

ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД УРАЛЬСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ПЕРМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Шмыров Андрей Викторович

**ДИНАМИКА СЛОЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО
ВЕЩЕСТВА В ЖИДКИХ МНОГОФАЗНЫХ
СИСТЕМАХ С КОНВЕКТИВНЫМИ ТЕЧЕНИЯМИ**

Специальность 1.1.9 —

«Механика жидкости, газа и плазмы»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Мизёв Алексей Иванович

Пермь — 2022

Оглавление

	Стр.
Введение	6
Глава 1. Особенности движения жидкости в многофазных системах с ПАВ: гидродинамические и физико-химические аспекты	14
1.1 Природа капиллярности и её место в задачах гидродинамики	14
1.2 Осложняющий фактор ПАВ	20
1.3 Обзор существующих экспериментальных методик измерения полей концентрации ПАВ на поверхности жидкости	24
1.4 Эффект растворимости	27
1.5 Обзор физико-химических характеристик ПАВ и их связь с гидродинамикой	29
1.5.1 Поверхностное давление и фазовые переходы в слое ПАВ	29
1.5.2 Поверхностная диффузия в слое ПАВ	32
1.5.3 Адсорбция/десорбция между слоем ПАВ и жидким объёмом	37
1.5.4 Дилатационные упругость и вязкость слоя ПАВ	40
1.5.5 Сдвиговые упругость и вязкость слоя ПАВ	42
1.6 Обоснование выбора задач диссертационного исследования	45
Глава 2. Экспериментальное исследование взаимодействия течения со слоем ПАВ: геометрия Хеле-Шоу	47
2.1 Постановка задачи	47
2.2 Экспериментальная установка	48
2.2.1 Экспериментальная кювета	48
2.2.2 Методика создания температурного градиента	50
2.2.3 Измерение температуры поверхности жидкости	52
2.2.4 Измерение скорости жидкости в объёме и на поверхности	52
2.2.5 Методика подготовки свободной поверхности и нанесения слоя ПАВ	54

2.3	Результаты	56
2.3.1	Обзор структур течений для поверхности вода – воздух с разной концентрацией ПАВ	56
2.3.2	Формирование двухзонного режима течения	59
2.3.3	Измерение положения застойной точки	65
2.3.4	Релаксация свободной поверхности при включении нагрева для случая $E > 1$	68
2.3.5	Измерение скорости стационарного течения на поверхности и расчёт величины D_s	72
2.4	Обсуждение результатов	76

Глава 3. Экспериментальное исследование взаимодействия

	течения со слоем ПАВ: осесимметричная геометрия . . .	79
3.1	Постановка задачи	79
3.2	Экспериментальная установка	80
3.2.1	Экспериментальная кювета и источники осесимметричного течения	80
3.2.2	Методики визуализации	83
3.2.3	Подготовка поверхности воды и нанесение слоя ПАВ	84
3.3	Результаты	86
3.3.1	Общий обзор наблюдаемых в эксперименте структур	86
3.3.2	Условия формирования стационарного режима течения . . .	89
3.3.3	Связь параметра упругости E и положения застойной линии	92
3.3.4	Структура течения на поверхности застойной зоны для случая $E < 1$	98
3.3.5	Структура течения на поверхности застойной зоны для случая $E > 1$	99
3.3.6	Структура течения в объёме жидкости	104
3.3.7	Влияние реологических свойств слоя ПАВ на формирование многовихревой структуры.	105
3.3.8	Возможный механизм формирования вихревых структур в застойной зоне.	107
3.4	Обсуждение результатов	114

Заключение	118
Приложение А. Модернизация метода капиллярных волн	120
А.1 Введение	120
А.2 Экспериментальная установка	123
А.2.1 Методики возбуждения и регистрации капиллярных волн	123
А.2.2 Методика постобработки интерферограмм	126
А.3 Результаты	130
А.4 Обсуждение результатов	133
Список литературы	137
Список рисунков	156
Список таблиц	163

