышенной точностью (не хуже 5%) и скоростью измерения.

3. Экспериментально реализован эффект сепарирования эритроцитов и плазмы крови человека в поле стоячих поверхностных акустических волн.

4. Зарегистрировано образование наночастиц с размерами в десятки нанометров при абляции гипсового фантома почечных камней в воде, реализуемой сфокусированными ультразвуковыми импульсами с несущей частотой 1.8 МГц и суммарным перепадом акустического давления в фокусе до 50 МПа.

Защищаемые положения

1. Существует порог возбуждения низшей симметричной моды колебаний границы жидкостей, обусловленный силой сцепления жидкостей со стенками сосуда.

2. Существуют нижнее и верхнее пороговые значения области амплитуд ультразвукового воздействия на границу несмешивающихся маловязких жидкостей, внутри которой имеет место управляемая ультразвуком эмиссия

одиноким каплям одинакового размера. Размер таких каплей линейно зависит от длительности импульса ультразвука в определенном диапазоне ее значений. Границы диапазона можно изменять, варьируя расстояние между плоскостями фокусировки ультразвукового пучка и раздела жидкостей.

3. Сепарирование эритроцитов и плазмы крови человека реализуемо в поле стоячих поверхностных акустических волн мегагерцового диапазона и при их интенсивности, не возбуждающей акустические течения.

4. Возбуждение границы раздела несмешиваемых и бинарных жидкостей коротким ультразвуковым импульсом позволяет в условиях микрогравитации определить малые значения коэффициента межфазного натяжения погрешностью не хуже 5%.

5. Воздействие мощных сфокусированных ультразвуковых радиоимпульсов с несущей частотой в единицы мегагерц на гипсовый фантом почечного камня в воде приводит к его абляции с образованием в том числе частиц с размерами в десятки нанометров.

Практическая значимость полученных результатов

1. Выявленные особенности стимулированного ультразвуковым воздействием движения границы раздела несмешивающихся маловязких жидкостей, заключенных в малый объем, могут быть полезны при разработке миниатюрных жидкостных систем, создаваемых в рамках концепции "лаборатория на чипах".

2. Реализованный эффект ультразвуковой эмиссии каплей одинакового размера и продемонстрированные возможности управления их размерами могут быть использованы для создания дистанционных ультразвуковых прецизионных дозаторов микролитровых объемов жидкости, которые могут найти свое применение в системах "лаборатория на чипах".

3. Разработанный одноимпульсный ультразвуковой метод определения малых значений коэффициента межфазного натяжения несмешиваемых и бинарных жидкостей, благодаря повышенной скорости измерения и точности, может быть конкурентоспособен и востребован для использования

в составе исследовательских комплексов, предназначенных для измерения параметров жидкостей в условиях микрогравитации (невесомости).

4. Реализованная в ходе работ над диссертацией экспериментальная демонстрация возможности сепарирования эритроцитов и плазмы крови человека в поле стоячих поверхностных акустических волн может служить физической основой для разработки и развития в рамках концепции "лаборатория на чипе" автоматизированных методов анализа крови.

5. Представляется перспективным дальнейшее развитие предложенной схемы ультразвуковой абляции применительно к чистым металлам и другим материалам, наночастицы которых представляют интерес для научных и промышленных приложений, а также создание которых по тем или иным причинам затруднительно существующими методами.

Научная и практическая значимость результатов выполненных исследований подтверждена также финансовой поддержкой, полученной благодаря грантам РФФИ 14-02-93105 НЦНИЛ_а, 18-52-16001 НЦНИЛ_а, программе президиума РАН № 5 "Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов", стипендии им. Вернадского посольства Франции в Москве, Французскому национальному центру космических исследований (CNES) и Международной Ассоциированной Лаборатории критических и сверхкритических явлений в функциональной электронике, акустике и флюидике (LIA LICCS).

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается результатами проверочных экспериментов, соответствием экспериментальных результатов теоретическим расчетам, а также результатам, независимо полученным другими авторами, использовавшими альтернативные экспериментальные подходы.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы прошли апробацию в ходе рецензирования опубликованных статей в редакциях журналов, входящих в список ВАК, а также были доложены на следующих научных российских и

конференциях с международным участием: II Всероссийская акустическая конференция (Нижний Новгород, июнь 2017), Colloque Annuel du GDR MFA 2799 (Фрижюс, Франция, 2017), Школа-конференция молодых ученых "Прохоровские недели" (Москва, ИОФ РАН, октябрь 2018), 17-ая Всероссийская школа-семинар "Волны 2019", Москва-Красновидово, май 2019, 32 сессия РАО, Москва, октябрь 2019.

