Журнал технической физики, 2000, том 70, вып. 6

01;03

О влиянии эффекта релаксации поверхностного натяжения на спектр движений жидкости с заряженной свободной поверхностью

© С.О. Ширяева, О.А. Григорьев

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150000 Ярославль, Россия

(Поступило в Редакцию 23 марта 1999 г.)

Исследована структура спектра капиллярно-релаксационных движений жидкости с заряженной свободной поверхностью с учетом эффекта релаксации поверхностного натяжения при наличии двух характерных релаксационных времен, связанных с различными физическими механизмами. Показано, что с каждым релаксационным механизмом связан свой набор волновых движений жидкости. Релаксационные движения жидкости, связанные с различными релаксационными процессами, взаимодействуют друг с другом и капиллярно-гравитационными волнами нелинейным образом.

Феномен релаксации поверхностного натяжения, или эффект динамического поверхностного натяжения, проявляющийся в зависимости величины коэффициента поверхностного натяжения от характерного времени деформации поверхности в диапазоне частот $10^{-9} \leqslant \omega \leqslant 10^9$ Hz, по своей сути является дисперсионным эффектом и представляет значительный интерес в связи с многочисленными приложениями [1–5]. В частности, обсуждаемый эффект играет важную роль в электродиспергировании жидкости, реализующемся с характерными временами, меньшими 0.01 s [6,7]. Тем не менее большинство новых работ узконаправлены и связаны с измерением характерных параметров эффекта динамического поверхностного натяжения для конкретных жидкостей при различных внешних условиях. Что же касается физической природы обсуждаемого эффекта, то этот вопрос до сих пор исследован весьма мало и лишь на качественном уровне. В частности, слабо исследованы закономерности взаимодействия капиллярных движений жидкости и дисперсионных (порождаемых зависимостью величины коэффициента поверхностного натяжения от характерного времени внешнего воздействия); мало изучена физическая природа самого феномена, хотя работы в этом направлении ведутся (см., например, [4–10] и указанную там литературу).

При исследовании влияния эффекта релаксации коэффициента поверхностного натяжения на спектр капиллярных движений жидкости его можно учесть введением комплексного коэффициента поверхностного натяжения σ согласно известной формуле Максвелла [1,5]:

$$\sigma = \sigma_\infty - \sigma_*(1 - i\omega\tau)^{-1} = \sigma_0 - i\omega\tau\sigma_*(1 - i\omega\tau)^{-1};$$

$$\sigma_* = \sigma_\infty - \sigma_0,$$

представляющей собой фурье-образ простейшей временно́й зависимости величины коэффициента поверхностного натяжения свободной поверхности жидкости, выведенной из равновесного состояния

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \sigma_* \exp(-t/\tau).$$

Здесь σ_0 — значение коэффициента поверхностного натяжения на нулевой частоте (т. е. равновесной поверхности жидкости), σ_∞ — значение коэффициента поверхностного натяжения на высоких частотах (при $\omega\tau \gg 1$), τ — характерное время релаксации поверхностного натяжения (характерное время формирования двойного электрического слоя у поверхности жидкости), ω — комплексная частота в экспоненциальной временной зависимости амплитуд капиллярных движений жидкости вида $\zeta(t) \sim \exp(i\omega t)$, i — мнимая единица.

Имея в виду физико-химическую природу эффекта динамического поверхностного натяжения, а именно его связь с наличием двойного электрического слоя у поверхности жидкости, появление которого вызвано действием механизмов различной физической природы (ориентирующим влиянием свободной поверхности жидкости на дипольные молекулы, электростатическим взаимодействием вблизи поверхности связанных и свободных зарядов жидкости, диффузионным размыванием упорядоченной приповерхностной структуры жидкости, наличием поверхностно активных веществ и их концентраций), естественно попытаться обобщить рассматриваемый эффект на случай одновременного существования нескольких характерных времен релаксации поверхностного натяжения у одной и той же жидкости.

1. Предположим для определенности существование двух характерных времен релаксации поверхностного натяжения τ_1 и τ_2. Тогда коэффициент поверхностного натяжения $\sigma(t)$ может быть записан в виде

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \sigma_1 \exp(-t/\tau_1) + \sigma_2 \exp(-t/\tau_2),$$

где σ_0 — значение коэффициента поверхностного натяжения равновесной поверхности; σ_1 и σ_2 — поправки к σ_0, проявляющиеся при отклонении поверхности от равновесного состояния и включении различных релаксационных механизмов.