Введение

Актуальность и степень разработанности избранной темы. Наличие слоя ПАВ на межфазной поверхности является осложняющим фактором в задачах как межфазной гидродинамики так и гидродинамики многофазных сред. Первая из этих дисциплин сосредоточена главным образом на изучении тепломассопереноса через межфазную границу из одной жидкой фазы в другую, жидкую или газовую, тогда как вторая фокусируется на задачах динамики различных фазовых включений, таких как пузырьки, капли, жидкие плёнки и т.д., в условиях интенсивных течений в многофазных средах. И в том и в другом случае важно правильно моделировать процессы, происходящие на межфазной границе. Успешное моделирование подобных задач необходимо, прежде всего, для прогресса во многих технологических процессах химии и биохимии, например процессах тепло-массопереноса между фазами в многофазных средах, дренажа пен или режимов взаимодействия фазовых включений в пузырьковых жидкостях или эмульсиях, процессов обогащения неорганических или высокомолекулярных органических частиц методом флотации и т.д. Численное моделирование уже сейчас хорошо работает в задачах, в которых межфазная поверхность предполагается чистой. В то же время, наличие адсорбированных слоёв ПАВ настолько усложняет задачу, что делает численный эксперимент скорее вспомогательным инструментом исследований. Такие слои обладают целым рядом собственных физико-химических характеристик и пока не ясно даже, какие из них в каждой конкретной задаче необходимо включить в численную модель, чтобы успешно описать гидродинамику многофазной системы. В описанной ситуации основным инструментом исследований остаётся натурный эксперимент, в котором одинаковое внимание должно быть уделено как гидродинамической так и физико-химической составляющим экспериментальных методик. Также, при анализе подобных экспериментов нужно иметь в виду сложные физико-химические аспекты слоёв реальных ПАВ, выходящие за рамки простых теоретических моделей. Например, нужно научиться учитывать нелинейный вид уравнения состояния слоя ПАВ, зависимость коэффициента поверхностной диффузии ПАВ от его концентрации, вклад реологических характеристик в сильно неравновесную динамику межфазной поверхности и

т.д. Такие эксперименты требуют глубокого овладения как теорией, так и современными экспериментальными методиками манипулирования слоями ПАВ, развитыми в поверхностной физ-химии.

Целью данной работы является экспериментальное изучение влияния ряда физико-химических аспектов на поведение слоя нерастворимого ПАВ на поверхности движущейся жидкости.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику нагрева поверхности жидкости с сохранением постоянного градиента температуры вдоль выбранного направления.
2. Экспериментально исследовать положение границы слоя ПАВ в зависимости от его концентрации и перепада температуры на поверхности жидкости в ячейке Хеле-Шоу.
3. Экспериментально исследовать скорость течения жидкости в объёме и на поверхности в зависимости от концентрации ПАВ и перепада температуры на её поверхности в ячейке Хеле-Шоу.
4. Разработать конструкции нескольких локальных источников осесимметричного течения, отличающихся природой движущей силы (объёмной или поверхностной).
5. Экспериментально исследовать положение границы слоя ПАВ в осесимметричной постановке в зависимости от его концентрации для источников различных типов.
6. Экспериментально исследовать условия возникновения и характеристики вихревых структур на поверхности жидкости, содержащей слой ПАВ, и в объёме в осесимметричной постановке для источников различных типов.
7. Произвести модернизацию метода капиллярных волн для измерения физико-химических характеристик слоёв ПАВ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При одномерном движении межфазной поверхности, например в геометрии Хеле-Шоу структура термокапиллярного течения на поверхности, содержащей нерастворимый ПАВ, полностью определяется величиной параметра упругости E , равного отношению приращений поверхностного натяжения за счет концентрационного и теплового меха-

- низмов Марангони. В случае линейного вида уравнения состояния слоя ПАВ положение застойной точки зависит от величины параметра упругости линейно, а не по корневому закону, как было получено ранее в теоретических исследованиях. В общем случае положение застойной точки можно приближенно рассчитать, решая не полную систему гидродинамических уравнений, а только уравнение баланса касательных напряжений.
2. Измерение скорости термокапиллярного течения жидкости в области застойной зоны может быть использовано для расчета коэффициента поверхностной диффузии D_s для случая разреженных слоёв нерастворимых ПАВ.
 3. Радиальная структура осесимметричного течения на поверхности, содержащей ПАВ, полностью определяется обобщённым параметром упругости E , знаменатель которого выбирается в зависимости от природы движущей силы источника течения. Положение застойной линии можно приближенно рассчитать для случая $E > 10^{-2}$, если учесть в знаменателе E физические размеры источника и закон спадания его мощности с расстоянием.
 4. Развитие многовихревого течения в застойной зоне носит пороговый характер и обусловлено неустойчивостью механического равновесия слоя ПАВ, возникающего в результате кризиса потока импульса, переносимого вязкими силами из движущегося объёма жидкости на межфазную поверхность. Безразмерный параметр подобия, поверхностное число Релея Ra_s , отвечающий за развитие указанной неустойчивости, зависит от скорости течения под застойной зоной, протяжённости застойной зоны, вязкости жидкости и величины поверхностной сдвиговой вязкости слоя ПАВ.
 5. Применение акустического метода возбуждения высокочастотной вынужденной капиллярной волны в сочетании с интерференционным методом фиксации мгновенного профиля поверхности позволяет выделить полезную составляющую этого профиля на основе фильтрации пространственной частоты. Это позволяет кардинально упростить и ускорить использование метода капиллярных волн для измерения параметров слоя ПАВ.

