

01;03

## **Взаимодействие релаксационных волн с волнами перераспределяющегося по свободной поверхности жидкости поверхностно-активного вещества**

© Д.Ф. Белоножко, А.И. Григорьев, Ю.Д. Рахманова

Ярославский государственный университет

Поступило в Редакцию 21 апреля 1997 г.

На заряженной свободной поверхности жидкости, покрытой пленкой поверхностно-активного вещества, тепловое капиллярное волновое движение вызывает появление волн перераспределяющегося заряда (выравнивающих электрический потенциал) и волн поверхностно-активного вещества (выравнивающих концентрацию поверхностно-активного вещества). Численный анализ дисперсионного уравнения показывает, что в некотором диапазоне физических параметров происходит взаимодействие волн заряда с волнами поверхностно-активного вещества с формированием двух новых ветвей зарядово-концентрационных волн.

Рассмотрим задачу о расчете спектра капиллярных колебаний на поверхности раствора поверхностно-активного вещества в жидкости с конечной проводимостью. Вся система находится в поле тяжести  $\mathbf{g}$  и в нормальном к свободной поверхности электростатическом поле  $\mathbf{E}_2$ , определяемом разностью потенциалов  $V$  между электродами: свободной поверхностью проводящей жидкости и параллельным поверхности жидкости плоским верхним противоз электродом, отстоящим от нее на  $d$ . Раствор имеет плотность  $\rho$ , кинематическую вязкость  $\nu$ , удельную проводимость  $\sigma$ , диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_1 = \varepsilon$ ; подвижность заряда на свободной поверхности —  $b$ . Пусть  $C_0$  и  $\Gamma_0$  — объемная и поверхностная концентрации поверхностно-активного вещества в невозмущенном состоянии,  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения раствора,  $\mu_n$  и  $\mu_p$  — химические потенциалы объемной и поверхностной фаз поверхностно-активного вещества. Примем, что время релаксации поверхностно-активного вещества между поверхностью и областью

объемного раствора, прилегающей к поверхности, мало по сравнению с периодом тепловых капиллярных волн анализируемой длины волны.

В декартовой системе координат с осью  $z$ , направленной вертикально вверх,  $\mathbf{n}_z \parallel \mathbf{g}$  ( $\mathbf{n}_z$  — декартовой координаты  $z$ ), плоскость  $z = 0$  совпадает с невозмущенной свободной поверхностью раствора, а функция  $\xi(x, t) = \xi_0 \exp(st + ikx)$  описывает малое возмущение этой поверхности, вызванное тепловым капиллярным волновым движением весьма малой ( $\xi_0 \sim (kT/\gamma)^{1/2}$ ) амплитуды;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $s$  — комплексная частота;  $k$  — волновое число;  $t$  — время. Поле скоростей движения жидкости  $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)$ , вызванного возмущением  $\xi$ , имеет тот же порядок малости. Пусть диэлектрическая проницаемость среды над раствором  $\varepsilon_2 = 1$ .

Для анализа спектра капиллярных движений в описанной системе можно записать линеаризованную систему уравнений

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} = -\nabla P(\mathbf{U}) + \nu \Delta \mathbf{U} + \mathbf{g}; \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{U} = 0; \quad (2)$$

$$\Delta \Phi_i = 0; \quad \mathbf{E}_i = -\nabla \Phi_i; \quad (i = 1; 2); \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right); \quad (4)$$

с граничными условиями

$$z = d: \quad \Phi_2 = V; \quad (5)$$

$$z \rightarrow -\infty: \quad \mathbf{U} \rightarrow 0; \quad (6)$$

$$C \rightarrow C_0; \quad (7)$$

$$\Phi_1 \rightarrow 0. \quad (8)$$

Здесь  $P = P(\mathbf{r}, t)$  — давление внутри жидкости;  $C = C(\mathbf{r}, t)$  — объемная концентрация поверхностно-активного вещества в растворе;  $\Phi_2$  и  $\Phi_1$  — электрические потенциалы над и под возмущенной поверхностью.