Публикации

По теме диссертации в журналах и сборниках конференций опубликовано 11 работ, из которых 5 статей опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Личный вклад автора

Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично либо при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы. Общий объем составляет 110 страниц, включая 39 рисунков и 74 библиографических ссылки.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям: с российской стороны - д.ф.-м.н А.П. Брысеву и с французской стороны - проф. Philippe Pernod, за постоянное внимание, конструктивную критику, поддержку и помощь в организации и проведении исследований, в том числе и в Институте электроники, микроэлектроники и нанотехнологий (IEMN – г. Лилль, Франция). Выражаю признательность д.ф.-м.н. В.Л. Преображенскому за большой вклад в теоретическое обоснование ряда задач и экспериментов. Автор искренне благодарен к.т.н. Л.М. Крутянскому за консультации и помощь в экспериментальной работе. Большое спасибо к.ф.-м.н. Б.А. Коршаку, к.ф.-м.н. Р.В. Клопотову и к.ф.-м.н. Ю.В. Пыльнову за полезные консультации и помощь в работе, проф. Farzam Zoueshtiagh за помощь в проведении и интерпретации полетных

экспериментов. Автор выражает благодарность Ph.D. В.В. Алешину за его всестороннюю поддержку и помощь во время работы в IEMN.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ГЛАВА 1. Особенности динамики границы несмешивающихся маловязких жидкостей, находящихся в малом объеме, при воздействии импульсно-периодического сфокусированного ультразвукового пучка

Во введении к Главе 1 дан обзор исследований воздействия ультразвука на границы жидких стратифицированных сред. Отмечается, что стимулированные ультразвуком движения границы несмешивающихся маловязких жидкостей, находящихся в малом объеме, изучены недостаточно, и в тоже время представляют интерес для развития ряда современных технологий, в частности, "лабораторий на чипах".

В § 1.1 описана экспериментальная установка (Рис. 1). Эксперименты проводились в цилиндрической стеклянной кювете, заполненной двумя жидкостями: перфлуортрипентиламином FC-70 и силиконовым маслом (СМ) вязкостью 1.5 сСт . Ультразвук возбуждался сфокусированным излучателем

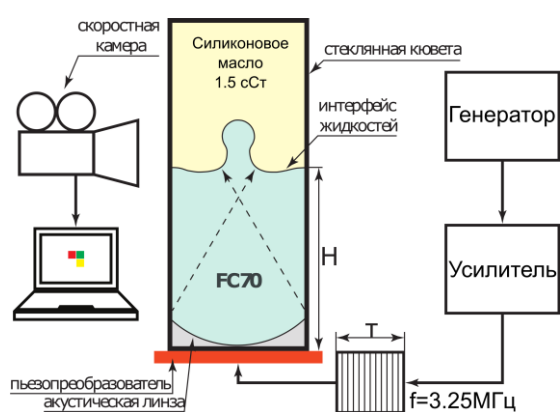


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

с фокусным расстоянием $F=17 \text{ мм}$ для FC70. Пространственно-временная динамика интерфейса регистрировалась с помощью высокоскоростной видеокамеры и обрабатывалась в программе ImageJ. Было установлено, что наибольшая эффективность ультразвукового возбуждения низшей симметричной

моды колебаний границы раздела имеет место при равенстве собственной частоты этой моды частоте повторения ультразвуковых импульсов (в данном случае 6.25 Гц) и при отстоящей от фокальной плоскости границы раздела жидкостей на расстоянии $1.3F-1.5F$ (Рис.2).

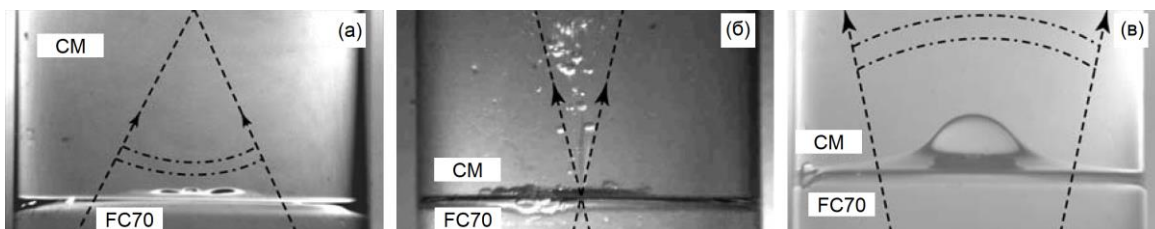


Рис. 2. Колебания границы жидкостей при $H < F$ (а), $H = F$ (б), $H > F$ (в). Сфокусированные лучи ультразвука показаны схематично стрелками, волновые фронты – штрих-пунктиром.

В § 1.2 рассмотрены экспериментально полученные динамические особенности ультразвукового возбуждения низшей симметричной моды колебаний границы раздела жидкостей, заключенных в малый объем. В п.1.2.1 анализируется зависимость амплитуды колебаний A интерфейса от квадрата амплитуды напряжения радиоимпульсов U^2 (\sim интенсивности ультразвукового пучка) при постоянной длительности импульсов ультразвука $\tau = 14.3$ мс (Рис. 3а) и зависимость A от τ при $U = 0.3$ В (Рис. 3б). Для небольших значений аргументов они близки к линейной, что согласуется с (Issenmann et al., 2008)¹¹. Обе зависимости начинаются при ненулевых значениях U^2 или τ , что указывает на порог возбуждения колебаний интерфейса. Учитывая несжимаемость жидкостей, существование наблюдаемого порога можно объяснить балансом силы ультразвукового радиационного давления, действующей на интерфейс, и силы сцепления жидкостей со стенками. В п.1.2.2 описано экспериментальное исследование величины порога возбуждения низшей симметричной моды колебаний