Научная новизна:

1. Впервые выполнены измерения положения застойной точки на границе слоя ПАВ, характеризующегося нелинейным видом уравнения состояния, как функции приложенной разности температур для различных значений концентрации ПАВ. Предложена методика расчета положения застойной точки не содержащая свободных параметров, дающая хорошее совпадение с результатами экспериментов.
2. Впервые измерена величина коэффициента поверхностной диффузии для случая разреженного (газообразного) слоя ПАВ на основании прецизионных измерений скорости течения на поверхности жидкости, покрытой этим слоем.
3. Впервые продемонстрировано в эксперименте, что параметры многовихревых структур, возникающих в слое ПАВ, не зависят от природы течения, воздействующего на этот слой.
4. Впервые показано, что толщина переходной зоны под слоем ПАВ, в котором вихревое течение на поверхности сменяется осесимметричным дивергентным потоком на глубине, сравнима с толщиной вязкого пограничного слоя, что на один - два порядка меньше горизонтальных размеров наблюдаемых многовихревых структур.
5. Впервые продемонстрировано, что возникновение многовихревых структур в слое ПАВ пороговым образом зависит от поверхностной сдвиговой вязкости этого слоя. Увеличение этой величины на порядок, при прочих равных характеристиках, приводит к невозможности возникновения многовихревых структур. Слой ПАВ при этом остаётся неподвижным.
6. Впервые продемонстрировано, что возникновение многовихревых структур в слое ПАВ пороговым образом зависит от скорости течения жидкости под этим слоем. При скорости меньшей некоторой величины слой ПАВ остаётся неподвижным, а после превышения порогового значения на поверхности возникают многовихревые структуры.
7. Впервые продемонстрировано глубокое сходство неустойчивости, приводящей к развитию многовихревых структур на поверхности, с неустойчивостью Релея-Бенара. На основании этой аналогии получен новый безразмерный параметр Ra_s (поверхностное число Релея). Все

оценки критической величины этого параметра, выполненные на основании собственных, а также, сторонних экспериментов дают близкие значения.

Теоретическая и практическая значимость работы

При выполнении поставленных задач была разработана методика определения положения границы слоя ПАВ и расчёта термокапиллярных касательных напряжений в случае неоднородного разогрева межфазной поверхности, основанная на анализе температурных данных, полученных при помощи тепловизора. Она может быть использована, например, для бесконтактного мониторинга межфазной поверхности на предмет наличия нерастворимых остаточных загрязнений.

Методика расчета положения границы слоя реального ПАВ с нелинейным уравнением состояния, сжимаемого термокапиллярным течением опирается на малость вязких касательных напряжений по сравнению с термокапиллярными напряжениями. Эту методику можно использовать при численном моделировании в термокапиллярных или концентрационно-капиллярных задачах для определения площади поверхности, занятой слоем ПАВ. Обобщенная методика для осесимметричного источника течения произвольной природы, приведённая в третьей главе, позволяет сделать то же самое, но для разных типов течений, не только термокапиллярных.

Величина поверхностной диффузии слоя ПАВ необходима при численном моделировании большинства задач межфазной/многофазной гидродинамики. Поскольку диапазон значений этого коэффициента охватывает четыре порядка (в зависимости от концентрации ПАВ), то далеко не всегда этим параметром можно пренебречь, особенно если при моделировании целью является количественное описание поведения реальных многофазных систем. Неожиданно большая величина коэффициента поверхностной диффузии в разреженных слоях ПАВ, обнаруженная в работе, подразумевает необходимость пересмотра ряда уже имеющихся теоретических результатов полученных для таких слоёв.

Полученная оценка критической величины введённого параметра подобия Ra_s^* позволяет предсказать условия при которых в слое ПАВ развивается многовихревая циркуляция, приводящая к уменьшению потерь энергии на трение в вязком пограничном слое субфазы. Такая возможность должна оказаться востребована в ряде прикладных задач многофазной гидродинамики таких как

флотация, динамика пен, пузырьковых жидкостей, обтекание тел с супергидрофобной поверхностью и т.д. Также необходимо уточнить математические модели, использующиеся при численном моделировании подобных задач.

Модификация метода капиллярных волн существенно упрощает его применение в широком круге задач, связанных с измерением различных свойств слоёв ПАВ как равновесных, так и динамических. Достоинства новой методики заключаются в неинвазивности, очень малом объёме образца жидкости, необходимом для исследования, нетребовательности к виброзащите и малом времени цикла измерения. Все перечисленные особенности в совокупности позволяют производить измерения непосредственно внутри различных технологических установок. Это может найти своё применение не только в лаборатории, но и на производственных линиях различных химических или биохимических производств.