На границе раздела сред, описываемой уравнением  $z = \xi_0 \times \exp(st - ikx)$ , должны удовлетворяться граничные условия

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} - \mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_1 \sigma + \operatorname{div}_s (\chi \cdot \mathbf{U}_\tau + \chi \mathbf{E}_\tau d - D_s \nabla \cdot \chi) = 0; \quad (9)$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \operatorname{div}_s(\Gamma \cdot \mathbf{U}_\tau) = D \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) + D_\tau \left( \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2} \right); \quad (10)$$

$$\operatorname{div}_s \equiv \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y};$$

$$\mu_n(C) = \mu_p(\Gamma); \quad (11)$$

$$4\pi \varkappa = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_2) - \varepsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_1); \quad (12)$$

$$\Phi_1 = \Phi_2; \quad (13)$$

$$-\frac{\partial \xi(x, t)}{\partial t} + U_z = 0; \quad (14)$$

$$-P(\mathbf{U}) + \xi + 2\nu \mathbf{n} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{U} - P_E(\xi) + P_\gamma(\xi) = 0; \quad (15)$$

$$\nu \left( \mathbf{n} \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla) \mathbf{U} + \boldsymbol{\tau} \cdot (\mathbf{n} \cdot \nabla) \mathbf{U} \right) + P_\tau(\xi) + \Pi_E = 0. \quad (16)$$

В этих соотношениях  $P_\gamma = -\gamma(\Gamma_0) \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$  — давление сил поверхностного натяжения под искривленной волновым движением плоской поверхностью раствора поверхностно-активного вещества;  $P_E = P_{E2} - P_{E1}$ , где  $P_{Ei} = \frac{\varepsilon_i}{8\pi} [(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}_i)^2 - (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{E}_i)^2]$ ,  $i = 1, 2$  — электростатическое давление на нее из-за наличия поверхностного заряда, распределенного с плотностью  $\varkappa$ ;  $\Pi_\varkappa = \Pi_{\varkappa 1} - \Pi_{\varkappa 2}$ , где  $\Pi_{\varkappa i} = \frac{\varepsilon_i}{4\pi} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{E}_i)$ ,  $i = 1, 2$  — электрическая часть касательных компонент тензора натяжений;  $P_\tau \equiv (\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \gamma)$  — касательная составляющая тензора натяжений, связанная с релаксацией поверхностно-активного вещества на возмущенной поверхности;  $D_\tau$  и  $D_s$  — поверхностные диффузионные коэффициенты для поверхностно-активного вещества и заряда соответственно, а  $D$  — объемный коэффициент диффузии поверхностно-активного вещества;  $\boldsymbol{\tau}$  и  $\mathbf{n}$  — орты касательной и нормали к поверхности раствора.

Решение задачи (1)–(16) методом, описанным в [1], приводит к дисперсионному уравнению для капиллярных движений жидкости, имеющему в безразмерных переменных, в которых  $g = \rho = \gamma = 1$ , вид

$$\begin{aligned} & (\beta s^2 \Lambda - kH)(s + k^2 D_\tau) + \Theta \chi_0 s k^3 \omega_0^2 + \beta k^5 W \operatorname{cth}(kd) \chi_0 s (s + k^2 D_s) \\ & + q \left( (s + k^2 D_\tau) (H - 4\Theta \nu^2 k^3 s^2 - \beta k^4 W \operatorname{cth}(kd) \chi_0 s) - \Theta \chi_0 s k^2 (\omega_0^2 + s^2) \right) \\ & + RL(s^2 \Lambda - kH) + qRL(H - 4\Theta \nu^2 k^3 s^2) = 0; \end{aligned} \quad (17)$$

$$\Theta \equiv \beta(s + k^2 D_s)(1 + \varepsilon \operatorname{th}(kd)) + (1 + \beta E_0 kb) \operatorname{th}(kd);$$

$$\Lambda \equiv \Theta \left( (s + 2\nu k^2)^2 + \omega_0^2 \right) + \beta k^2 W \operatorname{cth}(kd) \left( s(1 - \operatorname{th}(kd)) + k^2 D_s \right) (1 - \operatorname{th}(kd));$$

$$H \equiv \beta s k W \left( (\omega_0^2 + s^2) \operatorname{th}(kd) + 2\nu k^2 (2s + k^2 D_s) \right) \operatorname{th}^2(kd);$$

$$\chi_0 = \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \Gamma_0; \quad L = \left( \frac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0} \right) / \left( \frac{\partial \mu_p}{\partial C_0} \right);$$

$$W = \frac{\varepsilon E_0^2}{4\pi}; \quad E_0 = V/d; \quad \beta \equiv \frac{1}{4\pi\sigma};$$

$$\omega_0^2 \equiv k^3 + k - W k^2 \operatorname{cth}(kd); \quad q \equiv \sqrt{k^2 + s/\nu}; \quad R \equiv \sqrt{D(s + k^2 D)}$$