Соотношение, определяющее связь между изменениями давления на поверхности и кривизной поверхности, имеет вид [1,11]

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{t} \sigma(t-\tau)\frac{dU(\tau)}{d\tau}d\tau.$$

Здесь $U(\tau)$ — кривизна поверхности. Для Фурье-образов этого соотношения найдем

$$\Delta p(\omega) = \left(\sigma_0 + \sigma_1\frac{-i\omega\tau_1}{1-i\omega\tau_1} + \sigma_2\frac{-i\omega\tau_2}{1-i\omega\tau_2}\right)U(\omega).$$

Отсюда можно получить искомое выражение для комплексного коэффициента поверхностного натяжения с двумя характерными временами релаксации

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + \sigma_1\frac{-i\omega\tau_1}{1-i\omega\tau_1} + \sigma_2\frac{-i\omega\tau_2}{1-i\omega\tau_2}. \tag{1}$$

2. Примем, что имеется однородно заряженная с поверхностной плотностью заряда $\varkappa$ неограниченная плоская поверхность вязкой несжимаемой идеально электропроводной жидкости, заполняющей в поле сил тяжести с ускорением свободного падения $\mathbf{g} \parallel -\mathbf{n}_z$ полупространство $z < 0$ ($\mathbf{n}_z$ орт оси z). Уравнение свободной поверхности жидкости в декартовой системе координат в отсутствие возмущения записывается в виде $z = 0$. Пусть σ и ν — коэффициенты поверхностного натяжения и кинематической вязкости жидкости, а ρ — ее удельная плотность.

Математическая формулировка задачи о капиллярных движениях жидкости с заряженной свободной поверхностью состоит из линеаризованного уравнения Навье–Стокса, условия несжимаемости жидкости

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\boldsymbol{\nabla}P + \nu\Delta\mathbf{U} + \mathbf{g}, \quad \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{U} = 0 \tag{2}$$

и граничных условий

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \mathbf{U}\cdot\boldsymbol{\nabla}F = 0, \tag{3}$$

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\nabla})\mathbf{U} + \mathbf{n}(\boldsymbol{\tau}\cdot\boldsymbol{\nabla})\mathbf{U} = 0, \tag{4}$$

$$P - 2\rho\nu\mathbf{n}(\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\nabla})\mathbf{U} + \sigma\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} + 4\pi\varkappa^2 k\zeta = 0, \tag{5}$$

заданных на свободной поверхности, описываемой уравнением

$$F(\mathbf{r},t) \equiv z - \zeta(x,t) = 0.$$

В этих соотношениях $\mathbf{U}(\mathbf{r},t)$ — поле скоростей жидкости, связанное с капиллярными движениями свободной поверхности; $P(\mathbf{r},t)$ — давление внутри жидкости, вызванное наличием поля скоростей $\mathbf{U}(\mathbf{r},t)$; k — волновое число; $\boldsymbol{\tau}$ и $\mathbf{n}$ — орты касательной и нормали к свободной поверхности; третье слагаемое в (5) определяет давление сил поверхностного натяжения под искаженной капиллярным волновым движением плоской поверхностью жидкости; последнее слагаемое в (5) определяет давление электрического поля на свободную заряженную поверхность жидкости, происходящее из-за возмущения равновесной плоской поверхности жидкости $\zeta(x,t) = A\exp(ikx - i\omega t)$ [12], выписанное в линейном по амплитуде возмущения приближении. Поле скоростей жидкости $\mathbf{U}(\mathbf{r},t)$ и поле давлений в ней $P(\mathbf{r},t)$ являются малыми того же порядка, что и амплитуда возмущения ζ.

Система уравнений (2) с граничными условиями (3)–(5) при учете (1) представляет собой математическую формулировку решаемой задачи.