Методология и методы диссертационного исследования

Все основные результаты, представленные в диссертационном исследовании, получены с помощью различных современных экспериментальных методик как традиционно применяемых в экспериментальной гидродинамике, так и оригинальных, разработанных и реализованных автором работы. Для визуализации структуры течения в жидкость добавлялись светорассеивающие частицы, и применялась подсветка интересующей области световым ножом, сформированным лазерным излучением. Видеокамера с матрицей чувствительной в инфракрасном диапазоне использовалась для измерений распределения температуры вдоль поверхности жидкости. Для измерения профиля поверхности жидкости применялась оптическая интерферометрия. Измерения поверхностного натяжения исследуемых жидкостей проводились методом отрыва кольца на коммерческом тензиометре. Исследования поверхностных свойств сурфактантов были проведены как модернизированным методом капиллярных волн, представленным в работе, так и в лотке Ленгмюра, оснащённом системой подвижных барьеров, с измерением поверхностного давления методом пластинки Вильгельми.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается тщательным контролем как гидродинамических, так и физико-химических аспектов выполненных экспериментов. Это заключается в выборе материалов, контактирующих с рабочей жидкостью, проверке чистоты подготовленной поверх-

ности, контроле физ-химических параметров слоёв ПАВ с использованием методик и оборудования, общепринятыми в физ-химии поверхности. Результаты находятся в соответствии с экспериментальными и теоретическими результатами, полученными другими авторами, а также результатами численного моделирования.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. Зимняя школа по механике сплошных сред (Пермь, Россия, 2013, 2015, 2017, 2019).
2. Всероссийская конференция с международным участием «Задачи со свободными границами» (Бийск/Красноярск, Россия, 2014, 2017, 2020)
3. International Marangoni Association (IMA7) Vienna, Austria, June 23-26, (2014)
4. International Marangoni Association (IMA8) Bad Honnef, Germany, June 12-16, (2016)
5. Всероссийская конференция «Пермские гидродинамические научные чтения» (Пермь, Россия, 2015, 2018)
6. Experimental Fluid Mechanics (Prague, Czech Republic, November 13-16, 2018)
7. XII Всероссийский съезд по механике (Уфа, Россия, 19-24 августа, 2019)
8. Оптические методы исследования потоков (ОМИП) (Москва, Россия, 28 июня – 02 июля, 2021)

Личный вклад. Автор принимал активное участие в постановке задач рассматриваемых в главах 2 и 3. Автор самостоятельно разрабатывал и изготавливал экспериментальные установки описанные в главе 2 и в приложении, а также различные источники течения описанные в главе 3. Подавляющее большинство экспериментальных результатов (кроме данных относящихся к источнику M_1 в главе 3) получены автором лично. Автор самостоятельно выполнил расчеты положения границы слоя ПАВ на основе уравнения баланса касательных напряжений. Также автор предложил физический механизм неустойчивости,

приводящей к развитию многовихревой структуры в слое ПАВ и соответствующий безразмерный параметр.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, 10 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и приложения. Полный объём диссертации составляет 163 страницы с 29 рисунками и 1 таблицей. Список литературы содержит 187 наименований.

Глава 1. Особенности движения жидкости в многофазных системах с ПАВ: гидродинамические и физико-химические аспекты

Задачи о взаимодействии движущейся жидкости с мономолекулярными плёнками поверхностно активных веществ (ПАВ) на межфазной границе относятся к наиболее сложным задачам многофазной гидродинамики. Вызвано это тем, что для успешного изучения этого класса задач необходимо использовать аппарат и методики двух наук: гидродинамики и коллоидной химии, а точнее — физико-химии межфазной поверхности. Очень медленный прогресс в изучении подобных задач, наблюдавшийся в прошлом веке, связан с длительными попытками их одностороннего описания. Начиная с конца 80-х годов прошлого века этот прогресс несколько ускорился, поскольку исследователи всё чаще стали использовать в своей работе комбинированный подход с углублённым изучением как движения объёма жидкости, так и процессов переноса внутри слоя ПАВ и в непосредственно прилегающем к нему слое жидкости. Влияние слоёв ПАВ на движение прилегающих к нему жидких фаз основано на ряде эффектов, называемых капиллярными. Ниже будет дано описание капиллярных эффектов, возникающих из-за наличия в изучаемой системе межфазной поверхности, очерчен круг, изучаемых многофазной гидродинамикой задач, связанных с наличием ПАВ. Также в конце мы хотим обозначить место, которое занимают рассмотренные в данной работе задачи на общем полотне многофазной гидродинамики.

1.1 Природа капиллярности и её место в задачах гидродинамики

Наличие межфазной поверхности, ограничивающей объём жидкости, приводит к необходимости постановки тех или иных граничных условий на ней. Это могут быть условия первого или второго рода для скорости, давления, температуры, массопотока, внешних силовых полей и т. д. В дополнение к этому, сама межфазная поверхность может быть неподвижной, либо, обладать нормальной и/или тангенциальной подвижностью. Последнему случаю соответствует,

например, межфазная граница жидкость/жидкость или жидкость/газ. Такая межфазная граница, чисто гипотетически, может вести себя абсолютно пассивно, когда скорость жидкости на поверхности точно такая же, как и в объёме под ней. Граничное условие для скорости при этом оказывается условием второго рода и заключается в отсутствии вязких касательных напряжений (stress—free) на межфазной поверхности. В действительности на границе контакта двух различных фаз всегда есть скачок как минимум одной физической характеристики (плотность, изотропность, химический потенциал, и т. д.), что приводит к возникновению избытка энергии называемой удельной свободной энергией межфазной поверхности. Стремление физической системы минимизировать свою энергию приводит к тому, что в случае текучести фаз, примыкающих к границе, возникает их движение под действием силы называемой силой поверхностного натяжения, направленное на то, чтобы минимизировать площадь межфазной поверхности. Именно под действием этой силы жидкие капли в невесомости становятся сферическими.