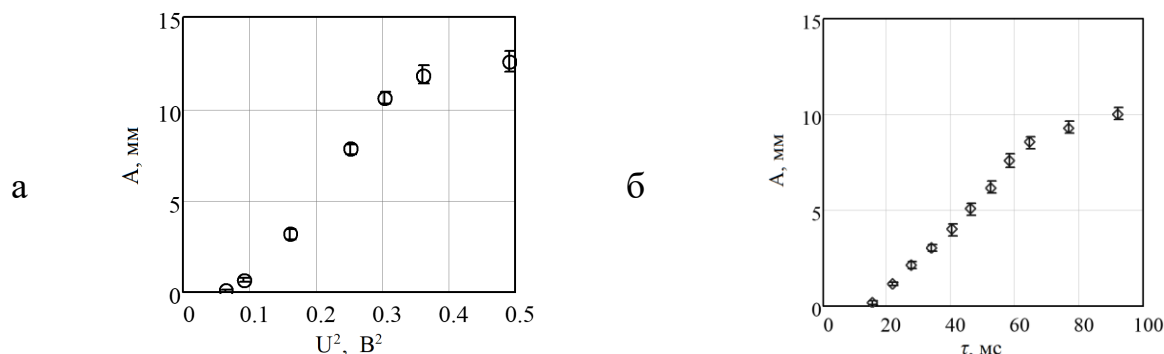


Рис. 3. (а) – зависимость A от U^2 , $\tau = 14.3$ мс. (б) – зависимость A от τ , $U = 0.3$ В

¹¹ Issenmann B., Nicolas A., Wunenburger R., Manneville S., Delville J.-P. Deformation of Acoustically Transparent Fluid Interfaces by the Acoustic Radiation Pressure // Euro-physics Letters. 2008. V. 83. N 3. 34002.

интерфейса для двух пар контактирующих жидкостей. Установлено, что величины порога в этих случаях существенно отличаются, что говорит в пользу ранее высказанного предположения о причине существования порога.

В § 1.3 анализируется ультразвуковая эмиссия капель с границы раздела жидкостей. В п.1.3.1 рассмотрен случай превышения интенсивностью ультразвукового пучка I первого критического значения $I_{cr1} < I$. В этом режиме происходит формирование и отрыв одиночной капли FC70 в СМ 1.5 сСт. Размер капли воспроизводится при каждом последующем ультразвуковом импульсе с точностью $\sim 1\%$ (Рис.4). Зависимости площади сечения капли S от

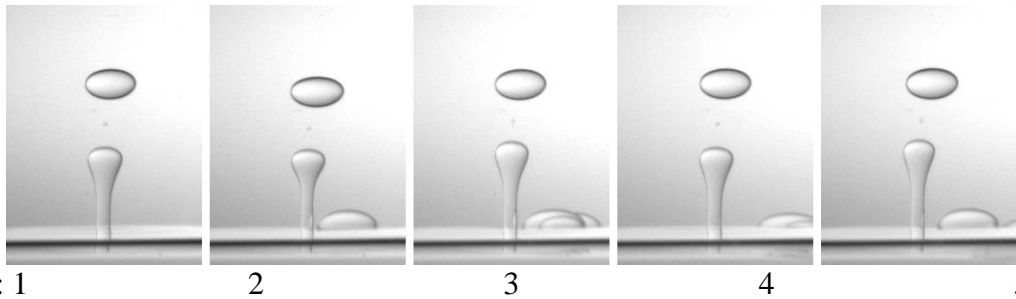


Рис 4. Эмиссия одиночных капель. N – номер ультразвукового импульса в серии.

длительности ультразвукового импульса τ ($U^2 = \text{const}$) для двух расстояний границы раздела жидкостей до дна ячейки $H_1 = 17$ мм и $H_2 = 27$ мм с высокой точностью демонстрируют линейный характер (Рис. 5). Варьируя расстояние между границей раздела и фокальной плоскостью, можно изменять диапазон управления размерами капель. Эта возможность формирования одиночных капель заданного размера может быть использована для создания дистанционно управляемой ультразвуком пипетки. В п.1.3.2 описана

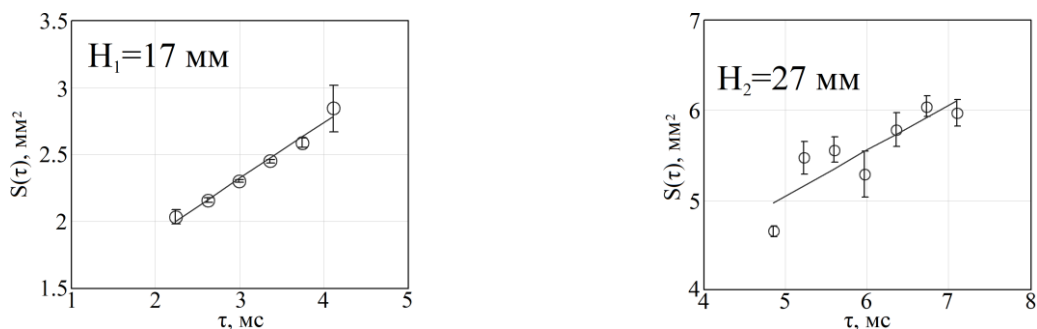


Рис. 5. Зависимость S от τ (при его постоянной амплитуде импульса) для двух H .

