

01;03

САМОВОЗБУЖДЕНИЕ КОРОТКОВОЛНОВЫХ СТРУКТУР И РАСПАД НА КАПЛИ В ОГРАНИЧЕННЫХ НИТЯХ ЖИДКОСТИ

© В.Н.Горшков, Д.В.Мозырский

Институт физики Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина
(Поступило в Редакцию 15 мая 1995 г.)

Проведено численное моделирование гидродинамических процессов, ответственных за образование сателлитов при движении стекающих капель в поле сил тяжести, разлете капель после столкновения и других явлениях, где возникают протяженные перешейки, соединяющие зоны относительного низкого капиллярного давления. Исследована динамика самих сателлитов (ограниченных длинных игл жидкости). Показано, что под действием избыточного поверхностного давления на конце иглы в ней развиваются нелинейные капиллярные волны (биссер, длина волны порядка диаметра иглы), создающие эффект дробления иглы на капли. Разрушение игл с отсечкой капель-сателлитов происходит на стадии взаимодействия двух встречных волн, распространяющихся от концов исходной нити жидкости. Указано, что исследованные эффекты должны возникать в тонких протяженных иглах жидкости разнообразного происхождения (в том числе и на микроуровне), если время развития биссера (зависящее от геометрических размеров и коэффициента поверхностного натяжения жидкости) меньше "времени жизни" иглы, определяемого внешними факторами.

1. Использование во многих областях техники диспергированных веществ обуславливает большой интерес к исследованию процессов дробления жидкости на капли с помощью форсунок, распылителей, дозаторов и др. Большую роль в этих процессах играют силы поверхностного натяжения, возрастающие с уменьшением размеров жидких частиц.

Классическим примером проявления капиллярных сил является неустойчивость Рэлея [1] в длинных цилиндрических нитях жидкости. Если поверхность такой нити подвергнуть малому гармоническому возмущению (радиус струи периодически изменяется вдоль ее оси с амплитудой ϵ), то возможны два пути эволюции $\epsilon(t)$. Поверхностное (лапласовское) давление p_L определяется главными радиусами кривизны R_1 и R_2 в данной точке как $p_L = \sigma(1/R_1 + 1/R_2)$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения. В месте сужения струи радиусы кривизны поверхности (в поперечном R_1^- и продольном R_2^- сечениях)

разных знаков: $R_1^- > 0$, $R_2^- < 0$. В месте уширения R_1^+ и R_2^+ больше 0 ($R_1^+ > R_1^-$). Для длин волн возмущений $\lambda > 2\pi a = \lambda_k$ (a — радиус струи) профиль поверхностного давления определяется в основном изменением R_1 ввиду малости R_2 . В областях сужений r_L выше и начинается отток жидкости к зонам уширения. В процессе перетекания жидкости разница давлений усиливается, $\varepsilon(t)$ растет по экспоненциальному закону. На конечных стадиях распада струя принимает вид множества капель, соединенных между собой узкими перешейками, из которых впоследствии могут образовываться (при достаточно больших λ) капли-сателлиты малого радиуса. Численное моделирование такого дробления бесконечной струи (неустойчивость Рэля [1]) и анализ механизма образования капель-сателлитов проведены в [2].

Для $\lambda < \lambda_k$ вследствие большого отрицательного R_2^- давление в узких частях струи меньше, чем в широких. В такой ситуации на поверхности струи возникнут стоячие капиллярные волны с затухающей из-за вязкости жидкости амплитудой [3].

Максимуму инкремента неустойчивости Рэля соответствует $\lambda \approx 9a$. В этом случае при отсечке перешейка от основных капель образуется струйка жидкости, превращающаяся в одну каплю-сателлит с втрое меньшим радиусом [2]. Увеличение длины волны начальных возмущений приводит к формированию на стадии распада струи более вытянутых игл жидкости (отношение длины к радиусу порядка 16 для $\lambda = 14a$ [2]). Такие иглы образуются также при разлете двух капель после столкновения [4] и распадаются на множество (до 6) капель-сателлитов. Как указывают авторы [4], генерация сателлитов при столкновении дождевых капель способствует опорожнению дождевого облака с усилением дождя. Распад игл не может быть связан с развитием неустойчивости Рэля в традиционном понимании, так как в них развиваются коротковолновые ($\approx 2a$) структуры поверхности с весьма эффективным и неожиданным проявлением (рис. 1). Падение капли на поверхность глубокой воды вызывает интенсивные колебания поверхности с пооче-