Наличие поверхностной энергии и связанной с ней силы поверхностного натяжения приводит к появлению целого ряда так называемых капиллярных эффектов, которые могут существенно повлиять на движение жидких фаз вблизи межфазной границы. Один из этих эффектов состоит в том, что искривление межфазной границы приводит к возникновению нормальной к ней компоненты поверхностного натяжения, выражающееся в скачке давления по обе стороны от такой межфазной границы. Эта разность давлений по обе стороны межфазной границы называется Лапласовым давлением и для случая простой формы межфазной поверхности в виде сферического сегмента описывается одноимённой формулой. Лапласово давление играет важную роль в таких явлениях как кипение, кавитация, капиллярное поднятие, хотя, последний случай – пример более сложного явления, связанного с динамикой линии трёхфазного контакта. Случай контакта сразу трёх фаз останется за пределами рассмотрения настоящей работы. Ещё один капиллярный эффект, вызванный кривизной межфазной поверхности, – это зависимость давления насыщенных паров от степени кривизны. Этот эффект приводит к тому, что с плоской межфазной поверхности жидкость/газ испарение идёт медленнее чем с выпуклой, но быстрее чем с вогнутой межфазной поверхности. Вследствие этого эффекта температура межфазной поверхности может быть различной на разных участках, например,

область менисков, прилегающих к стенкам кюветы, может оказаться холоднее остальной плоской свободной поверхности.

Отдельно нужно обратить внимание, что удельная свободная энергия межфазной поверхности, как термодинамическая величина, связана с другими термодинамическими параметрами — температурой и химическим потенциалом. Изменение того или другого приводят к изменению поверхностной энергии и поверхностного натяжения. В предыдущем абзаце описаны два капиллярных эффекта, которые работают даже для однородной межфазной поверхности. Однако гораздо большее разнообразие капиллярных эффектов порождается неоднородностями поверхностного натяжения, приводящих к возникновению касательных напряжений и, как следствие, движению межфазной поверхности и, вследствие вязких сил, прилегающих жидких фаз. Такие движения называются капиллярными течениями и могут порождаться вариациями как температуры, так и состава (химического потенциала) межфазной поверхности. Первое из них — это термокапиллярное течение и, соответственно, породивший его, термокапиллярный эффект. Второй тип течения называют концентрационно—капиллярным, а породивший его эффект — Марангони эффект. Оба эти течения направлены так, чтобы снизить избыточную поверхностную энергию межфазной поверхности. Также, при наличии электрических полей на межфазной поверхности могут копиться свободные заряды, которые в свою очередь взаимодействуя с этим полем могут начать двигаться, увлекая за собой обычную неэлектропроводную жидкость. Такие течения называют электрокапиллярными, а причиной их возникновения — электрокапиллярный эффект.

Эти три капиллярных течения вкупе с эффектами, обусловленными кривизной межфазной границы и динамикой линии трёхфазного контакта, можно назвать первичными капиллярными эффектами. Они образуют некий базис, на основе которого строится огромное многообразие различных эффектов, которые можно условно назвать комплексными капиллярными эффектами. В качестве примера такого составного эффекта можно привести хорошо известные винные слёзы. Их появление вызвано целым каскадом эффектов, большая часть которых имеет капиллярную природу. Первый из этих эффектов называется смачиванием и приводит к тому, что при контакте двух текучих фаз с твёрдой поверхностью линия трёхфазного контакта начинает сдвигаться в ту или другую сторону, образуя пристеночный мениск. Ориентация кривизны этого менис-

ка зависит от соотношения избыточных энергий всех трёх межфазных границ. Спирт очень хорошо смачивает стекло бокала натекая на него и тем самым создавая протяженный мениск в виде тонкой плёнки. Казалось бы, что высота поднятия этой плёнки по стенке бокала должна просто уравновеситься силой тяжести, противодействующей подъёму, как это происходит с однокомпонентными жидкостями. Но на практике оказывается, что к работе подключаются другие эффекты и итог получается несколько иным.

Второй эффект обусловлен повышенной летучестью этилового спирта по сравнению с водой. Как известно, спиртные напитки — это прежде всего водно—спиртовая смесь. Испарение преимущественно спирта с межфазной поверхности обедняет приповерхностные слои, но это обеднение частично компенсируется диффузионным потоком спирта с глубины. У тонкой же плёнки водно—спиртовой смеси на стенке стакана нет запаса спирта в глубинных слоях за отсутствием последних. Поэтому возникает заметная разница в концентрации спирта на поверхности жидкой плёнки и поверхностью остальной жидкости в бокале. Здесь в игру вступает третий эффект, а именно, — эффект Марангони, который состоит в возникновении течения на тех участках поверхности, на которых есть неоднородность концентрации водно-спиртовой смеси. Это течение направлено от участков поверхности обогащенных спиртом к обеднённым участкам. Под действием этого эффекта жидкость продолжает натекал на стенку бокала, постепенно накапливаясь на некоторой высоте над поверхностью вина в виде утолщения жидкой плёнки. В конце концов, под собственным весом эта скопившаяся жидкость начнёт стекать вниз в виде отдельных капелек, достаточно упорядоченно расположенных вдоль мениска.