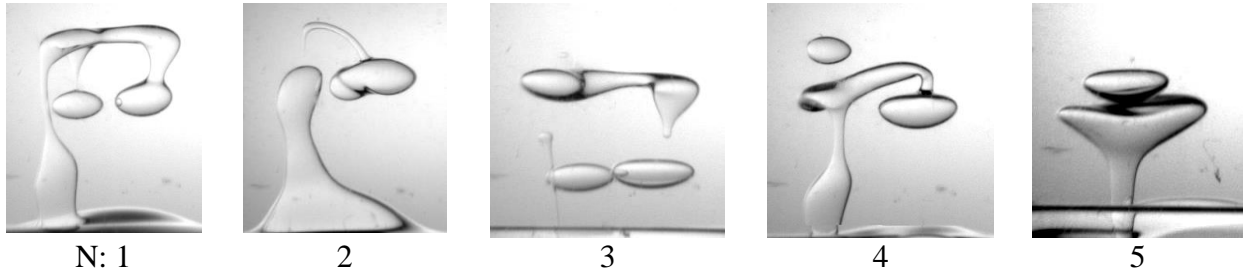


Рис. 6. Стохастическая эмиссия капель. N – номер ультразвукового импульса в серии.

стохастическая ультразвуковая эмиссия множественных капель при превышении интенсивности ультразвукового воздействия на интерфейс второго критического значения $I_{cr2} > I$: при каждом импульсе ультразвука образуется несколько капель, форма и размеры которых случайным образом зависят от номера импульса в серии (Рис. 6).

В конце Главы 1 сформулированы основные результаты и выводы.

ГЛАВА 2. Измерение малых значений коэффициента межфазного натяжения с помощью возбуждения капиллярных волн импульсом радиационного давления ультразвука в условиях микрогравитации

Во введении к главе 2 приводится литературный обзор методов измерения КМФН несмешивающихся и бинарных жидкостей (БЖ). Отмечается, что известные методы измерения КМФН в случае БЖ и малых значений КМФН не обеспечивают приемлемую точность измерений, являются трудоемкими, плохо адаптированы к условиям микрогравитации.

В § 2.1 приведены предпосылки предложенного в диссертации метода измерения КМФН, среди них – дисперсионное уравнение для гравитационно-капиллярных волн (ГКВ) малой амплитуды на границе раздела двух тонких слоев жидкостей (Kumar and Tuckerman, 1994)¹². Значение КМФН σ может быть получено как коэффициент $b_1 = \sigma$ уравнения $\omega^2(\rho_1 + \rho_2)/k^2 = b_0 + b_1k$, где $\omega = 2\pi f$, f – частота колебаний, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, λ – длина волны, $b_0 = g(\rho_1 - \rho_2)$, g – ускорение свободного падения, $\rho_{1,2}$ – плотности жидкостей. В

¹² Kumar K., Tuckerman L. S. Parametric instability of the interface between two fluids // J. Fluid Mech. 1994., V. 279. P. 49-68.

условиях микрогравитации член b_0 можно опустить. Измеряя скорость ГКВ для каждого значения ω_i , необходимо найти соответствующее k_i . С учетом работ (Cinbis and Khuri-Yakub, 1992)¹³ и (Vibhor, 2016), предлагается следующий алгоритм определения КМФН. На границе раздела жидкостей коротким импульсом радиационного давления сфокусированного ультразвукового пучка возбуждаются ГКВ. Далее, в двух вертикальных сечениях границы, проведенных в одной из половин кюветы на известном расстоянии друг от друга Δx , определяются временные профили распространяющихся ГКВ и, с помощью Фурье-преобразования, - их полные фазы, а по разности фаз $\Delta\Phi(\omega)$ вычисляется скорость ГКВ $V(\omega) = -\omega\Delta x / \Delta\Phi(\omega)$. С помощью линейной регрессии полученного набора пар точек $[\omega_i^2(\rho_1 + \rho_2)/k_i, k_i^2]$ строится прямая, тангенс угла наклона которой и дает искомое значение КМФН.

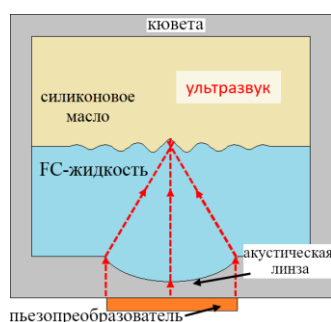


Рис. 7. Экспериментальная установка. Стрелки – направление распространения уз-пучка

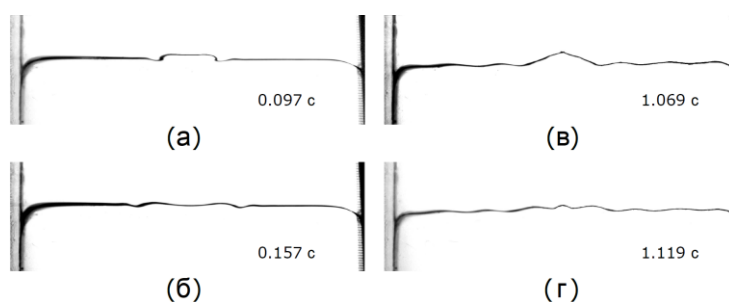


Рис. 8. Фотографии распространения волн на границе двух жидкостей при импульсном (а, б) и квазигармоническом (в, г) возбуждении.

