

01;03

О минимальной для реализации эффекта гашения капиллярных волн концентрации поверхностно-активных веществ

© Д.Ф. Белоножко, А.И. Григорьев, С.О. Ширяева

Ярославский государственный университет

Поступило в Редакцию 9 декабря 1996 г.

В работе показано, что при малых концентрациях растворенных в жидкости поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ их влияние на закономерности реализации капиллярного волнового движения отличаются от стандартно принимаемых: поверхностно-активные вещества не вызывают эффекта гашения капиллярных волн, а поверхностно-инактивные вещества не нарушают устойчивости свободной поверхности жидкости. Наличие на свободной поверхности жидкости электрического заряда ослабляет действие феномена.

Эффект гашения капиллярных волн поверхностно-активными веществами известен давно. Основы теории этого феномена заложены в [1], и с тех пор количество публикаций, посвященных его исследованию, неуклонно растет. Тем не менее некоторые особенности реализации эффекта гашения до сих пор не исследованы. В первую очередь сказанное касается связи эффективной упругости пленки с ее способностью к гашению капиллярных волн. Слабо исследованы вопросы о влиянии инактивных поверхностных веществ на закономерности реализации капиллярного волнового движения, а также о возможном взаимодействии поверхностно-активных веществ с поверхностным электрическим зарядом, которым может обладать свободная поверхность жидкости [2].

Рассмотрим задачу о расчете спектра капиллярных движений в идеально проводящей жидкости бесконечной глубины, находящейся в поле тяжести \mathbf{g} и в нормальном к свободной поверхности электростатическом поле \mathbf{E} . Пусть жидкость имеет плотность ρ , кинематическую вязкость ν и в ней с концентрацией C растворено некое поверхностно-активное вещество. Оно вследствие диффузии будет выходить на поверхность и образует на ней пленку, имеющую в невозмущенном состоянии поверхностную концентрацию Γ_0 . Такая пленка считается

полностью увлекаемой движением поверхности жидкости. Пусть также σ — коэффициент поверхностного натяжения жидкой поверхности при наличии поверхностно-активного вещества; μ_n и μ_p — химические потенциалы его объемной и поверхностной фаз. Примем, что время релаксации активного вещества между поверхностью и областью объемного раствора, прилегающей к поверхности, мало по сравнению с периодом $2\pi/\omega_0$ возмущения, которое вызвано волной с частотой ω_0 . Это означает, что поверхностный и объемный растворы все время находятся в состоянии равновесия. Напряженность электрического поля \mathbf{E} у поверхности жидкости определяется разностью потенциалов между электродами: нижним является сама проводящая жидкость — можно положить потенциал $\Phi_1 = 0$ ($z \rightarrow -\infty$); и параллельным поверхности жидкости в отсутствие возмущения верхним противоэлектродом, отстоящим от нее на b , имеющим потенциал $\Phi_2 = V$.

Пусть декартова система координат расположена так, что ось z направлена вертикально вверх $\mathbf{n}_z \parallel -\mathbf{g}$ (\mathbf{n}_z — орт декартовой координаты z), а ось x — по направлению движения плоской капиллярной волны $\sim \exp(st + ikx)$. Принимается, что плоскость $z = 0$ совпадает со свободной невозмущенной поверхностью жидкости (s — комплексная частота, k — волновое число, t — время, i — мнимая единица). Функция $\xi(x, t) = \xi_0 \exp(st + ikx)$ описывает малое возмущение равновесной плоской поверхности жидкости, вызванное тепловым капиллярным волновым движением весьма малой ($\xi_0 \sim (kT/\gamma)^{1/2}$) амплитуды; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $\mathbf{U}(\mathbf{r}, t)$ — поле скоростей движения жидкости, вызванного возмущением $\xi(x, t)$, имеет тот же порядок малости.