Поле скоростей в задаче (1)–(5) естественно искать на основе теоремы Гельмгольца в виде суммы потенциальной и вихревой компонент аналогично тому, как это делалось в [13],

$$U_x(x,z,t) = \big(ikB\exp(kz) - lC\exp(lz)\big)\exp(ikx - i\omega t),$$

$$U_z(x,z,t) = \big(kB\exp(kz) + ikC\exp(lz)\big)\exp(ikx - i\omega t),$$

$$l^2 = k^2 - i\omega\nu^{-1}, \tag{6}$$

A, B и C — константы; l^{-1} — характерный линейный масштаб пространственного изменения вихревой компоненты поля скоростей.

Подставляя (6) в (2)–(5), повторяя те же рассуждения, что и в [13] при выводе дисперсионного соотношения для капиллярно-гравитационных волн в вязкой жидкости, и принимая, что σ определено формулой (1), несложно получить дисперсионное соотношение для капиллярно-гравитационных и релаксационных волн, порождаемых эффектом динамического поверхностного натяжения. В безразмерных переменных

$$y = \frac{\omega}{\nu k^2}; \quad \alpha = \frac{\omega_0}{\nu k^2}, \quad \beta_1 = \sigma_1/\rho\nu^2 k, \quad \beta_2 = \sigma_2/\rho\nu^2 k,$$

$$\gamma_1 = \nu k^2\tau_1, \quad \gamma_2 = \nu k^2\tau_2, \quad \omega_0^2 = \frac{k}{\rho}(g\rho + \sigma_0 k^2 - 4\pi k\varkappa^2)$$

искомое дисперсионное уравнение примет вид

$$(1 - i\gamma_1 y)(1 - i\gamma_2 y)\Big([2 - iy]^2 + \alpha^2 - 4\sqrt{1 - iy}\Big)$$
$$- iy(\beta_1\gamma_1 + \beta_2\gamma_2) + y^2\gamma_1\gamma_2(\beta_1 + \beta_2) = 0. \tag{7}$$

3. Прежде чем переходить к анализу полученного дисперсионного уравнения, отметим, что оно является трансцендентным. Можно избавиться от радикала, перенося его в правую часть соотношения (7) и возводя во вторую степень обе части полученного равенства. Тогда мы получим обыкновенное алгебраическое уравнение восьмой степени относительно комплексной переменной y. Ясно, что не все восемь его корней будут иметь физический смысл, так как исходное уравнение (7) из-за наличия в нем радикала определено на двух листах римановой поверхности, т. е. является двузначным. Физически разумные ветви дисперсионного уравнения нужно искать среди решений, определенных на верхнем листе римановской поверхности, соответствующем положительному значению радикала в уравнении (7).

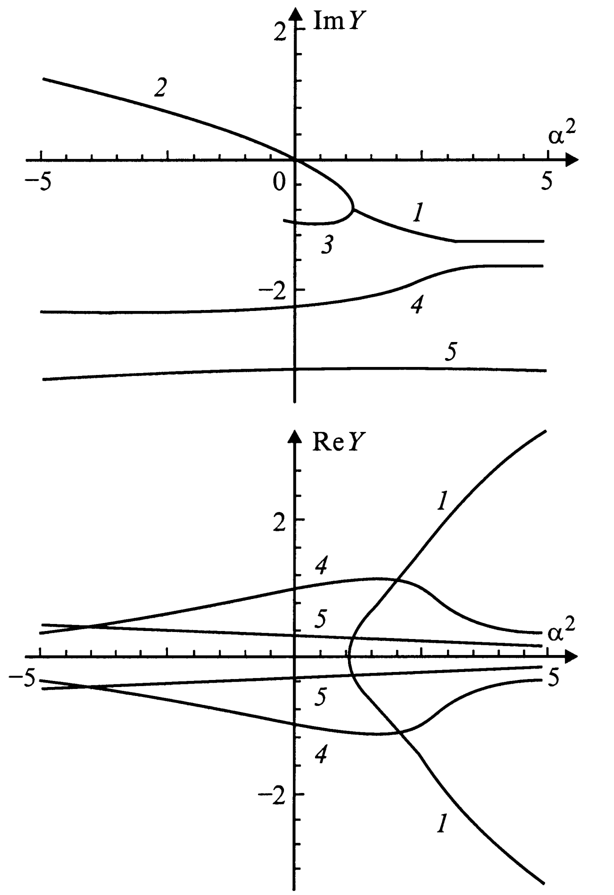

Рис. 1. Зависимость мнимой и вещественной компонент безразмерной частоты y от величины безразмерного параметра α^2, характеризующего баланс давлений на свободной поверхности жидкости при $\beta_1 = 1$, $\gamma_1 = 0.5$, $\beta_2 = 0.5$, $\gamma_2 = 0.3$.