В § 2.2 описана экспериментальная установка (Рис. 7), позволившая проводить измерения в условиях нормальной и микро- гравитации. В работе использовались две пары жидкостей при 20 °С. Первая пара - несмешиваемые жидкости перфтортрипентиламин FC70 и силиконовое масло (СМ) вязкостью 1.5 сСт. БЖ представлена частично смешиваемой парой: перфторгексан FC72 и СМ 1.0 сСт. На Рис. 8 показаны сделанные в условиях микрогравитации фотографии интерфейса FC72/1.0сСт при

¹³ Cinbis C., Khuri-Yakub B.T. A noncontacting technique for measuring surface tension of liquids // Review of scientific instruments. 1992. V. 63. N 3. P. 2048-2050.

импульсном (слева) и квазигармоническом (справа) возбуждении капиллярных волн.

В § 2.3 анализируются результаты определения КМФН, полученные при нормальной гравитации, для пары жидкостей FC72/CM1.0cСт при возбуждении ГКВ двумя методами: импульсным и квазигармоническим. Установлено, что для расчета КМФН по данным обоих методов характерны большие (15% и 22% соответственно) погрешности, обусловленные влиянием силы тяжести. Делается вывод о необходимости проведения тех же измерений в условиях микрогравитации.

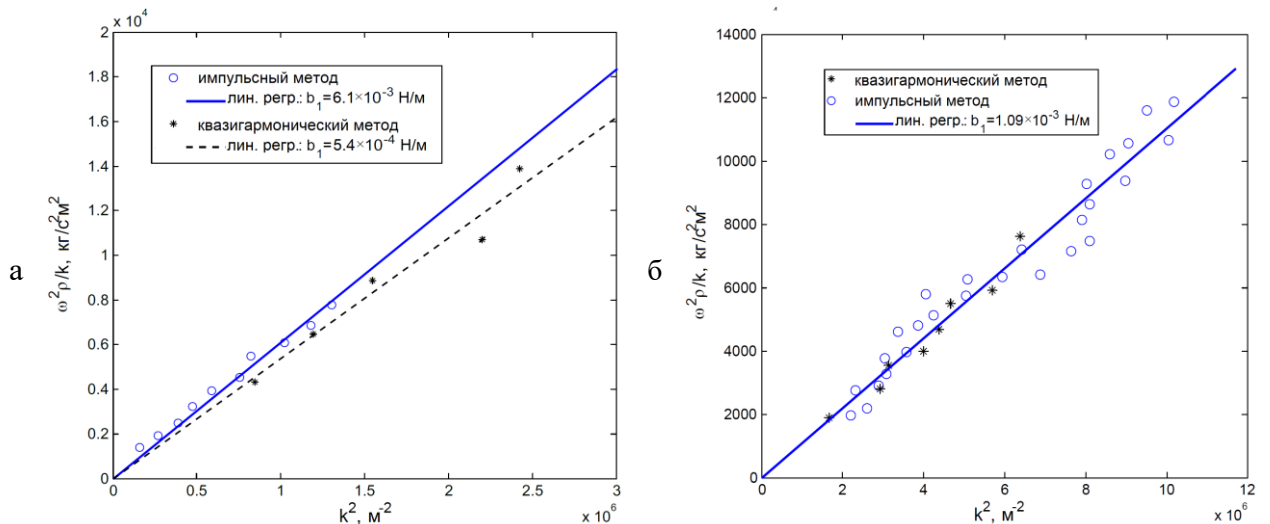


Рис. 9. Экспериментальные зависимости $\omega^2(\rho_1+\rho_2)/k$ от k^2 (точки) и их линейные регрессии (прямые линии) для пар FC70/CM1.5cСт (а) и FC72/CM1.0cСт (б).

В § 2.4 обсуждаются полученные обоими методами в условиях микрогравитации экспериментальные результаты, на основе которых КМФН определялся для пары FC70/CM1.5cСт с малым КМФН и для пары FC72/CM1.0cСт с очень малым КМФН. Значения КМФН, полученные для первой пары импульсным и квазигармоническим методами, оказались весьма близки: $\sigma_p = (6.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ и $\sigma_{cw} = (5.4 \pm 0.67) \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ при относительной погрешности в 5% и 12% соответственно (Рис. 9а). Данные значения оказались также близки к значению КМФН $\sigma = 5.53 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$, полученному в

работе (Someya and Munakata, 2005)¹⁴ для пары FC70/CM2.0 сСт, обладающей схожими с парой FC70/CM1.5сСт свойствами. У второй пары значения КМФН составили соответственно: $\sigma_p=(1.09\pm 0.02)\cdot 10^{-3}$ Н/м и $\sigma_{cw}=(1.1\pm 0.1)\cdot 10^{-3}$ Н/м при относительных погрешностях 2% и 9%, (Рис. 9б).