В безразмерных переменных, в которых $g = \rho = \sigma = 1$, дисперсионное уравнение для капиллярных движений жидкости имеет вид [2]:

$$\begin{aligned}
 & -s^2(s + 2\nu k^2)^2 \left\{ s + D_* k^2 + L \sqrt{D(s + Dk^2)} \right\} \\
 & + \omega_0^2 \left\{ \chi_0 k^2 s \left(k - \sqrt{k^2 + s/\nu} \right) - s^2 \left(s + D_* k^2 + L \sqrt{D(s + Dk^2)} \right) \right\} \\
 & + 4\nu^2 k^3 s^2 \left\{ s + D_* k^2 + L \sqrt{D(s + Dk^2)} \right\} \sqrt{k^2 + s/\nu} \\
 & - s^3 \chi_0 k^2 \sqrt{k^2 + s/\nu} = 0; \tag{1}
 \end{aligned}$$

$$\chi_0 = \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \Gamma_0; \quad L = \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial \Gamma_0} \right) / \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial C_0} \right); \quad W = \frac{\varepsilon E_0^2}{4\pi};$$

$$E_0 = V/b; \quad \omega_0^2 = k^3 + K - Wk^2 \operatorname{cth}(kb),$$

D_* — коэффициент поверхностной диффузии поверхностно-активного вещества; W характеризует давление электрического поля на заряженную поверхность жидкости или, что то же самое, поверхностную плотность заряда. Величина χ_0 имеет смысл упругой постоянной поверхностной пленки этого вещества и изменяется от -1 до $+1$. Область значений $\chi_0 < 0$ соответствует обычным активным веществам, уменьшающим величину поверхностного натяжения свободной поверхности жидкости σ , а область $\chi_0 > 0$ соответствует инактивным веществам, увеличивающим величину σ ; L имеет смысл характерной обратной линейной длины изменения объемной концентрации поверхностно-активного вещества вблизи поверхности $L \sim (\sigma D^2 / \rho g^3)^{-1/4}$ и на практике определяется углом наклона адсорбционной изотермы $\Gamma = \Gamma(C)$.

Численный анализ дисперсионного уравнения (1) показывает, что кроме обычных капиллярных движений жидкости, реализующихся в отсутствии исследуемых веществ, в рассматриваемой ситуации появляются две дополнительные затухающие волны: одна связана с волновым движением в упругой пленке, другая — с потоком вещества, диффундирующего к поверхности из объема жидкости [2]. Гасящее для капиллярных волн действие пленок реализуется в области $\chi_0 < 0$ и обусловлено волнами, возникающими в пленке, как это подробно показано теоретически и экспериментально в работах [3–6]. Однако численные расчеты показывают, что волновое движение в пленке (а с ним и гасящий эффект) существует не при любых значениях χ_0 , но лишь при $\chi_0 < -0.11$. Причина этого в отрицательной обратной связи между концентрацией поверхностно-активного вещества на свободной поверхности жидкости Γ_0 и в объеме C_0 : при малых Γ_0 (при малых χ_0) вызываемые тепловым капиллярным волновым движением неоднородности в распределении его по поверхности не вызывают появления поверхностной волны, связанной с перераспределением, а быстро компенсируются возникающими потоками из объема жидкости, нормальными к свободной поверхности. Наличие на свободной поверхности жидкости нескомпенсированного электрического заряда расширяет область действия гасящего эффекта. Так, при достаточно большой плотности поверхностного заряда W волновое движение в пленке появляется даже

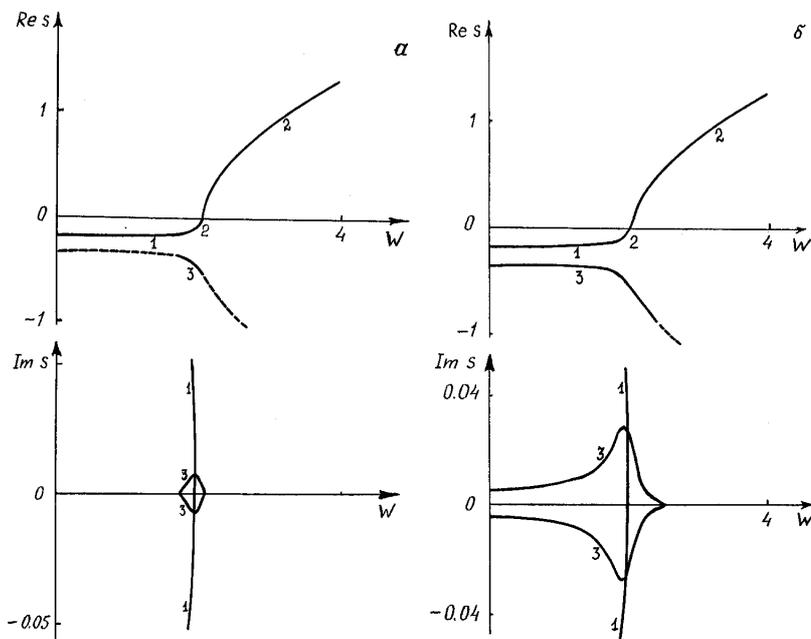


Рис. 1. Зависимости $\text{Re } s = \text{Re } s(W)$ и мнимой $\text{Im } s = \text{Im } s(W)$ для жидкости, покрытой пленкой поверхностно-активных веществ от величины безразмерного параметра W , характеризующего поверхностную плотность заряда, рассчитанные при $k = 1$; $\nu = 0.1$; $L = 500$; $D = 3 \cdot 10^{-6}$; $D_* = 3 \cdot 10^{-5}$. *a* — $\chi_0 = -0.097$; *b* — $\chi_0 = -0.11$.

