УДК 532.5.013.4; 532.73-2
PACS 47.20.Dr

Концентрационная конвекция в системе жидкостей близкой плотности с вертикальной межфазной границей

М. О. Денисова, К. Г. Костарев

Институт механики сплошных сред УрО РАН
614013, Пермь, ул. Акад. Королёва, 1
email: mod@icmm.ru

Экспериментально изучен колебательный режим конвективного движения, возникающего в результате диффузии ПАВ в системе жидкостей с вертикальной межфазной границей, перегородившей горизонтальный канал. Специфика рассматриваемой задачи состоит в равной начальной плотности всех жидкостей – как базовых, так и диффундирующей. Описана структура течений и полей концентрации. Исследована динамика колебательного режима конвекции. Проведено сравнение данных эксперимента и результатов численного счета.

Ключевые слова: контракция; поверхностно-активное вещество; колебательный режим; конвекция Марангони

Поступила в редакцию 07.08.2018; принята к опубликованию 24.09.2018

Solutal convection in a system of liquids having close densities with a vertical interphase boundary

М. О. Denisova, K. G. Kostarev

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Acad. Korolev Str. 1, 614013 Perm, Russia
email: mod@icmm.ru

The oscillatory regime of convective motion was studied experimentally. The onset of this mode is associated with the diffusion of surfactants in a system of liquids with a vertical interface blocking the horizontal channel. The specific feature of the problem under consideration is the equality of initial densities of all liquids, both the basic and diffusing ones. The data obtained during the experiment allowed us to describe the structure of flows and concentration fields and to analyze the dynamics of the oscillatory mode of convection. The experimental data were compared with the results of the numerical calculation.

Keywords: contraction; surfactant; oscillation regime; Marangoni convection

Received 07.08.2018; accepted 24.09.2018

doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-05-11

1. Введение

Чуть более шестидесяти лет назад был запущен первый искусственный спутник Земли. За время, прошедшее с этого момента, были проверены тысячи предположений, связанных со спецификой развития природных и технологических процессов, а также поведения живых организмов от бактерий до человека в условиях невесомости, точнее, микрогравитации ($g \sim 10^{-2} \div 10^{-5}g_0$, где g_0 – ускорение свободного падения). Значительная часть гипотез оправдала себя и продемонстрировала блестящие результаты – сейчас трудно представить современный мир без систем космической связи, позиционирования и разведки. Другие направления оказались малоперспективными. К числу последних, к сожалению, надо отнести и космическое материаловедение, с которым связывали основные надежды на самокупаемость пилотируемой космонавтики.

Идея переноса технологического процесса в условия невесомости с целью избавиться от нежелательного гравитационного движения жидкости является очень привлекательной. Однако уже первые космические эксперименты (КЭ) показали, что на смену свободной конвекции приходят другие механизмы движения – капиллярный и вибрационный, ранее маскируемые ею и не связанные с уровнем гравитации, да и величина суммарного ускорения сил инерции оказалась ненулевой.

Последовавшее изучение указанных механизмов привело к парадоксальному выводу – использование достигнутых знаний позволило получить материалы заданного качества в наземных условиях. В результате себестоимость космических экспериментов, которая должна была резко снизиться в связи с массовым производством полупроводниковых кристаллов, однородных полимерных слабоб, сверхчистых веществ и т.д., осталась очень высокой. В подобных условиях ведущую роль в подготовке КЭ продолжает играть наземное моделирование.

Основной проблемой лабораторного моделирования гидродинамических процессов в условиях невесомости является невозможность полностью избавиться от влияния гравитации. В большинстве случаев [1-3] моделирование проводится по числу Грасгофа $Gr = g_0 \Delta \rho h^3 / \nu^2$, где g_0 – ускорение свободного падения, ν – коэффициент кинематической вязкости, $\Delta \rho$ – характерный перепад плотности в жидкости, h – вертикальный размер жидкого объема. В основном используется изменение двух параметров – h (в конвективных задачах) и $\Delta \rho$ (в задачах гидростатики).

Уменьшение h позволяет эффективно снижать интенсивность гравитационной конвекции. Отметим, однако, что изменение высоты полости не может быть бесконечным вследствие возрастания

влияния краевых эффектов, а также при наличии других механизмов движения жидкости (капиллярного и вибрационного) из-за возникающего перекрытия областей их действия.