Таким образом, согласие в пределах ошибок результатов, полученных обоими методами, а также их соответствие данными из литературы подтверждают работоспособность предложенного импульсного метода определения КМФН и его преимущества, проявляющиеся в условиях микрогравитации.

В конце второй главы сформулированы краткие выводы.

ГЛАВА 3. Сепарирование эритроцитов и плазмы крови человека с помощью стоячих поверхностных акустических волн.

Во Введении к Главе 3 приведен литературный обзор методов ультразвуковой манипуляции частицами в жидкости.

В § 3.1 описана экспериментальная установка и методика измерений. Эксперименты по структурирующему воздействию ПАВ на коллоидные растворы проводились на подложке YZ-среза монокристалла ниобата лития с размерами 60×12×3 мм. На ее противоположных концах находились встречно-штыревые преобразователи (ВШП) на частоты 14.40 МГц и 28.55 МГц. Стоячая ПАВ создавалась за счет одновременной подачи ВЧ-сигнала на противоположные ВШП. Регистрация результатов осуществлялась цифровым фотоаппаратом, сопряженным с микроскопом.

В § 3.2 приведены результаты предварительного эксперимента по сепарированию частиц карбоната кальция (размер ~ 20 мкм, $\rho=2.5$ г/см³) в воде ($\rho=1.0$ г/см³) в поле стоячих ПАВ частотой 28.55 МГц. Цель эксперимента - проверка применимости методики и теории, описанных в работе (Руденко и др., 2010). Период пространственной структуры, образованной частицами карбоната кальция, оказался равным $L=(59\pm 6)$ мкм,

¹⁴ Someya S., Munakata T. Measurement of the interface tension of immiscible liquids interface // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 275. N 1. P. e343-e348.

что соответствует половине длине стоячей ПАВ $\lambda/2=61$ мкм. Этот результат подтверждает работоспособность используемой экспериментальной методики.

В § 3.3 описана реализация эффекта сепарирования эритроцитов и плазмы крови человека в поле стоячих ПАВ. Согласно теории Руденко с соавторами (2010) эффективность сепарирования коллоидных частиц в поле ПАВ падает, если уменьшается разность плотностей частиц и окружающей их жидкости. В данном случае, когда плотности эритроцитов ($\rho=1.090$ г/см³) и плазмы крови ($\rho\approx 1.025$ г/см³) весьма близки, априори возможность сепарирования эритроцитов неочевидна, и потому ее можно установить только в эксперименте. Частота ПАВ была выбрана равной 14.40 МГц, а их интенсивность была недостаточной для развития акустических течений. Эффект сепарирования эритроцитов и плазмы крови человека в поле плоских стоячих ПАВ показан на (Рис. 10а). Период образованной структуры $L_{bl}=(115\pm 12)$ мкм соответствует половине длины волны ПАВ на частоте 14.40 МГц. В соответствии с теорией эффект сепарирования эритроцитов крови оказался гораздо слабее, чем в предыдущем случае (§ 3.2). Тем не менее, сепарирования эритроцитов и плазмы крови оказалось возможным не только в поле плоских стоячих ПАВ, но и сфокусированных.

В конце третьей главы сформулированы краткие выводы.

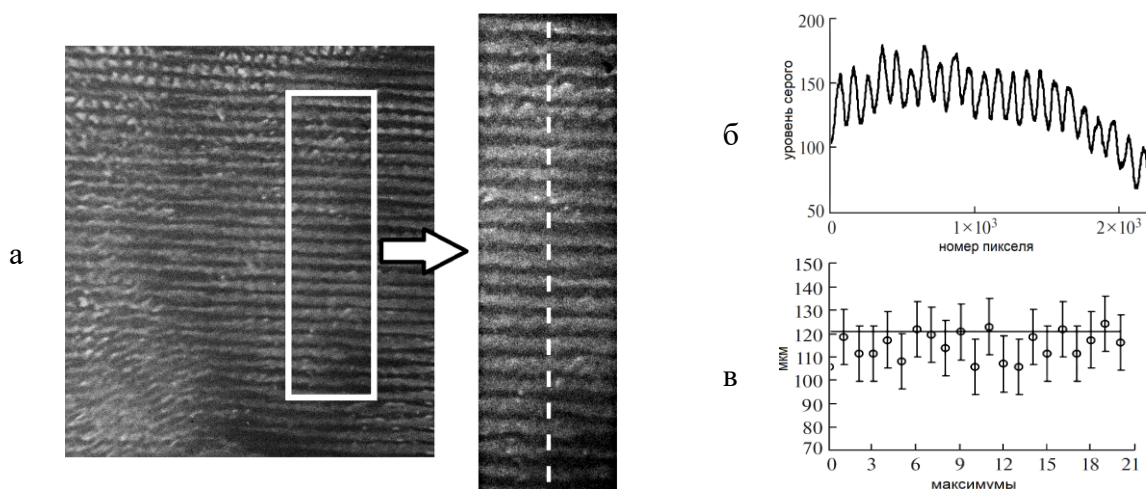


Рис. 10. Сепарирование эритроцитов в поле стоячих ПАВ: фотография (а), график уровня серого выбранного отрезка на фрагменте (б) и расстояние между максимумами (в).