при $\chi_0 > -0.11$, а точнее говоря, при $\chi_0 = -0.097$. При уменьшении χ_0 от $\chi_0 = -0.097$ до $\chi_0 = -1.1$ область существования волнового движения в пленке расширяется вдоль оси W до $W = 0$.

Результаты численного анализа дисперсионного уравнения (1) проиллюстрированы рис. 1, *a, b*, где приведены зависимости вещественной $\text{Re } s$ и мнимой $\text{Im } s$ компонент комплексной частоты от параметра W , рассчитанные при различных отрицательных значениях параметра χ_0 .

На рис. 2 приведена зависимость $\text{Re } s = \text{Re } s(\chi_0)$ для области инактивных веществ: $\chi_0 > 0$, которые, как и показано в [2], способствуют

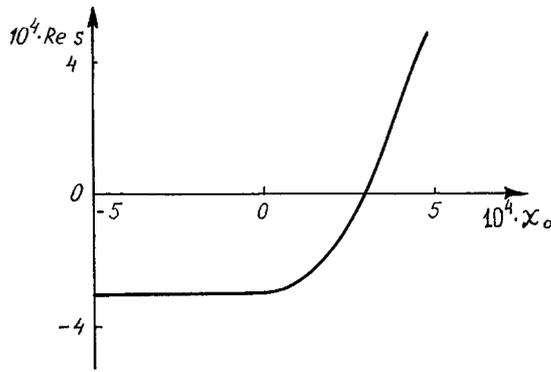


Рис. 2. Зависимость $\text{Re } s = \text{Re } s(\chi_0)$ для жидкости, содержащей растворенные в ней инактивные поверхностные вещества, от величины безразмерного параметра χ_0 , имеющего смысл упругой постоянной пленки активных веществ, рассчитанные при $k = 1$; $\nu = 0.1$; $L = 500$; $D = 3 \cdot 10^{-6}$; $D_* = 3 \cdot 10^{-5}$; $W = 2$.

дестабилизации свободной поверхности жидкости. Область значений $\text{Re } s > 0$ определяет инкремент соответствующей неустойчивости как функцию от χ_0 . Но при малых значениях χ_0 в силу существования отрицательной обратной связи эффект дестабилизации свободной поверхности жидкости инактивными веществами не реализуется: кривая $\text{Re } s = \text{Re } s(\chi_0)$ при $\chi_0 \rightarrow +0$ переходит из области $\text{Re } s > 0$ в область $\text{Re } s < 0$ правее начала координат, монотонно убывает до $\chi_0 = 0$, проходит в область $\chi_0 < 0$, в которой практически не изменяется по величине до $\chi_0 = -1$, оставаясь при принятых значениях параметров сравнимой по абсолютной величине со значением коэффициента объемной диффузии D .

Общий для обычных и инактивных поверхностных веществ вывод сводится к демпфированию при малых концентрациях их влияния на капиллярные колебания и устойчивость свободной поверхности жидкости возникающими в объеме жидкости потоками, нормальными к свободной поверхности. Для нерастворимых поверхностно-активных веществ обсуждаемый эффект не имеет места.

Список литературы

- [1] *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
- [2] *Белоножко Д.Ф., Ширяева С.О., Григорьев А.И.* / Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 15. С. 60–64.
- [3] *Dorrestein R.* // Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. 1951. V. 354. N 4. P. 350–356.
- [4] *Davies J.T., Vose R.W.* // Proc. Roy. Soc. A. 1965. V. 286. N 1405. P. 219–234.
- [5] *Lucasen-Reynders E.H., Lucasen J.* // Advan. Coll. Int. Sci. 1969. V. 2. P. 347–395.
- [6] *Alpers W., Hünerfuss H.* // J. Geoph. Res. 1994. V. 94. N C5. P. 6251–6265.