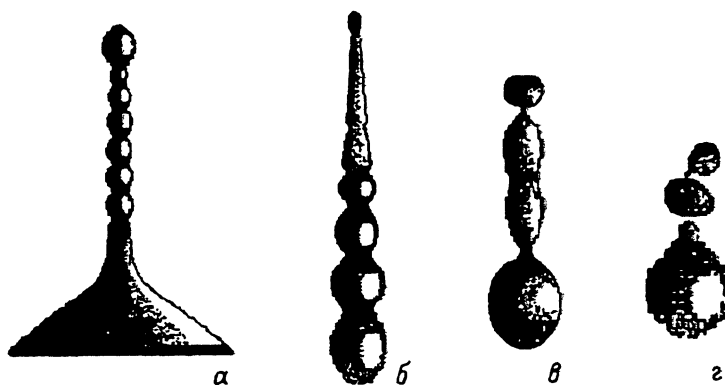


Рис. 1. Образование “биссера” после падения капли на поверхность глубокой воды (скоростная съемка [5]) (а) и динамика сателлита, возникшего между выходным отверстием и оторвавшейся большой каплей при истечении жидкости из пипетки [5] (б-г).

редным образованием то воронок, то игл. Первая игла имеет наибольший радиус и заканчивается каплей на конце. Последующие (с меньшим радиусом) успевают перед погружением в воду превратиться в набор множества капелек — “биссер” (рис. 1, а). Похожее явление возникает и на микроуровне. На поверхности расплавленного медного катода, граничащего с плазмой (разряд в водороде), при достаточно больших токах могут возникать нелинейные капиллярные волны [6]. В результате этого поверхность катода покрывается длинными иглами расплавленного металла. После фиксации профиля поверхности (путем “быстрого замораживания”) с помощью электронного микроскопа в верхней части игл наблюдается образовавшийся до охлаждения “биссер”. На рис. 1, б-г представлены заключительные этапы распада перемишки, соединявшей каплю и жидкость в пипетке. Начальные стадии формирования большой истекающей капли, перемишки и “биссера” на игле жидкости после отрыва большой капли детально представлены на первой странице обложки журнала “Science” (1994, Vol. 265) и рис. 3.

Численному исследованию механизма формирования биссера и посвящена настоящая работа. Основная причина развития коротковолновых структур заключается в сильной начальной неоднородности лапласовского давления, которое резко возрастает у конца иглы. Условия, в которых формировалась игла, проявляются в стадии распада на капли-сателлиты (число, размеры).

2. Для осесимметричных течений вязкой несжимаемой жидкости со свободной поверхностью строилась следующая математическая модель. Продольная скорость U полагалась не зависящей от расстояния до оси r , тогда радиальная скорость $V(z, r, t) = V_0(z, t)r/a(z, t)$, где $V_0 = da/dt$ — радиальная компонента скорости точек поверхности при заданных z и t . Учитывая, что $dV/dt = (r/a)dV_0/dt$, и пренебрегая вязкостью для простоты изложения алгоритма, получаем зависимость давления в жидкости p от радиуса

$$p(z, r, t) = p_0(z, t) - (\rho r^2 / (2a)) dV_0/dt, \quad (1)$$

где ρ — плотность жидкости, p_0 — давление на оси струи.

Так как при $r = a$ p равно поверхностному давлению p_L , то сила, действующая на поперечное сечение струи, имеет вид

$$F_z = 2\pi \int_0^a p r dr = \pi a^2 (p_0 + p_L)/2. \quad (2)$$

Введя новую переменную $p = (p_0 + p_L)/2$ и учитывая соотношения (1), (2), легко получить уравнения движения для точек поверхности

$$\rho dV_0/dt = 4(p - p_L)/a, \quad (3)$$

$$\rho dU/dt = -\partial p / \partial z + 2(p_L - p) \partial (\ln a) / \partial z, \quad (4)$$

где $p_L = \sigma(1/R_1 + 1/R_2)$, $R_1 = a\psi$, $R_2 = -\psi^3(\partial^2 a / \partial z^2)^{-1}$, $\psi = [1 + (\partial a / \partial z)^2]^{1/2}$.