Решения дисперсионного уравнения, получающиеся при отрицательных значениях радикала в (7), физического смысла не имеют, так как сам радикал, согласно (6), представляет собой безразмерное отношение l/k, т.е. отношение длины волны k^{-1} к характерному линейному масштабу пространственного изменения амплитуды вихревой компоненты поля скоростей l^{-1}. Это отношение по своему смыслу не может быть отрицательным.

На рис. 1–7 представлены зависимости мнимой $\mathrm{Im}\, y(\alpha^2)$ и вещественной $\mathrm{Re}\, y(\alpha^2)$ компонент безразмерной комплексной частоты, рассчитанные численно по (7) при фиксированных значениях параметров γ_1, γ_2, β_1 и β_2. На приведенных рисунках ветви *1–3* соответствуют капиллярно-гравитационным движениям жидкости; ветви *4, 5* соответствуют релаксационным волнам, появление которых связано с зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от времени. Ветвь *5* связана с релаксационным процессом, характеризуемым временем τ_1, ветвь *4* — с релаксационным процессом, характеризуемым временем τ_2. Ветви *6–9* соответствуют составным капиллярно-релаксационным волнам, происходящим из-за взаимодействия капиллярно-гравитационных и релаксационных волн. Часть ветви *2*, расположенная левее начала координат (при $\alpha^2 < 0$), определяет инкремент неустойчивости Тонкса–Френкеля.

Проведенные расчеты показывают, что с каждым из двух введенных соотношением (1) релаксационным процессом связан свой набор капиллярных движений жидкости, качественно схожий с капиллярными движениями, порождаемыми свободной поверхностью. Движения жидкости, связанные с различными релаксационными процессами, взаимодействуют между собой и с капиллярно-гравитационными движениями, порождаемыми свободной поверхностью жидкости, что выражается в образовании при определенных значениях параметров γ_i и β_j составных движений жидкости (ветви *6–9* на рис. 3–7). Рис. 1–7, приведенные для иллюстрации расчетов, подбирались таким образом, чтобы выделить взаимодействия релаксационных движений с капиллярными и друг с другом.

Рис. 1–4 получены при $\gamma_1 = 0.5$, $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = 0.5$, различных значениях параметра γ_2 из интервала значений $0.3 \leqslant \gamma_2 \leqslant 0.65$ и иллюстрируют взаимодействие движения жидкости, связанного с релаксационным процессом, помеченным индексом 2 (ветвь *4*), и капиллярно-гравитационными движениями жидкости, вызванными наличием свободной поверхности (ветви *1–3*). Видно, что в интервале значений $0.43 \leqslant \gamma_2 \leqslant 0.44$ ветви *1*

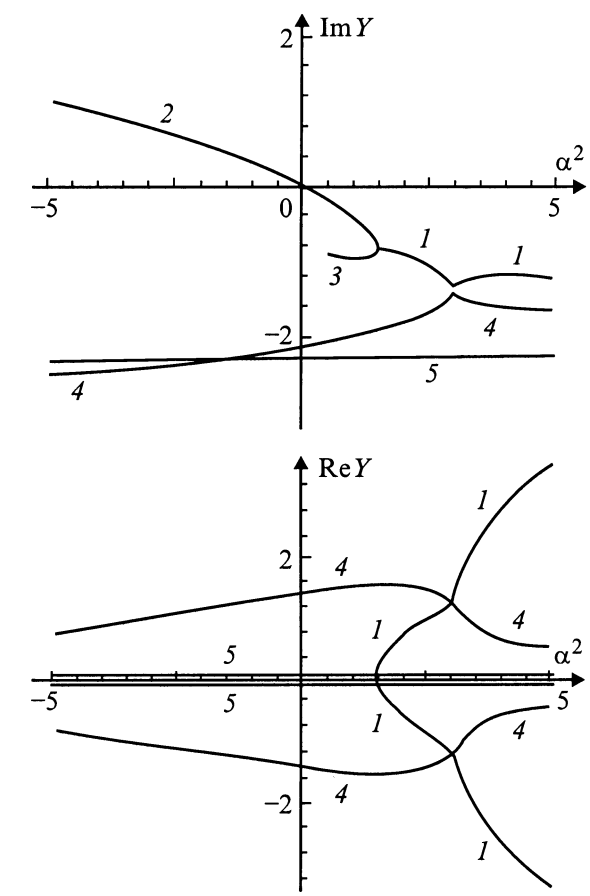

Рис. 2. То же, что и на рис. 1, при $\gamma_2 = 0.43$.