ГЛАВА 4. Регистрация наночастиц, образованных при ультразвуковой абляции в воде гипсового фантома почечных камней

Во Введении к Главе 4 сделан литературный обзор получения наночастиц с помощью абляции твердых тел в жидкости.

В § 4.1 рассмотрена экспериментальная установка (Рис. 11а) и методика проведения измерений по ультразвуковой абляции гипсового фантома почечных камней. Сфокусированный ультразвуковой пучок создавался пьезокерамическим сферическим сегментом диаметром 28 мм (1). Его возбуждение производилось на частоте 1.80 МГц импульсами длительностью 1 мс и периодом следования 5 мс, поступающими с выхода УМ с выходной

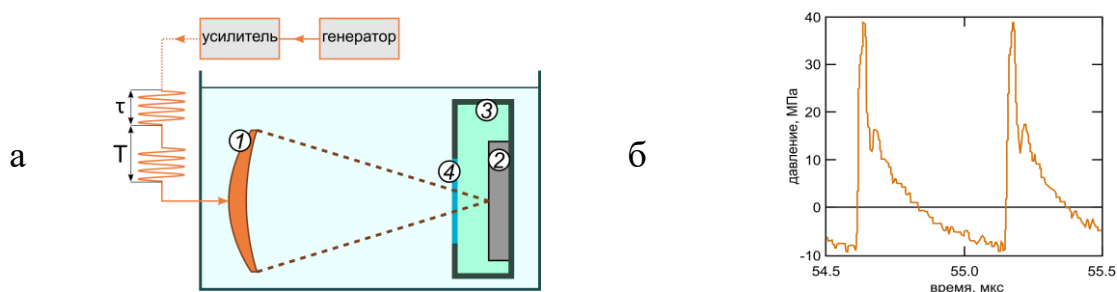


Рис. 11. Экспериментальная установка (а) и профиль акустического давления (б).

мощностью 3.5 кВт. Перепад акустического давления в фокусе, измеренный звукопрозрачным ПВДФ-гидрофоном (Рис. 11б), составил 50 МПа, что близко к значениям у современных литотриптеров, дробящих камни *in vivo*. Акустические параметры изготовленных для экспериментов образцов из гипсовой шпатлевки оказались близки к данным, приведенным в литературе для гипсовых фантомов почечных камней. Образец закреплялся на стенке герметичной и заполненной водой кюветы так, чтобы быть в фокальной области уз-пучка. Процесс ультразвуковой абляции регистрировался с помощью фото и видеосъемки.

В § 4.2 приведены результаты эксперимента по ультразвуковой абляции гипсового образца. Воздействие на поверхность образца сфокусированного ультразвука приводит к ее локальному разрушению, сопровождаемому микровзрывами. Наиболее вероятным механизмом деструкции с образованием наночастиц в данных условиях представляется ультразвуковая

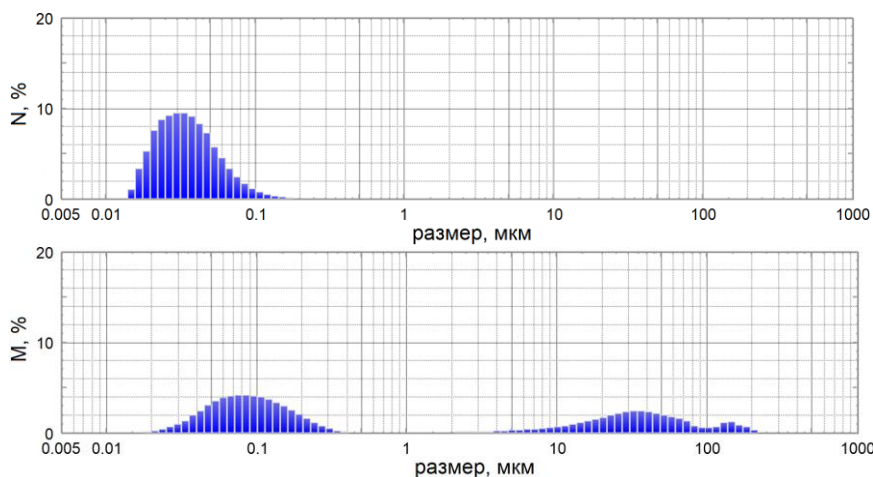


Рис. 12. Нормированные распределения количества и массы абляционных частиц по размерам.

кавитация. На основе полученных на лазерном анализаторе размеров частиц Shimadzu SALD-7500 распределений

количества и массы абляционных частиц по размерам (Рис. 12) делается вывод о том,

что в анализируемых пробах примерно половина всей массы абляционных частиц приходится на частицы с диаметрами от 20 нм до 60 нм с максимумом на 35 нм. Остальная масса частиц приходится на частицы диаметром в десятки микрометров, однако их относительное число мало.

В конце главы 4 сформулированы краткие выводы.

Основные результаты и выводы диссертационной работы.