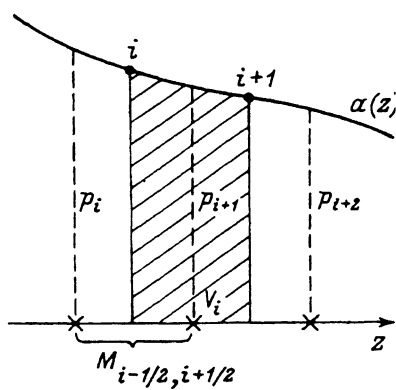


Рис. 2. Фрагмент расчетной области для иллюстрации схемы численного метода.

Для решения системы (3), (4) удобно применить лагранжево-эйлеров численный метод (LINK) [7]. Разбиваем весь расчетный интервал по оси z на n равных частей (рис. 2). В узлах полученной сетки определяем радиусы поверхности $a_i(z_i, t_i)$, скорости V_{0i}, U_i . Сетка для давления p смещена на половину шага и ее крайние узлы выходят за расчетный интервал на $\mp \Delta z/2$ слева и справа соответственно. Система (3), (4) аппроксимируется разностными уравнениями

$$\rho(V_{0i}^{j+1} - V_{0i}^j) = 2(p_i + p_{i+1} - 2p_{Li})\Delta t/a_i, \quad (5)$$

$$M_{i-1/2, i+1/2}(U_i^{j+1} - U_i^j)/\Delta t = \pi(a_{i-1/2}^2 p_i - a_{i+1/2}^2 p_{i+1}) - \pi(a_{i-1/2}^2 - a_{i+1/2}^2)p_{Li}, \quad (6)$$

где $M_{i-1/2, i+1/2}$ — масса струи, заключенная между плоскостями $z_i \mp \Delta z/2$.

Уравнения (5), (6) определяют скорости на новом временном слое и сдвиги точек поверхности $\delta a_i, \delta z_i$ за время Δt , если известен профиль давления p_i . Значения p_i находятся из условия несжимаемости жидкости при подстановке величин $\delta a_i, \delta z_i$ в систему уравнений

$$\delta V_i = 0 \quad (7)$$

($V_i = \pi(x_{i+1} - z_i)(a_i^2 + a_{i+1}^2 + a_i a_{i+1})/3$ — объем ячейки между границами $z = z_i$ и $z = z_{i+1}$), записанную в линейном приближении.

Дополнив (5)–(7) соответствующими граничными условиями, переходим на новый временной слой с неравномерно распределенными узлами из-за неоднородности $U(z, t)$. Используя найденные профили поверхности и скоростей, можно вновь перейти к равномерной сетке (см. например, [7]) и продолжить вычисления по описанному алгоритму.

Приведенная схема выгодно отличается от известных [8,9] тем, что давление в жидкости вычисляется, а не профилируется изначально каким-либо способом ($p = p_L$ в [9]). В этом случае предположение

$\partial U/\partial r = 0$ не должно препятствовать исследованию коротковолновых структур с $\lambda \approx 2a$, поскольку исходная система (3), (4) для малых капиллярных волн в бесконечных струях ($\varepsilon(t, z) = \varepsilon_0 \exp(i\omega t - ikz)$) дает дисперсионное соотношение

$$\omega^2(k) = 4[\sigma/(\rho a^3)]x^2(x^2 - 1)/(8 + x^2), \quad (8)$$

$k = 2\pi/\lambda$, $x = ka$.

Ошибка в определении $\omega(k)$ по сравнению с точным решением [3] возрастает при уменьшении λ , но не превышает 10% даже для $\lambda \approx \pi a/2$.

Мы рассчитывали динамику полусферы жидкости (воды) радиуса r_0 , подвешенной к концу вертикального жесткого цилиндра такого же радиуса. В уравнениях (3), (4) учитывались слагаемые, связанные с вязкостью жидкости, и с силой тяжести в (4). Граничные условия

$$a(0, t) = r_0, \quad U(0, t) = 0, \quad a(z_c, t) = 0,$$

$$\partial p/\partial x|_{z=0} = g, \quad p(z_c, t) = p_L(z_c, t), \quad (9)$$

g — ускорение свободного падения, $z_c(t)$ — координата конца струи, ось Z направлена вниз.