Снижение перепада плотности между жидкостями системы позволяет промоделировать форму и поведение жидких объемов в условиях микрогравитации. Впервые подобный подход («гидроне-весомость») был применен Ж. Плато в 1840 г. при изучении формы капель, находящихся во вращающейся жидкости [4]. Для реализации данного подхода в основном создают вертикальный градиент плотности, в котором капля сама находит положение равной плотности [5–6]. Необходимо отметить, что достижение капель равной плотности с окружающей средой не препятствует возникновению гравитационной конвекции внутри капли, если сквозь межфазную границу происходит диффузия жидкости с плотностью, отличной от плотности других компонент системы. В частности, именно развитием релей-тейлоровской неустойчивости вследствие диффузии объясняется эффект «опрокидывания» капли двухкомпонентной смеси, плавающей в стратифицированном по плотности растворе [7].

Тем не менее можно попытаться промоделировать поведение такой системы в микрогравитации, если изначально достичь равенства плотностей как базовых жидкостей по обе стороны межфазной границы, так и диффундирующей компоненты [8]. В этом случае все последующие вариации плотности оказываются связанными только с эффектом контракции, суть которого состоит в неаддитивном изменении объема смеси в результате изменения концентрации растворимой компоненты. Исследованию перспектив подобного подхода и посвящена данная работа.

2. Методика эксперимента

Остановимся на более подробном описании эффекта контракции. На рис. 1, а приведены зависимости табличных и расчетных (в случае аддитивного смешивания) значений плотности водного раствора уксусной кислоты от ее массовой концентрации. Причиной наблюдаемого расхождения (рис. 1, б) является изменение межмолекулярного расстояния вследствие «переупаковки» молекул и образования/разрушения «шубы» молекул одной компоненты вокруг молекул другой компоненты смеси при изменении концентрации одной из компонент, например, в ходе процессов поглощения или растворения. С другой стороны, так как в основе контракции лежит межмолекулярное взаимодействие, то характерные времена установления равновесных (табличных) значений плотности составляют сутки, что в сотни раз больше характерных времен существования конвективного движения, возникающего при диффузии из конечного

объема жидкой смеси. Соответственно, остается открытым вопрос о том, насколько сильным в действительности оказывается влияние эффекта контракции на развитие конвекции при диффузии.

Рис. 1. Зависимость плотности уксусной кислоты в воде от концентрации при 20 °С: а) 1 – табличные значения [9], 2 – расчетные значения при аддитивном смешивании; б) разность табличных и расчетных плотностей

Нами экспериментально исследовано развитие конвекции, возникающей в результате диффузии ПАВ в системе жидкостей изначально равной плотности с вертикальной межфазной границей, перегородающей горизонтальный канал. В качестве базовых (контактирующих) жидкостей использованы смесь бензола и хлорбензола (базовая жидкость I) и водный раствор хлористого натрия (базовая жидкость II). Исходные плотности базовых жидкостей равны плотности диффундирующей компоненты, роль которой выполняет уксусная кислота. Среди жидкостей системы она обладает наименьшим поверхностным натяжением, являясь поверхностно активным веществом

(ПАВ). Изначально кислота сосредоточена в бинарной смеси.

Плотность уксусной кислоты при $t = 25^\circ\text{C}$ равна 1.042 г/мл [9]. Для достижения этой же плотности массовая концентрация бензола в его смеси с хлорбензолом доведена до $C_{01} = 21\%$. Концентрация хлористого натрия в воде составляет $C_{02} = 7.2\%$ [9]. Плотность рабочих жидкостей определялась с помощью тензиометра «Сигма 701» KSV.

Для изучения структуры и эволюции полей концентрации и возникающих течений использован автоколлимационный интерферометр Физо с цифровой видеокамерой, подключенной к компьютеру (рис. 2).