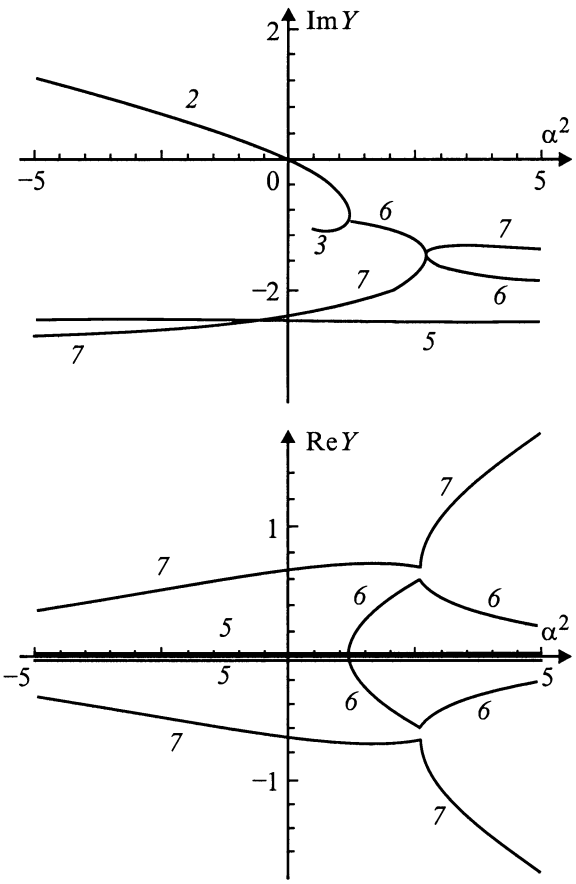

Рис. 3. $\gamma_2 = 0.44$.

и *4*, провзаимодействовав друг с другом, образуют два составных движения, описываемых ветвями *6* и *7*. Интересно отметить, что характеристики движения *5* (частоты и декременты), связанного с первым релаксационным процессом, при таком взаимодействии также изменяются.

Дальнейшее увеличение параметра γ_2 (рис. 5–7) приводит к деформаци ветвей *5–7* и к объединению в интервале значений $0.93 \leqslant \gamma_2 \leqslant 0.94$ составного капиллярно-релаксационного волнового движения *7* и релаксационного волнового движения *5* (связанного с первым релаксационным процессом) с образованием двух новых капиллярно-релаксационных волновых движений *8* и *9*. Интересно отметить, что как чисто релаксационные, так и составные релаксационно-капиллярные волновые движения реализуются как при положительных, так и при отрицательных значениях α^2, тогда как капиллярно-гравитационные волны существуют только при $\alpha^2 > 0$.

На рис. 1–7 видно, что с увеличением параметра γ_2 декременты затухания обоих релаксационных движений снижаются. В большей части диапазона изменения параметра α^2 декременты затухания как чисто релаксационных, так и составных капиллярно-релаксационно волновых движений примерно равны частотам или даже превышают их (особенно в области $\alpha^2 < 0$). Поэтому о "волновых" релаксационных движениях следует говорить с осторожностью, имея в виду их сильное затухание за один период. Точка ветвления капиллярно-гравитационных движений *1–2–3* при увеличении параметра γ_2 смещается вправо (а частоты волн снижаются), что, согласно [14], означает сужение спектра реализующихся волновых движений со стороны коротких волн.

При увеличении параметра γ_2 частоты релаксационных волновых движений и составных капиллярно-релаксационных волн в количественном отношении изменяются слабо, хотя качественные зависимости частот таких движений от параметра α^2 могут изменяться достаточно сложным образом.