В расчетах $r_0 = 0.5$ см, $\rho = 1$ г/см³, $\sigma = 75$ г/с², коэффициент вязкости 0.01 г · с⁻¹ · см⁻¹.

3. Из рис. 3 видно, что стекание жидкости в поле силы тяжести сопровождается двумя процессами. С одной стороны, между отрывающейся каплей и частью жидкости, прилегающей к выходному отверстию (назовем ее базой), образуется протяженный сателлит, а с другой, сам сателлит в начальной фазе своей эволюции трансформируется в набор мелких капелек ("биссер") с дальнейшим распадом на три более крупных капли. Кратко рассмотрим механизм первого из этих процессов.

На определенных стадиях стекания между зарождающейся большой каплей и базой формируется суженный и протяженный участок струи со слабо изменяющимся радиусом (перешеек). Динамику этого перешейка легко представить следующим образом. Выделим участок струи длиной Δl и радиусом a . При его деформации в процессе течения $a^2 \Delta l = \text{const}$, и после двукратного дифференцирования этого соотношения по времени получаем (с учетом (4) и уравнения непрерывности $2V_0/a = -\partial U/\partial z$)

$$dV_0/dt = 3V_0^2/a + (a/(2\rho))\partial^2 p/\partial z^2 \quad (10)$$

Из (10) видно, что сужение струи ($V_0 < 0$) с нарастающей скоростью происходит только в областях с резким нелинейным изменением давления (и $\partial^2 p/\partial z^2 < 0$). Перешеек, имеющий поначалу наибольшую

¹ Для простоты расчетов мы исключили подток жидкости через выходное отверстие в плоскости $z = 0$. Приближенный критерий отрыва капли в данном случае $2\pi\delta r_0 < 2\pi r_0^3 g\rho/3$ дает $r_{0\text{кр}} = 0.48$ см.

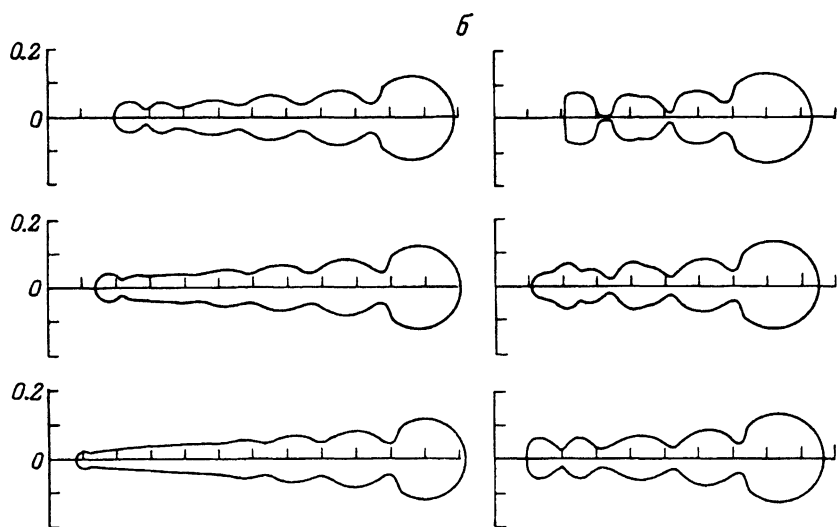
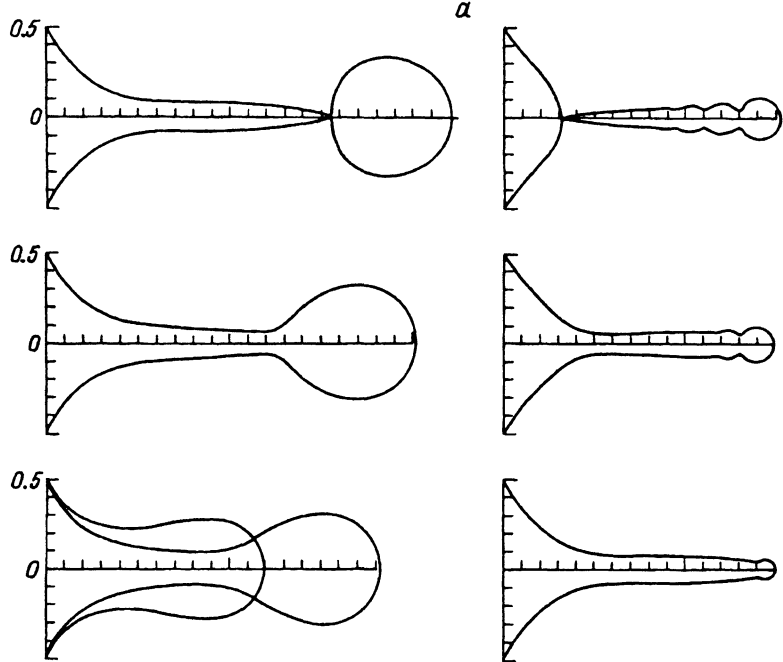