Рис. 2. Схемы интерферометра Физо: 1 – гелий-неоновый лазер; 2, 3 – поворотные зеркала; 4 – микрообъектив; 5 – объектив-коллиматор, 6 – интерференционная кювета, 7 – видеокамера

Для проведения опытов выбрана кювета с прямоугольной полостью размером: $75 \times 26 \times 1.4 \text{ мм}^3$ (рис. 3). Параллельными стеклянными вкладышами в полости образован горизонтальный канал высотой 3.0 мм, шириной 1.4 мм и протяженностью 36 мм. В кювете имеется ряд отверстий для заливки и слива жидкости I, а также установки подвижной перегородки 3 с целью первоначального разделения жидкостей системы. Объем капли смеси I (см. рис.3 ,2) значительно меньше объема раствора II (так как канал соединен с большим резервуаром 4).

Рис. 3. Схемы кюветы: 1 – трубка для введения смеси; 2 – капля базовой жидкости I; 3 – подвижная перегородка; 4 – базовая жидкость II; 5 – плоскопараллельные стекла, образующие полость

Все опыты выполнены в соответствии со следующей методикой. Изначально канал разделен на

две части с помощью подвижной перегородки. В левую часть канала через трубку заливалась смесь, содержащая уксусную кислоту. Правая часть заполнялась водным раствором соли, после чего перегородка удалялась, и начинался процесс диффузии кислоты, динамика которого отслеживалась интерферометром в режиме реального времени. Опыты проведены при температуре окружающей среды $(24 \pm 1)^\circ\text{C}$.

3. Описание результатов

Благодаря контракции диффузия кислоты сопровождается изменением плотности обеих контактирующих жидкостей.

Отметим ряд особенностей выбранной системы жидкостей. В частности, замена атома водорода на атом хлора делает хлорбензол полярной жидкостью. Это обстоятельство существенно усложняет процесс формирования гомогенной смеси хлорбензола и неполярного бензола. Ряд исследований показывает, что возникающая смесь приобретает пространственную структуру. Введение уксусной кислоты разрушает сложившуюся структуру, вследствие чего в процессе смешивания наблюдается временное (на несколько часов) увеличение объема по сравнению с первоначальным и, соответственно, уменьшение плотности тройной смеси (отрицательная контракция). Впоследствии смесь возвращается к исходной плотности. Напротив, диффузия кислоты из тройной смеси приводит к увеличению плотности возникающей «обедненной» (бинарной) смеси. Отметим, что растворение уксусной кислоты в воде и водных растворах неорганических солей, так же, как и в случае этилового спирта, сопровождается положительной контракцией.

На рис. 4 и рис. 5 приведены две серии интерферограмм, описывающих развитие диффузионного процесса в выбранной системе жидкостей (представлена центральная часть канала).

Первая серия (рис. 4) соответствует случаю, когда диффузия кислоты в раствор соли происходит без развития капиллярной конвекции (начальная концентрация кислоты в капле C_0 ниже ее порогового значения [10]). Хорошо видно, что изолинии концентрации оказываются параллельными межфазной границе на всем протяжении опыта. Вследствие контракции «обедненная» смесь и водный раствор, «обогащенный» кислотой, приобретают большую плотность по сравнению с исходным состоянием. В результате слои жидкостей с измененной концентрацией кислоты стекают вдоль межфазной границы и распространяются вдоль дна канала, формируя слабое адвективное течение гравитационной природы. Максимальное изменение концентрации ПАВ, а, соответственно, и поверхностного натяжения происходит в области менисков вблизи верхней части канала.

Рис. 4. Эволюция поля концентрации вблизи межфазной границы (слева – капля смеси, справа – водный раствор); начальная концентрация кислоты в капле $C_0 = 10\%$. Время с момента создания капли t , с: а – 3; б – 13; в – 30

Интенсивность массообмена в системе жидкостей резко возрастает при достижении C_0 величины, превышающей пороговое значение для развития конвекции Марангони (рис. 5). Возникающее капиллярное движение охватывает значительную часть канала, разрушая распределение концентрации, сформированное диффузией. Конкуренция между интенсивным капиллярным течением, выравнивающим неоднородное распределение концентрации вдоль межфазной границы, и медленным адвективным, восстанавливающим вертикальный перепад концентрации вдоль нее, приводит к установлению колебательного режима концентрационной конвекции. Возникающее течение имеет вид двух парных вихрей, появление которых было ранее предсказано в результате теоретического анализа потери устойчивости равновесия системы в процессе диффузии ПАВ в условиях невесомости [11]. Отметим, что в системах жидкостей со значительным изначальным вертикальным перепадом плотности ПАВ в подобных условиях наблюдался один парный вихрь [12].