Проведенный численный анализ показывает, что взаимодействие двух релаксационных движений друг с другом и с капиллярными движениями не сводится к простому наложению друг на друга соответствующих ветвей дисперсионного уравнения, но проявляется в деформации, объединении, перезамыкании с образованием новых ветвей. Этого, собственно говоря, и следовало ожидать, поскольку эффекты, связанные с различными релаксационными процессами, входят в дисперсионное уравнение (7) не аддитивным, но мультипликативным образом. Интересно, что взаимодействуют между собой только волны (ветви дисперсионного уравнения, описывающие

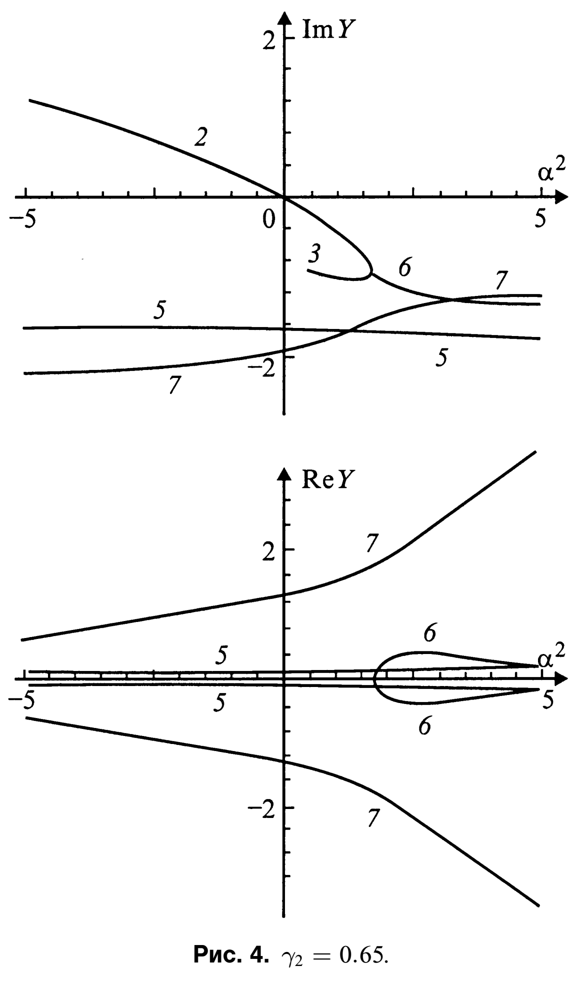

Рис. 4. $\gamma_2 = 0.65$.

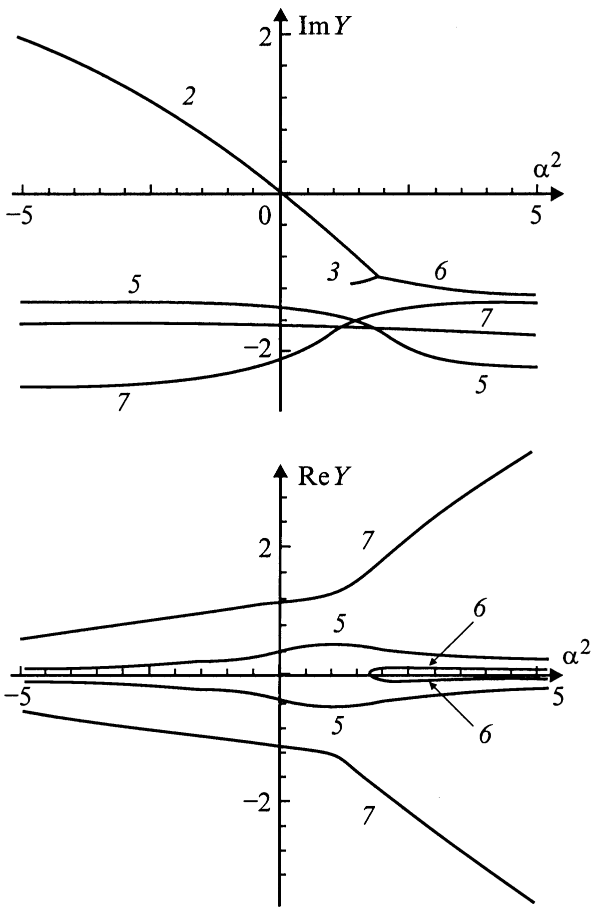

Рис. 5. $\gamma_2 = 0.8$.