Рис. 3. Образование спутника, "биссера" и распад спутника на капли (результаты расчетов). Профили поверхности жидкости в последовательные моменты времени.

a — $t, 10^{-2} \text{ с} = 5,6, 8,4, 9,0, 9,49$ (момент отрыва большой капли, далее она не изображается), $9,69, 10,29, 10,88$ (момент отсечки спутника от базы); *б* — динамика спутника: $t, 10^{-2} \text{ с} = 10,93, 11,08, 11,205, 11,405, 11,505, 11,643$ (отсечка малой капли, далее не изображается); *в* — распад нижней части спутника: $t, 10^{-2} \text{ с} = 11,743, 11,893, 12,068$.

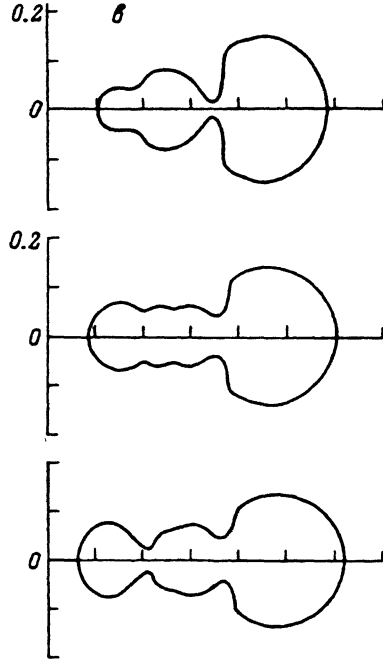


Рис. 3 (продолжение).

скорость сужения, в процессе вытягивания входит в режим торможения (снижения абсолютного значения V_0 ; рис. 4, а), поскольку в протяженном канале течения (при слабой неоднородности по радиусу) зависимости $p(z)$ и $U(z)$ практически линейны (рис. 4, б). Это первая фаза зарождения сателлита. Максимумы на развертках $U(z)$ обусловлены интенсивным выталкиванием жидкости из перешейка в каплю капиллярными силами.

Дальнейшее сужение перешейка (уже с уменьшающейся во времени скоростью) повышает p_L на его поверхности. Так как капля и база являются зонами сравнительно низкого поверхностного давления, поскольку их геометрические размеры заметно выше, то в местах примыкания перешейка к капле и базе внутреннее давление жидкости p ниже поверхностного и резко падает в переходных областях перешеек-капля, перешеек-база. Именно в них начинают интенсивно развиваться перетяжки струи в соответствии с (3) и (10) ($dV_0/dt < 0$ при $V_0 < 0$). Наступает вторая фаза образования сателлита — фаза отсечки перешейка от капли и базы (рис. 4, кривые 4, 5). Развитие перетяжек сопровождается сильным оттоком жидкости от перешейка вплоть до возникновения обратных течений ($U < 0$) в базе (рис. 4, б, кривая 4). Аналогичным образом происходит отсечка перешейка (сателлита) от двух соседних больших капель при развитии неустойчивости Рэлея в длинных струях [2] и разлете столкнувшихся капель [4].

4. Образование “биссера” в протяженном сателлите (рис. 3) является общим свойством динамики тонких игл жидкости и не связано с наличием неоднородностей профиля поверхности и скоростей $V_0(z)$,