«Земная специфика» динамики исследуемой системы жидкостей проявляется в следующем. Сразу после завершения первого цикла («выпрыски») капиллярного движения в основной части канала устанавливается вертикальное распределение базовых жидкостей по плотности (и концентрации кислоты), напоминающее приведенное на рис. 4, в.

Рис. 5. Эволюция концентрационного поля вблизи межфазной границы. $C_0 = 20\%$, t , с: а – 30; б – 32; в – 33

В результате верхний вихрь следующей «вспышки» Марангони конвекции развивается в смеси с большим содержанием кислоты, чем нижний, и характеризуется как большей интенсивностью движения, так и высокой скоростью массопотока через межфазную границу. Интенсивность последнего процесса столь велика, что градиент концентрации кислоты между вихрем и остальным объемом смеси воспринимается визуально как межфазная граница. Нижний вихрь в значительной степени возникает за счет вязкого трения.

Со временем верхний вихрь увеличивается в размерах (рис. 5,б), постепенно становясь плотнее окружающей смеси. Сжимая нижний вихрь (рис. 5,в), он, в конечном итоге, отсекает поток смеси, поддерживающий перепад концентрации кислоты вдоль межфазной границы. В результате капиллярное движение прекращается, а сам вихрь, замедляясь, оседает, освобождая верхнюю часть межфазной границы для подтока свежей смеси. Поток касается границы и цикл повторяется.

На рис. 6 представлена зависимость периода осцилляций течения от времени. Период осцилляций введен как интервал времени между началом интенсификации движения в двух соседних циклах. Хорошо видно, что в целом он возрастает с течением времени.

Рис. 6. Зависимость периода осцилляций течения вблизи межфазной границы смеси с $C_0 = 20\%$ и водным раствором хлористого натрия с $C_{02} = 7.2\%$ от времени

Рис. 7. Зависимость времени существования капиллярной (1) и гравитационной (2) конвекции вблизи межфазной границы смеси с $C_0 = 20\%$ и водным раствором хлористого натрия с $C_{02} = 7.2\%$ от количества циклов

Рис. 8. Изменение относительного объема капли смеси с $C_0 = 20\%$ в процессе диффузии кислоты

Поведение данной зависимости можно проанализировать, если оценить времена существования капиллярной и гравитационной конвекции в течение цикла (рис. 7), приняв за первое промежуток времени между началом движения межфазной поверхности и прекращением конвекции Марангони,

а за второе – разницу между периодом и временем капиллярной конвекции. Из рис. 7 следует, что рост периода осцилляций связан в основном с увеличением гравитационного времени, что обусловлено быстрым замедлением скорости адвективного течения благодаря использованию системы жидкости с изначально равными плотностями.

Так как контракция тройной смеси довольно невелика, то по мере диффузии кислоты объем капли должен существенно уменьшаться. Как показывают измерения (рис. 8), подобное изменение объема капли от времени оказывается близким к линейному.

Скорее всего, такое поведение объема капли связано с тем, что максимальная диффузия кислоты происходит во время капиллярной стадии цикла, причем в этот процесс оказывается вовлеченной, в основном, смесь, заключенная в объеме ячейки Марагонни. Измерения показывают, что если в начале колебательного режима ячейка занимает примерно $1/10$ часть всего объема капли, то к концу (по мере снижения содержания кислоты в смеси) охватывает до $1/3$ капли. С учетом слабого изменения капиллярного времени на протяжении всего режима (см. рис. 7) можно предположить, что в течение каждого цикла каплю покидает близкое количество кислоты, что и подтверждает рис. 8.

В заключение отметим, что конвективный режим переноса ПАВ переходит в диффузионный задолго до полного истощения кислоты в капле из-за наличия слоя поверхностно-активных примесей на межфазной границе. Как видно из рис. 8, на соответствующий момент времени в капле сохраняется примерно 9% ПАВ, что несколько ниже порогового значения для развития капиллярного движения. Дополнительно отметим, что большое значение играла степень подготовки самой кюветы. В частности, особенности конструкции кюветы не позволяли очищать стенки кюветы перед каждым опытом. В результате в начале серии опытов число пар вихрей успевало уменьшиться до одной, как предсказывал теоретический анализ [11], в то время как в конце серии конвективный режим переноса ПАВ сменялся диффузионным при сохранении двух пар капиллярных вихрей на последнем цикле.