1. По мере роста интенсивности импульсного сфокусированного ультразвукового пучка, воздействующего на границу раздела двух несмешивающихся маловязких жидкостей, находящихся в малом объеме, выделено три характерных режима реакции границы: режим вынужденных колебаний границы раздела, режим управляемой ультразвуком эмиссии одиночных капель одинаковых размеров и режим стохастической ультразвуковой эмиссии множественных капель.

2. В первом режиме установлено, что возбуждение низшей симметричной моды колебаний границы несмешивающихся маловязких жидкостей с помощью сфокусированного ультразвукового пучка наиболее эффективно при удалении границы раздела от плоскости возбуждения ультразвука на величину в 1.3-1.5 фокусного расстояния. Во втором режиме получена линейная зависимость размера эмитируемых капель от длительности ультразвукового импульса.

3. С помощью предложенного и экспериментально апробированного в условиях микрогравитации одноимпульсного ультразвукового метода измерены с достаточно высокой точностью ($\sim 10^{-4}$ Н/м) малые ($\sim 10^{-3}$ Н/м) значения коэффициента межфазного натяжения несмешиваемых и бинарных жидкостей. Корректность полученных результатов подтверждена их совпадением с результатами измерений независимым методом, и также с результатами других авторов при использовании альтернативных подходов.

4. Экспериментально продемонстрирована возможность сепарирования эритроцитов и плазмы крови человека в поле стоячих поверхностных акустических волн мегагерцового диапазона.

5. При деструктивном воздействии в воде сфокусированных ультразвуковых импульсов с несущей частотой в единицы мегагерц и перепадом акустического давления до 50 МПа на гипсовый фантом почечных камней зарегистрирован эффект ультразвуковой абляции, сопровождающийся образованием частиц в том числе с размерами в десятки нанометров.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ И ДОКЛАДОВ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По результатам диссертации в журналах и сборниках конференций опубликовано 10 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК РФ для публикации основных результатов докторских и кандидатских диссертаций и индексируемых в международных базах Web of Science, Scopus.

1. Brysev A., Zoueshtiagh F., Pernod P., Preobrazhensky V., Diwakar S.V. and **Makalkin D.** Excitation of Standing Gravity-Capillary Waves at an Interface between Two Immiscible Liquids by a Periodic Sequence of Ultrasound Pulses // Physics of Wave Phenomena. - 2016. - Vol. 24. - N 2. - P. 155-160.

2. Brysev A., Zoueshtiagh F., Pernod P., Preobrazhensky V., **Makalkin D.** Droplet Ejection from an Interface between Two Immiscible Liquids under Pulsed Ultrasound // Physics of Wave Phenomena. - 2016. - Vol. 24. - N 3. - P. 238-244.

3. **Макалкин Д.И.**, Коршак Б.А., Брысев А.П. Экспериментальное наблюдение структурирования эритроцитов крови в поле стоячих поверхностных акустических волн // *Акустический журнал*. - 2017. - Т. 63, - N 5, - С. 553-559.

4. A.P. Brysev, R.V. Klopotov, **D.I. Makalkin**. Ultrasound ablation of a solid sample in water accompanying by formation of nanoparticles // *Physics of Wave Phenomena*. - 2019. - V. 27, - No 1, - P. 51-55.

5. Krutyansky L., Brysev A., Zoueshtiagh F., Pernod P., **Makalkin D.** Measurements of interfacial tension coefficient using excitation of progressive capillary waves by radiation pressure of ultrasound in microgravity // *Microgravity Science and Technology*. — 2019. <https://doi.org/10.1007/s12217-019-9700-7>

6. Брысев А.П., Преображенский В.Л., Перно Ф., Зоештиаг Ф., **Макалкин Д.И.** Эмиссия капель и колебания границы несмешивающихся жидкостей, находящихся в малом объеме, инициированные импульсно-периодическим сфокусированным ультразвуковым пучком // Сборник трудов 2-ой Всероссийской акустической конференции. — Нижний Новгород: 6-9 июня 2017, (на CD).

7. **Макалкин Д.И.**, Коршак Б.А., Брысев А.П. Упорядочивание эритроцитов крови человека в поле стоячих акустических волн // Сборник трудов 2-ой Всероссийской акустической конференции. — Нижний Новгород: 6-9 июня 2017, (на CD).

8. Krutyansky L., Brysev A., Zoueshtiagh F., **Makalkin D.** and Pernod P. Measurements of interfacial tension coefficient by excitation of capillary-gravity waves using focused ultrasound // *Actes du colloque annuel du GDR MFA 2799*. — Fréjus: 8-10 Novembre 2017. — P. 25-26.

9. Крутянский Л.М., Брысев А.П., Zoueshtiagh F., Pernod P., **Макалкин Д.И.** Измерение малых значений коэффициента межфазного натяжения с помощью возбуждения капиллярных волн импульсом радиационного давления ультразвука в условиях микрогравитации // Школа-конференция молодых ученых ИОФ РАН "Прохоровские недели". — Москва: 11-23 октября 2018. — С. 136-138.

10. Брысев А.П., Клопотов Р.В., **Макалкин Д.И.** Регистрация образования наночастиц при ультразвуковой абляции гипсового фантома почечного камня в воде. Сборник трудов 17-ой Всероссийской школы-семинара "Волны 2019", Москва-Красновидово, 26-31 мая 2019.