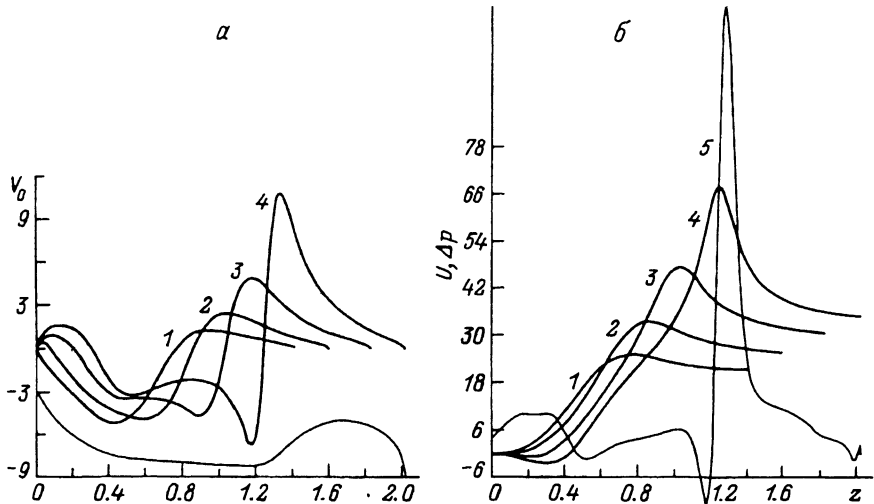


Рис. 4. Профили скоростей $V_0(z)$ (а) и $U(z)$ (б) в начальной стадии формирования сателлита для разных моментов времени.

$t, 10^{-2}$ с: 1-4 — 6.8, 7.6, 8.4, 9.0; для $t = 0.09$ с внизу части а показан профиль жидкости; кривая 5(б) — $\Delta p(z) = p(z) - p_L(z)$. Здесь и далее единица измерения скоростей — см/с, давлений — $2 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$.

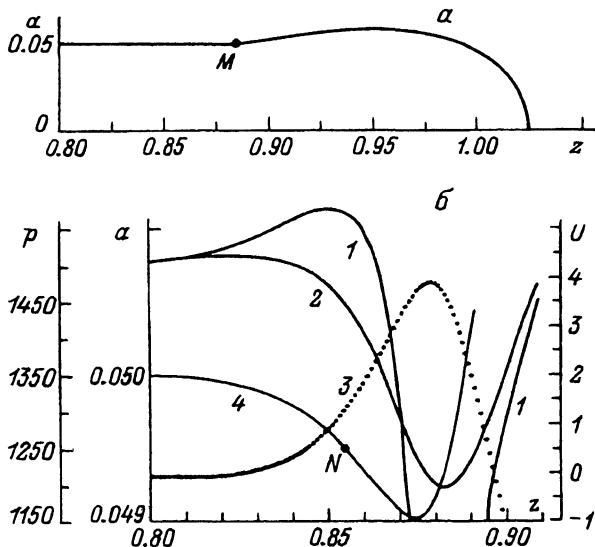


Рис. 5. Начальная стадия эволюции цилиндрической иглы с полусферической вершиной ($r = 0.05$ см, при $t = 0$ координата вершины $z_0 = 1.05$ см).

$t = 1.5 \cdot 10^{-3}$ с; а — профиль поверхности вблизи вершины, б — пространственные развертки $p_L(z)$ (1), $p(z)$ (2), $U(z)$ (3), $\alpha(z)$ (4) в переходной области игла-капля-лидер.

$U(z)$ в начальном состоянии. Для простоты рассмотрим эволюцию цилиндрической иглы радиуса r (начальные скорости нулевые) с полусферическими окончаниями. Избыточное поверхностное давление на конце иглы ($\Delta p_L = \sigma/r$) “диффундирует” в основную ее часть с характерной длиной затухания $\approx r/3$ (что легко получить из (3) и (10)), повышая внутреннее давление p . Поэтому лишь в оконечной области иглы возникают перемещения жидкости ($V_0 > 0, U < 0$) с образованием капли-лидера (рис. 5, а). При этом неизбежно появляется переходная зона между иглой и лидером (окрестность точки M на рис. 5, а), где прогиб поверхности уменьшает p_L (радиус кривизны $R_2 < 0$). Возникает поток жидкости из невозмущенной части иглы в переходную зону ($U > 0!$, встречное течение) с образованием перетяжки (рис. 5, б, кривая 4). Обратим внимание на важную деталь. Эволюция во времени радиуса перетяжки $a_{\min}(t)$ определяется типом асимметрии зависимости $a(z)$ в окрестности минимума (z_{\min}). Если правый склон круче левого, то минимум поверхностного давления (максимума U) сдвинут вправо от минимума $a(z)$ на величину δ в область, где резко возрастает радиус кривизны $R_1 = a(1 + (\partial a/\partial z)^2)^{1/2}$ (рис. 5, б). Такой тип асимметрии будем называть положительным. Только в этом случае z_{\min} лежит в зоне “растяжения” участка иглы ($\partial U/\partial z > 0$) и перетяжка продолжает развиваться со скоростью

$$da_{\min}/dt = -(a_{\min}/2)\partial U/\partial z|_{z=z_{\min}} < 0 \quad (11)$$