В рамках основного эксперимента также был выполнен ряд дополнительных опытов с целью выяснения причин развития интенсивной конвекции в выбранной системе жидкостей. В частности, оказалось, что хлористый натрий, добавленный в воду для достижения равенства начальных плотностей жидкостей системы, вопреки ожиданиям не изменил вида зависимости плотности раствора кислоты от концентрации, т.е. значение $\partial\rho/\partial C$ осталось прежним.

С учетом этого была предпринята попытка использовать колоколообразный вид зависимости

плотности раствора кислоты от ее концентрации (см. рис. 1), заменив раствор нейтральной соли на водный раствор кислоты. Попытка оказалась безрезультатной, поскольку для достижения области необходимых концентраций надо резко увеличить содержание кислоты в обеих контактирующих жидкостях. Однако с ростом концентрации кислоты опережающими темпами увеличивается взаимная растворимость базовых жидкостей и вблизи $C_0 = 50\%$ межфазная граница исчезает, приводя к возникновению существенно неоднородного трехкомпонентного раствора.

4. Заключение

Экспериментально изучена диффузия ПАВ в системах жидкостей с равной исходной плотностью и вертикальной межфазной границей. Обнаружено, что контрактный эффект, сопровождающий изменение концентрации ПАВ по обе стороны межфазной границы, приводит к генерации локальных неоднородностей плотности жидкостей, порождая гравитационную конвекцию. Однако эти перепады, по крайней мере, в одной из жидкостей оказываются на порядок меньше, чем в случае системы на основе однокомпонентных жидкостей.

Показано, что капиллярное движение в выбранной системе жидкостей возникает пороговым образом, при этом итоговое концентрационное течение приобретает колебательный характер. Структура течения, а также его эволюция качественно подтверждают результаты численного моделирования диффузии в системах с контракцией и бингамовским поведением межфазной поверхности в условиях микрогравитации [13].

Список литературы

1. Полежаев В. И., Белло М. С., Веризуб Н. А., Дубовик К. Г., Лебедев А. П., Никитин С. А., Павловский Д. С., Федюшкин А. И. Конвективные процессы в невесомости. М.: Наука, 1991. 240 с.
2. Богатырев Г. П., Ермаков М. К., Иванов А. И., Никитин С. А., Павловский С. Д., Полежаев В. И., Путин Г. Ф., Савин С. Ф. Экспериментальное и теоретическое исследование тепловой конвекции в наземной модели конвективного датчика // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 1994. № 5. С. 67–75.
3. Monti R. (Ed.) Physics of fluids in microgravity. London: Taylor and Francis, 2001. 624 p.
4. Plateau J. Experimental and theoretical researches on the figures of equilibrium of a liquid mass withdrawn from the actions of gravity // Ann. Rep. Board of Regents of the Smithsonian Institution, 1863. 207 p.
5. Косвинцев С. Р., Решетников Д. Г. Движение капель при диффузии растворимого ПАВ во