Капиллярные эффекты достаточно слабы по сравнению, например, с эффектом плавучести, лежащим в основе тепловой конвекции. Тем не менее существует множество гидродинамических задач в которых роль капиллярных эффектов оказывается существенной. Сюда относятся и задачи о движении жидких сред, содержащих подвижную межфазную поверхность в условиях невесомости, и задачи о движении в наземных условиях небольших фазовых включений - пузырьков и капель, эмульсий и коллоидов, течения в жидких плёнках, пенах, пузырьковых жидкостях и т. д. Исследованию подобных задач посвящено огромное количество статей и книг, подавляющее количество которых распадается на две большие части в зависимости от конкретного капиллярного

механизма, задействованного в задаче: термокапиллярного или концентрационно-капиллярного.

Развитие и структура термокапиллярной конвекции зависят от направления градиента температуры относительно поверхности жидкости. Когда градиент температуры перпендикулярен свободной поверхности, в слое жидкости возникает неустойчивость Бенара—Марангони [1; 2]. Сперва считалось, что неустойчивость развивается под действием сил плавучести [3]. Позднее было показано, что основной причиной развития неустойчивости является термокапиллярный механизм [4]. Этот результат была теоретически подтверждён сначала в работе Пирсона [5], а затем получила дальнейшее развитие многими авторами как теоретически, так и экспериментально (довольно полный обзор этого вопроса можно найти в [6; 7]). Было обнаружено, что конвективное движение в виде гексагональных ячеек возникает в слое жидкости, нагретом снизу, когда число Марангони становится выше критического значения. Нестабильность не нуждается в гравитации для развития, что впервые было теоретически показано [5], а затем продемонстрировано в эксперименте с микрогравитацией [8].

Когда градиент температуры направлен вдоль свободной поверхности в слое жидкости развивается параллельное поверхности термокапиллярное течение с возвратным течением внизу [9; 10] даже при очень малых значениях числа Марангони $Ma_h = \sigma_T |\nabla T| d\eta^{-1} \chi^{-1}$ (где $|\nabla T|$ горизонтальный градиент температуры вдоль свободной поверхности). Увеличение градиента температуры приводит к неустойчивости основного течения в виде стационарных продольных ячеек или наклонных гидротермальных волн, впервые теоретически предсказанных Смитом и Дэвисом [11] и наблюдаемых позже во многих наземных [12—15] и экспериментах в условиях микрогравитации [16]. В случае, когда градиент температуры имеет как вертикальную, так и горизонтальную составляющие, перекрестные эффекты приводят к появлению нового типа неустойчивости в виде дрейфующих ячеек [17].

В случае, когда движущим механизмом является концентрационно-капиллярный эффект Марангони, система управляющих уравнений – уравнений теплопереноса остаётся такой же как и в термокапиллярном случае. Но существует несколько причин, по которым этот тип задач может существенно отличаться от термокапиллярного случая, например, по типам наблюдаемых неустойчивостей. Самое большое отличие состоит в способности примеси, диф-

фундирующей через межфазную границу накапливаться на ней. В этом и состоит определение поверхностно-активного вещества и более подробно этот эффект будет рассмотрен чуть ниже. Другая причина различий кроется в очень большой разнице в величинах коэффициента диффузии и температуропроводности которые относятся друг к другу как $10^{-2} - 10^{-3}$. Такое различие приводит не только к количественным, но и качественным изменениям в конвективных режимах в формально близких задачах. Так в задаче о затопленном источнике тепла, расположенном на некотором расстоянии под межфазной поверхностью всегда наблюдались монотонные конвективные режимы [18; 19]. Замена источника тепла на источник массы в такой же постановке приводила к тому, что монотонные режимы наблюдались лишь в узком диапазоне параметров, при малых расстояниях до межфазной поверхности и для наиболее растворимых добавок. Во всех остальных случаях реализовывался колебательный конвективный режим, обусловленный огромной разницей конвективных и диффузионных времён [20].

Концентрационно-капиллярный эффект создаёт гораздо большие касательные напряжения на межфазной поверхности чем термокапиллярный, что также различает эти два случая. Соответственно, и скорости жидкости на поверхности могут отличаться в 5-10 раз, что также приводит в ряде случаев к разнице в конвективных режимах [21]. В эксперименте зачастую возникает соблазн использования мощного концентрационно-капиллярного эффекта для создания интенсивных поверхностных течений. Но создание и контроль источников и стоков массы в рабочей ячейке технически гораздо более трудная задача, чем работа с теплом. Из за этого ряд экспериментальных работ, авторы которых пошли по такому пути, противоречат как результатам теоретических исследований, так и друг другу.