волновые движения), взаимодействие же апериодически изменяющихся движений жидкости и волновых не имеет места. Во всех ситуациях взаимодействие происходит, когда частоты и декременты соответствующих волновых процессов становятся равными (т. е. при пересечении ветвей дисперсионного уравнения, описывающих различные волновые движения). После перезамыкания взаимодействующих ветвей с образованием составных движений при дальнейшем изменении параметра γ_2 ветви, описывающие частоты вновь образовавшихся составных движений, расходятся. Причем частоты одного из новых движений растут при снижающемся декременте затухания, а для другого волнового движения частоты снижаются, а декременты растут так, что это движение можно считать волновым лишь условно.

Численные расчеты показывают, что структуры капиллярных и дисперсионных волн с одним характерным временем релаксации качественно идентичны, т. е. в обоих случаях имеются одна ветвь, описывающая затухающие волновые движения, существующая на полубесконечном интервале значений параметра α^2, и две ветви затухающих движений жидкости, из которых одна весьма короткая, исчезающая (уходящая на другой лист римановой поверхности) при определенных значениях физических параметров системы (α^2, γ, β). Другая же ветвь апериодических движений существует на полубесконечном интервале значений параметра α^2. Что касается влияния эффекта релаксации поверхностного натяжения на величину инкремента неустойчивости Тонкса–Френкеля, то в численных расчетах выяснилось, что с увеличением характерного времени релаксации τ на порядок величина инкремента снижается примерно на одну десятую и существенно зависит лишь от степени закритичности поверхностного заряда, быстро увеличиваясь с его ростом.

В заключение отметим, что спектр капиллярно-релаксационных движений жидкости с заряженной свободной поверхностью при учете эффекта релаксации поверхностного натяжения, когда существенны два различных характерных релаксационных времени, обусловленные различными физическими механизмами, формируется при заметном влиянии взаимодействия волновых движений жидкости, связанных как с капиллярно-гравитационным механизмом, так и с обоими релаксационными процессами. Релаксационные волновые движения жидкости, связанные с различными релаксационными процессами, взаимодействуют друг с другом и с капиллярно-гравитационными волнами нелинейным образом. Увеличение характерного времени релаксации поверхностного натяжения заряженной свободной по-

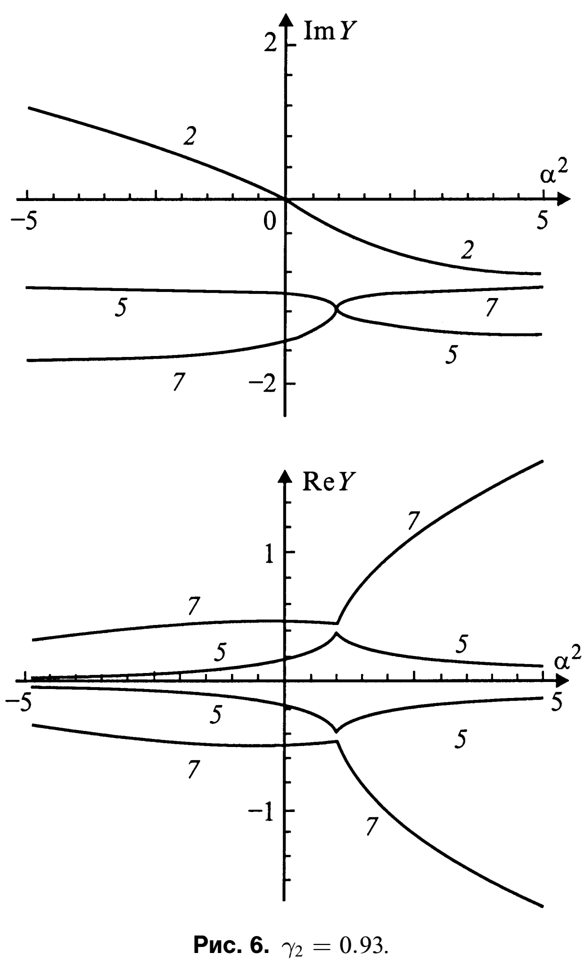

Рис. 6. $\gamma_2 = 0.93$.