- внешнюю среду. Эксперимент // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63, № 3. С. 350–358.
6. Морозов К. И., Лебедев А. В. Бифуркации формы капли магнитной жидкости во вращающемся магнитном поле // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2000. Т. 118, № 5. С. 1188–1192.
 7. Костарев К. Г., Брискман В. А. Растворение капли с высоким содержанием поверхностно-активного вещества // Доклады РАН. 2001. Т. 378, № 2. С. 187–189.
 8. Денисова М. О., Костарев К. Г., Ошмарина М. В., Торохова С. В., Шмыров А. В., Шмырова А. И. Контракция в неравновесных системах жидкостей // Мат. межд. симпозиума «Неравновесные процессы в сплошных средах». Пермь, 2017. Т. 1. С. 152–155.
 9. Никольский Б. П. (ред). Справочник химика. Т. 3 М.: Химия, 1965, 1008 с.
 10. Денисова М. О. Нестационарная концентрационная конвекция Марангони в вертикальных слоях жидкости: дис. на соиск. уч. степ. к.ф.-м.н. Пермь. 2013. 150 с.
 11. Бирих Р. В. Устойчивость однородной нестационарной диффузии ПАВ через плоскую границу раздела жидкостей // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2016. № 1 (32). С. 64–70
 12. Бушueva К. А., Денисова М. О., Зуев А. Л., Костарев К. Г. Возникновение течения у поверхности пузырьков и капель в градиентном растворе поверхностно-активной жидкости // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70, № 4. С. 457–463.
 13. Бирих Р. В. Диффузия ПАВ через границу жидкостей с равной плотностью // Конвективные течения. 2017. Вып. 8. С. 22–34.
- References**
1. Polezhaev V. I., Bello M. S., Verezub N. A., Dubovik K. G., Lebedev A. P., Nikitin S. A., Pavlovskii D. S., Fediushkin A. I. *Convective processes in microgravity*. Moscow: Nauka, 1992. 240 p. (In Russian).
 2. Bogatyrev G. P., Ermakov M. K., Ivanov A. I., Nikitin S. A., Pavlovskii D. S., Polezhaev V. I., Putin G. F., Savin S. F. Experimental and theoretical investigation of thermal convection in a terrestrial model of a convection detector. *Fluid Dynamics*, 1994, vol. 29, no. 5, pp. 645–652.
 3. Monti R. (Ed.) *Physics of fluids in microgravity*. London: Taylor and Francis, 2001, 624 p.
 4. Plateau J. Experimental and theoretical researches on the figures of equilibrium of a liquid mass withdrawn from the actions of gravity. *Ann. Rep. Board of Regents of the Smithsonian Institution*, 1863. 207 p.
 5. Kosvintsev S. R., Reshetnikov D. G. Droplet motion induced by diffusion of soluble surfactant to the external medium: experiment. *Colloid Journal*, 2001, vol. 63, no. 3, pp. 318–325.
 6. Morozov K. I., Lebedev A. V. Bifurcations of the shape of a magnetic fluid droplet in a rotating magnetic field. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2000, vol. 91, no. 5, pp. 1029–1032.
 7. Kostarev K. G., Briskman V. A. Dissolution of a drop with a high content of a surface-active substance. *Doklady Physics*, 2001, vol. 46, no. 5. pp. 349–351.
 8. Denisova M. O., Kostarev K. G., Oshmarina M. V., Torokhova S. V., Shmyrov A. B., Shmyrova A. I. Contraction in nonequilibrium systems. Proc. of Int. Symposium “Non-equilibrium processes in continuous media”, vol. 1. Perm, 2017, pp. 152–155. (In Russian).
 9. Nikolsky B. P. (Ed.) *Handbook on chemistry*, vol. 3. Moscow: Khimiya, 1965. 1008 p. (In Russian).
 10. Denisova M. O. *Nonstationary concentration Marangoni convection in vertical liquid layers*. PhD Thesis, Perm, 2013. 150 p. (In Russian).
 11. Birikh R. V. Stability of homogeneous nonstationary surfactant diffusion through a flat interface between liquids. *Bulletin of Perm University. Series: Physics*. 2016. № 1 (32). С. 64–70 (In Russian).
 12. Bushueva K. A., Denisova M. O., Zuev A. L., Kostarev K. G. Flow development at the surfaces of bubbles and droplets in gradient solutions of a surface-active liquid. *Colloid Journal*, 2008, vol. 70, no. 4, pp. 416–422.
 13. Birikh R. V. The surfactant diffusion through interface of liquids having equal densities. *Convective flows*, 2017, vol. 8, pp. 22–34 (In Russian).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Денисова М. О., Костарев К. Г. Концентрационная конвекция в системе жидкостей близкой плотности с вертикальной межфазной границей // Вестник Пермского университета. Физика. 2018. № 4 (42). С. 5–11. doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-05-11

Please cite this article in English as:

Denisova M. O., Kostarev K. G. Solutal convection in a system of liquids having close densities with a vertical interphase boundary. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2018, no. 4 (42), pp. 5–11. doi: 10.17072/1994-3598-2018-4-05-11