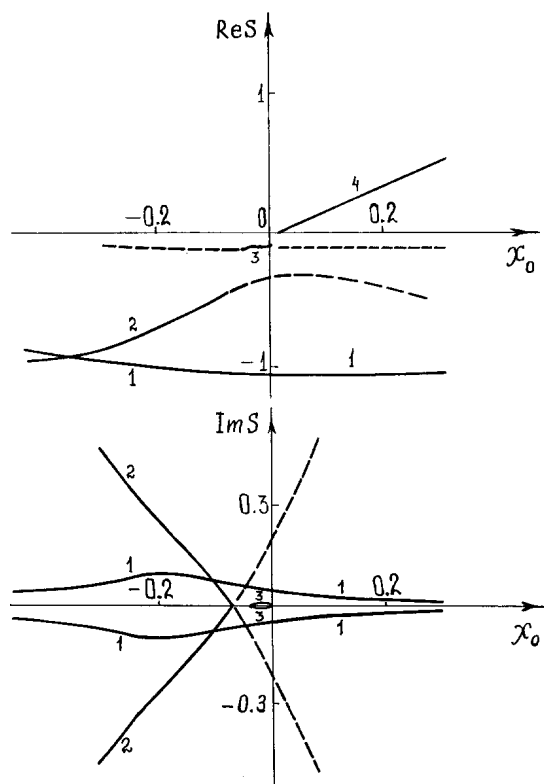
с характерными масштабами размерных величин

$$s_* = \left( \frac{\rho g^3}{\gamma} \right)^{1/4}; \quad k_* = \left( \frac{\rho g}{\gamma} \right)^{1/2}; \quad D_{\tau^*} = D_{s^*} = D_* = \left( \frac{\gamma^3}{\rho^3 g} \right)^{1/4};$$

$$\nu_* = \frac{\gamma}{\rho g^3}; \quad \beta_* = \left( \frac{\gamma}{\rho g^3} \right)^{1/4}; \quad W_* = \sqrt{\rho g \gamma}; \quad d_* = \left( \frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2}.$$

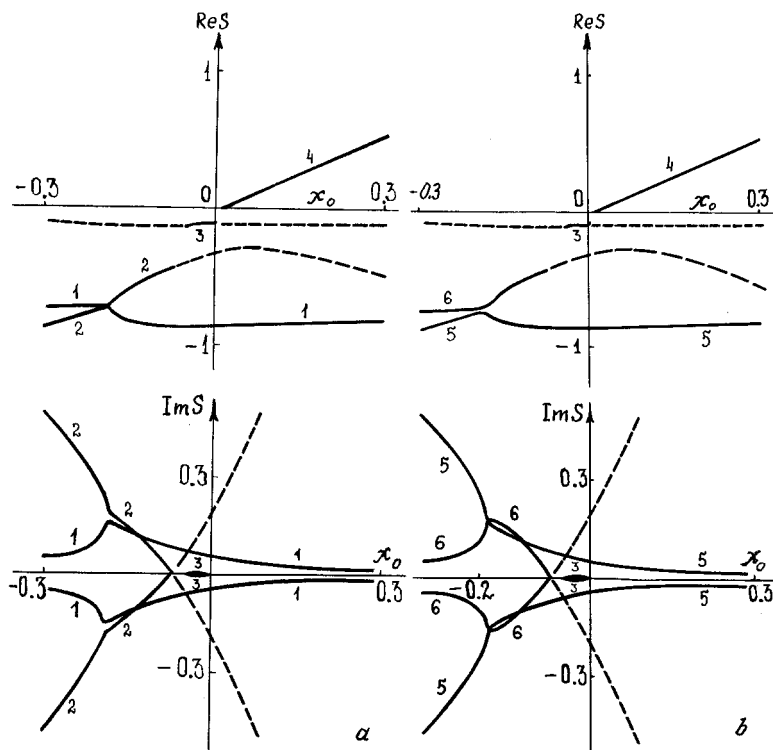
Область значений  $\chi_0 < 0$  соответствует обычным поверхностно-активным веществам, уменьшающим величину поверхностного натяжения свободной поверхности жидкости  $\gamma$ , а область  $\chi_0 > 0$  соответствует инактивным поверхностно-активным веществам, увеличивающим величину  $\gamma$ .