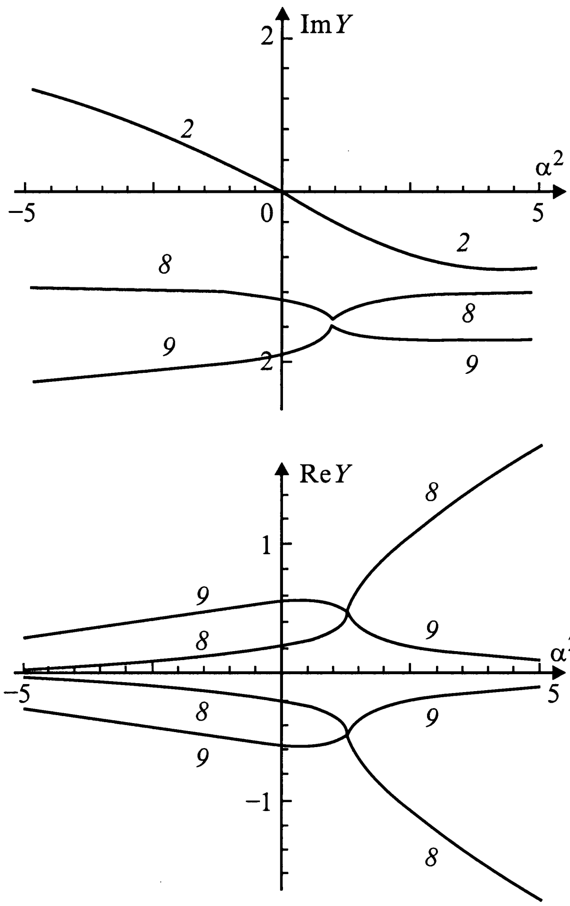

Рис. 7. $\gamma_2 = 0.94$.

верхности приводит к незначительному снижению инкремента неустойчивости Тонкса–Френкеля.

При экспериментальном исследовании эффекта релаксации поверхностного натяжения следует учитывать возможность наличия нескольких характерных времен релаксации, а также то, что регистрируемые волны могут относиться не к чисто релаксационным, но к составным волновым процессам, образованным при взаимодействии капиллярно-гравитационных волн с одним или несколькими релаксационными волновыми процессами. В этой связи представляется целесообразным проводить экспериментальные измерения в нескольких диапазонах физических параметров, характеризующих систему, и обращать внимание на быстро затухающие волновые процессы, которые могут быть связаны с релаксационными явлениями. Для выявления различных релаксационных процессов в динамике поверхностного натяжения можно, например, воспользоваться различной их температурной зависимостью: так, растворимость и концентрация поверхностно-активных веществ от температуры зависят весьма существенно, тогда как диффузионный компонент формирования двойного электрического слоя зависит от температуры в основном через слабую зависимость от нее коэффициентов переноса [15].

Список литературы

[1] *Быковский Ю.А., Маныкин Э.А., Полуэктов П.П.* и др. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 11. С. 2211–2213.

[2] *Пастухов Б.А., Пасынков С.Б., Хлынов В.В.* и др. // Расплавы. Т. 1. № 3. С. 63–67.

[3] *Bonfillon A.* // J. Coll. Int. Sci. 1994. Vol. 164. N 2. P. 497–504.

[4] *Григорьев О.А., Ширяева С.О.* // Изв. РАН. МЖГ. 1996. № 1. С. 98–105.

[5] *Левачева Г.А., Маныкин Э.А., Полуэктов П.П.* // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 2. С. 17–22.

[6] *Shiryaeva S.O., Grigor'ev A.I.* // J. Electrostatics. 1995. Vol. 34. P. 51–59.

[7] *Ширяева С.О., Григорьев А.И.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 3. С. 13–25.

[8] Монодиспергирование вещества: принципы и применение / Под ред. В.А. Григорьева. М.: Энергоатомиздат, 1991. 336 с.

[9] *Григорьев О.А.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 24. С. 15–21.

[10] *Ширяева С.О., Григорьев О.А., Григорьев А.И.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 10. С. 31–46.

[11] *Кристиансен Р.* Введение в теорию вязкоупругости. М.: Мир, 1974. 340 с.

[12] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 620 с.

[13] *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.

[14] *Антонюк П.Н.* // ДАН СССР. 1986. Т. 286. № 6. С. 1324–1328.

[15] *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 702 с.