в соответствии с уравнением непрерывности. При этом, с одной стороны, проявляется четкая граница раздела между каплей-лидером и иглой, а с другой, создается избыточное поверхностное давление слева от перетяжки (рис. 5, б, окрестность точки N , где в отличие от невозмущенной части иглы R_2 конечно и больше 0). Под его воздействием формируется вторая капля, возникает новая перетяжка, и т. д.

Таким образом, физический механизм образования “биссера” заключается в следующем. Глобального минимума поверхностной энергии игла достигла бы при трансформации в сферу. Но при этом рано или поздно все частицы ее должны прийти в движение, для чего необходим дисбаланс между внутренним и поверхностным давлениями. Поскольку глубина диффузии в иглу избыточного давления на концах ограничена, то начинают смещаться не все элементы иглы одновременно, а поэтапно. На ее поверхности возникает структура (“биссер”), посредством которой возмущения давления “транспортируются” к центральной области иглы. Иначе говоря, в случае малой вязкости поверхностная энергия преобразуется в энергию капиллярных волн, создающих на сильно нелинейной стадии развития эффект дробления иглы на капли (рис. 3).

Всякое локальное возмущение давления в области возбуждения волны затухает при удалении от зоны локализации на величину Δz пропорционально $\exp(-3|\Delta z|/\tau)$ (см. выше), т. е. практически не проявляется для $\Delta z \approx \pm r$. Поэтому в процессе самоорганизации структуры течений жидкости и профиля поверхностного давления иглы должны формироваться элементы с характерным размером $\approx 2r$, что наблюдается в экспериментах и расчетах.

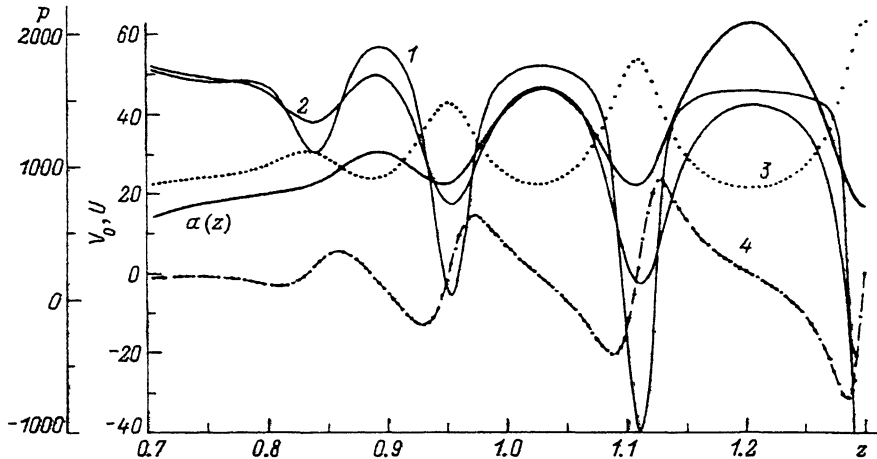


Рис. 6. Фрагмент пространственной структуры в спутнике, образованной после формирования капли-лидера.

$t = 10.88 \cdot 10^{-2}$ с (момент отсечки спутника от базы, рис. 3, а); широкая сплошная линия — $\alpha(z)$ в условных единицах, 1 — $p_L(z)$, 2 — $p(z)$, 3 — $U(z)$, 4 — $V_0(z)$.