Ещё один класс задач возникает при совместном действии термокапиллярных и концентрационно-капиллярных эффектов. К этому классу, например, относится задача о термокапиллярном течении в бинарных растворах, один из компонентов которого проявляет поверхностно-активные свойства. Наиболее известным примером являются водные растворы одноатомных спиртов с числом метиленовых групп больше трех. Известно [22—24] что в некоторых температурных диапазонах в таких растворах может наблюдаться "аномальный" термокапиллярный эффект, когда поверхностное натяжение увеличивает-

ся с ростом температуры. Для понимания данного явления необходимо помнить, что приращение поверхностного натяжения при изменении температуры происходит как за счет изменения поверхностного натяжения растворителя (термокапиллярный эффект), так и вследствие изменения поверхностной плотности ПАВ (концентрационно-капиллярный эффект). Если адсорбция ПАВ уменьшается с ростом температуры, то вклад концентрационного эффекта может оказаться преобладающим, что и приводит к аномальной, на первый взгляд, температурной зависимости поверхностного натяжения смеси.

1.2 Осложняющий фактор ПАВ

Наличие ПАВ на межфазной поверхности может дополнительно привести к качественному усложнению задачи. Вызвано это, прежде всего, тем, что в отличие от тепла поверхностно-активная примесь может накапливаться на межфазной поверхности в виде мономолекулярного слоя. При этом в задаче появляется новый игрок: двумерный адсорбционный слой, и возникает необходимость в отдельном уравнении, описывающем перенос молекул ПАВ по межфазной поверхности. Уравнение баланса касательных напряжений на межфазной границе из граничного условия превращается в уравнение, связывающее движение жидкости в объёме и движение ПАВ на поверхности. Слой ПАВ не является пассивной примесью, переносимой потоком жидкости, он активно взаимодействует с этим потоком посредством целого букета эффектов, начиная с «простого» эффекта Марангони и заканчивая на первый взгляд экзотическими реологическими характеристиками мономолекулярного слоя. Поэтому посредством уравнения баланса касательных напряжений, происходит сложное взаимодействие двух подвижных континуумов: трёхмерного объёма жидкости и двумерного слоя ПАВ. Такая система уравнений во многом подобна задаче о системе из двух слоёв несмешивающихся жидкостей, не раз рассматриваемой многими исследователями [25]. Принципиальное же отличие состоит в том, что в задаче о взаимодействии течения и слоя ПАВ нижний слой — обычный трёхмерный, а верхний слой обладает пониженной размерностью — он двумерный, соответственно в нём на одну степень свободы меньше.

Для начала перечислим различные явления, возникающие в слое сурфактанта, а далее подробно рассмотрим, каждое из этих явлений по отдельности с двух точек зрения: физико-химической и гидродинамической. К характеристикам слоя ПАВ относятся: поверхностная диффузия молекул сурфактанта, поверхностное давление и связанные с ним фазовые превращения в слое сурфактанта, адсорбция молекул из объёма на межфазную поверхность, десорбция молекул с поверхности в объём, и четыре реологических характеристики: дилатационные упругость и вязкость, а также сдвиговые упругость и вязкость монослоя сурфактанта. Каждое из этих явлений характеризуется собственным размерным параметром. Не все эти явления присущи отдельно взятому сурфактанту, так поверхностная диффузия присуща всем сурфактантам, тогда как адсорбция и десорбция — это характеристики, относящиеся к растворимым веществам. Фазовые трансформации в слое ПАВ присущи и растворимым веществам, но для нерастворимых сурфактантов наблюдаемое разнообразие фазовых состояний и переходов между ними гораздо богаче. Реологические характеристики монослоёв также могут существенно варьироваться от вещества к веществу, они проявляют себя в неравновесных условиях, когда происходит какая-либо деформация межфазной поверхности. Возникновение перечисленных явлений в слое ПАВ и в прилегающих к нему слоях жидкости связано с тонкостями межмолекулярного взаимодействия молекул ПАВ между собой и с молекулами жидкости подложки.

Основная сложность учёта влияния сурфактанта на межфазных поверхностях в задачах многофазной гидродинамики, состоит в том, что в эксперименте очень редко удаётся разделить влияние множества перечисленных выше эффектов на измеряемые величины. Постановка таких «чистых» экспериментов является, на данный момент, вызовом [26] для современных экспериментальных областей как многофазной гидродинамики, так и физической химии. В гидродинамическом эксперименте основными измеряемыми величинами являются поля скорости, температуры, концентрации, давления и т. п. Совместное же действие нескольких поверхностных эффектов, например, таких как поверхностная диффузия, адсорбция/десорбция и дилатационная вязкость приводит к схожим изменениям измеряемых величин (главным из которых является поле скорости) как, например, в задаче о распространении капиллярных волн по межфазной поверхности. В результате подобной «маскировки» эффектов друг под друга,