Результаты численного анализа уравнения (17) представлены на рис. 1, 2 в виде зависимостей действительной и мнимой частей комплексной частоты  $s$  от  $\chi_0$  при критическом значении параметра Тонкса–Френкеля  $W = 2$ , что позволяет считать все наблюдаемые на первом листе четырехлистной римановой поверхности, на которой определено дисперсионное уравнение (17), ветви волновых движений релаксационными. Из рис. 1 следует, что при высокой проводимости раствора ветвь 1 релаксационных волн, связанных с перераспределением заряда [2], и ветвь 2 волн, связанных с перераспределением поверхностно-активных веществ [1,3], не взаимодействуют. При значении параметров  $\beta \approx 1.2 \cdot 10^{-2}$  и  $\chi_0 \approx 0.19$  происходит перезамыкание этих ветвей друг на друга с образованием двух новых ветвей 5 и 6 составных



**Рис. 1.** Зависимости действительной  $\text{Re } s = \text{Re } s(\chi_0)$  и мнимой  $\text{Im } s = \text{Im } s(\chi_0)$  частей комплексной частоты капиллярных движений на поверхности раствора поверхностно-активного вещества от величины безразмерного параметра  $\chi_0$ , рассчитанные при:  $k = 1$ ;  $\nu = 0.1$ ;  $L = 500$ ;  $D = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $D_\tau = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $D_s = 10^{-5}$ ;  $W = 2$ ;  $\beta = 1 \cdot 10^{-2}$ .

волн. Ветвь 2 перезамыкается с ветвью волн релаксации заряда и непрерывно продолжается в область инактивных поверхностно-активных веществ. Ветвь 1 переключается на ту часть ветви 2, которая уходит на ненаблюдаемые листы римановой поверхности уже при малых по абсолютной величине значениях  $\chi_0 < 0$  и оказывается ненаблюдаемой для инактивных ( $\chi_0 > 0$ ) поверхностно-активных веществ.



**Рис. 2.** Зависимости действительной  $Re s = Re s(\chi_0)$  и мнимой  $Im s = Im s(\chi_0)$  частей комплексной частоты капиллярных движений на поверхности раствора поверхностно-активного вещества от величины безразмерного параметра  $\chi_0$ , рассчитанные при:  $k = 1$ ;  $\nu = 0.1$ ;  $L = 500$ ;  $D = 10^{-6}$ ;  $D_\tau = 1 \cdot 10^{-6}$ ;  $D_s = 10^{-5}$ ;  $W = 2$ ;  $a - \beta = 1.2 \cdot 10^{-2}$ ;  $b - \beta = 1.21 \cdot 10^{-2}$ .

Кроме упомянутых движений на всех представленных зависимостях при значениях  $\chi_0 < 0$  на первом листе римановой поверхности имеется ветвь волновых движений 3, связанная с диффузией поверхностно-активного вещества из объема [1]. Ветвь 4 при  $\chi_0 > 0$  определяет инкремент неустойчивости поверхности по отношению к изменению концентрации инактивного вещества: при  $\chi_0 < 0$  эта ветвь уходит с наблюдаемого первого листа римановой поверхности.

Таким образом, в некотором диапазоне значений параметра  $\beta$  имеет место взаимодействие волн релаксирующего заряда с волнами перераспределяющегося поверхностно-активного вещества.

### Список литературы

- [1] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
- [2] Ширяева С.О., Григорьев А.И., Коромыслов В.А. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 89–94.
- [3] Белоножко Д.Ф., Ширяева С.О., Григорьев А.И. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 15. С. 60–64.