Факторы, ограничивающие полную отсечку отдельных капель ($a_{\min} = 0$), рассмотрим на примере эволюции первой из образовавшихся перетяжек. Если $U(z)$ в окрестности $z = z_{\min}$ представить (с учетом сдвига экстремума на величину δ) в виде $U(z) = U_{\max} - \beta(x - \delta)^2$, $x = z - z_{\min}$, то из (11)

$$da_{\min}/dt = -\beta\delta a_{\min}. \quad (12)$$

Поскольку мы рассматриваем волновой процесс, то между элементами структуры идет постоянный обмен массой и импульсом через перетяжки. С течением времени масса капли-лидера возрастает и, кроме того, в нее непрерывно поступает отрицательный (по отношению к направлению движения центра масс капли) поток импульса (рис. 5, б). Результирующая капиллярных сил $F_s = 2\pi\sigma a_{\min}$, определяющая ускорение лидера, падает с развитием перетяжки. Возникает отставание лидера от второй капли. Форма поверхности в окрестности $z = z_{\min}$ симметризуется ($\delta = 0$, $da_{\min}/dt = 0$) и в дальнейшем может перейти к отрицательному типу асимметрии ($\delta < 0$). При этом появится тенденция к сливанию капель ($da_{\min}/dt > 0$ согласно (12)). Но такой процесс в свою очередь уменьшает поток отрицательного импульса в каплю-лидер и увеличивает F_s , что может вызвать малые колебания a_{\min} .

На рис. 6 представлены пространственные развертки характеристик биссера в момент отрыва спутника от базы (рис. 3). В развитой фазе образующиеся элементы структуры имеют вид сферических капель (p_L на их поверхности практически постоянно: рис. 6, кривая 1), соединенных узкими переходными зонами. В областях перетяжек ($z \approx 1.1$ и 1.3) профили поверхности симметричны, сдвиги между экстремумами $U(z)$ и $a(z)$ незаметны: $da_{\min}/dt \approx 0$. При $z \approx 0.95$ наблюдается положительный тип асимметрии профиля иглы в зоне перетяжки, которая находится в стадии развития.

На рис. 3, б представлена эволюция сателлита после отсечки его от базы. Избыточное поверхностное давление в верхней части приводит к возбуждению встречной капиллярной волны. Взаимодействие двух нелинейных капиллярных волн причудливо изменяет поверхность сателлита и приводит к заметным колебаниям вершины вплоть до отсечки малой капли (нижний правый фрагмент; см. также рис. 1, в). Динамика нижней оставшейся части отражена на рис. 3, в.

Таким образом, на конечном этапе сателлит распался на три капли разного размера. Однако по данным расчетов центры масс этих капель продолжают сближаться. В действительности же последующего слияния капель, по-видимому, не произойдет при учете воздействия воздушных потоков.

Время образования "биссера" в ограниченной струе длиной l и радиуса r ($l \gg r$) можно оценить исходя из описанного выше механизма как $\tau \approx l/v_p$, где $v_p = \omega/k$ — фазовая скорость волны, получаемая из дисперсионного соотношения (8) при $x = \pi$ ($\lambda = 2r$),

$$\tau \approx l \left(-\frac{\rho \tau}{2\sigma} \right)^{1/2}.$$

При малом коэффициенте вязкости эффект должен наблюдаться в иглах жидкости самого разного происхождения, если величина τ меньше "времени жизни" иглы, определяемого внешними факторами (например, временем затвердевания в [6]).

Авторы выражают благодарность В.В. Владимирову за полезные обсуждения и интерес к работе.

Выполнение работы финансировано международным фондом фундаментальных исследований Дж. Сороса, проект № U 66 000.

Список литературы

- [1] Lord Rayleigh. // *Phil. Mag.* 1892. Vol. 34. N 207. P. 145–154.
- [2] Владимиров В.В., Горшков В.Н. // *ЖТФ.* 1990. Т. 60. Вып. 11. С. 197–200.
- [3] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
- [4] Brazier-Smith P.R., Jennings S.G., Latham J. // *Nature.* 1971. Vol. 232. N 5306. P. 112–113.
- [5] Гегузин Я.Е. Капля. М.: Наука, 1977. 176 с.
- [6] Бадан В.Е., Владимиров В.В., Порицкий В.Я. // *ЖТФ.* 1987. Т. 57. Вып. 6. С. 1197–1198.
- [7] Херт С. // Численные методы в механике жидкостей / Под ред. О.М. Белоцерковского. М.: Мир, 1973. С. 156–164.
- [8] Pack H.C., Runk R.B. // *J. Appl. Phys.* 1978. Vol. 49. N 8. P. 4417–4422.
- [9] Shi X.D., Michael P. Brenner, Sidney R. Nagel. // *Science.* 1994. Vol. 265. P. 219–222.