в середине XX века когда сурфактантные слои впервые вошли в гидродинамические задачи в качестве особого вида граничных условий на межфазных границах, сложился и поныне живой стереотип о том, что всё многообразие эффектов, возникающих в гидродинамических задачах по «вине» ПАВ можно свести к одному лишь эффекту Марангони. Ранее этот подход успешно зарекомендовал себя в ряде термокапиллярных и концентрационно-капиллярных (не осложнённых наличием ПАВ) задач, поэтому возникает естественное желание обойтись этим подходом и в более сложных задачах, включающих слои ПАВ. Но практика последних пятидесяти лет показала, что не всегда этот подход позволяет построить непротиворечивую теорию изучаемого явления [26]

В подобных многофакторных задачах мог бы помочь численный эксперимент, но для его успешного применения нужно хорошо изучить каждое явление в отдельности, иметь на руках численные значения соответствующих коэффициентов, как функции параметров задачи — температуры, концентрации сурфактанта, кислотно-щелочного баланса жидкой фазы и т. д. И даже тогда, наличие одновременно 5—7 констант в численной модели может дать сильное расхождение с экспериментом по причине недостаточной точности исходных данных. Сложность численного моделирования, однако, усугубляется ещё и тем, что далеко не все из перечисленных выше явлений изучены одинаково хорошо, и причина этого состоит как раз в экспериментальной трудности при выделении изучаемого эффекта на фоне целого ряда других. Возникает ситуация замкнутого круга, когда несовершенство эксперимента не позволяет выстроить теорию, которая могла бы подсказать более перспективную экспериментальную методику. В физической химии подобные трудности неоднократно приводили к пересмотру накопленных результатов, при появлении новой, более корректной экспериментальной методики. Этот процесс продолжается и в настоящее время. Например, при изучении поверхностной реологии широко распространённый метод осциллирующей капли в ряде работ даёт нефизичные результаты и исследователи связывают это с несовершенством метода [27—29]. Более перспективным сейчас является конкурирующий метод капиллярных волн, хотя ещё лет двадцать назад он находился на периферии физико-химических исследований из-за относительной сложности его реализации. В связи с незаконченным состоянием этой отрасли науки численное моделирование в задачах многофазной гидродинамики, осложнённых присутствием сурфактанта, остаётся лишь

вспомогательным инструментом лабораторных исследований, призванным подкрепить теоретические или экспериментальные результаты.

Возможности аналитических исследований в многофазной гидродинамике при наличии слоёв ПАВ оказываются ограничены лишь отдельными модельными задачами в которых рассматривается влияние на гидродинамику системы какого-то одного физико-химического эффекта за раз. Например, в работе [30] рассматривается термокапиллярная конвекция в прямоугольной полости со свободной верхней границей на этой которой находится слой нерастворимого ПАВ. Авторам удалось получить в приближении смазки аналитическое выражение для скорости жидкости на поверхности в зависимости от коэффициента поверхностной диффузии. Все остальные физико-химические параметры слоя ПАВ либо отсутствовали как, например адсорбция/десорбция, фазовые переходы, реологические параметры, либо использовались в наипростейшем виде как, например линейный вид уравнения состояния. В другой работе [31] авторы рассмотрели практически ту же самую задачу, но на этот раз «выключили» в математической модели в том числе и поверхностную диффузию, чтобы изучить сжимаемость слоя ПАВ термокапиллярным эффектом. Им также удалось получить (в приближении смазки и рядом других упрощений) аналитическое выражение для положения границы слоя ПАВ, оттеснённого от границы кюветы, как функцию приложенного перепада температуры. Также хорошо известны задачи, в которых аналитически исследуется влияние слоя ПАВ на порог какой-либо неустойчивости, например, Марангони [30; 31] или Релея—Бенара—Марангони [32; 33]. Здесь, как и в предыдущих задачах, влияние ПАВ на порог рассматривается лишь через призму числа Марангони, которое завязано на такой параметр, как сжимаемость слоя ПАВ. Все остальные физико-химические эффекты во внимание не берутся. Исследования совместного действия нескольких физико-химических эффектов аналитическим методам пока не под силу и выполняются лишь методами численного моделирования недостатки которого перечислены выше.

Из всего выше сказанного можно сделать вывод, что для успешного развития теоретического подхода в многофазной гидродинамике необходимо разработать новые экспериментальные методики, которые позволили бы разделить вклады различных эффектов в итоговую картину ещё на стадии эксперимента, либо изолировать их друг от друга и изучать по отдельности. Без этого

перечисленные выше эффекты, действуя совместно, ведут себя, как своего рода «скрытые переменные», и не позволяют установить истинную роль того или иного эффекта в общей картине.

1.3 Обзор существующих экспериментальных методик измерения полей концентрации ПАВ на поверхности жидкости

Существенным подспорьем в изучении таких многофакторных задач могли бы служить экспериментальные методики измерения мгновенных полей концентрации сурфактанта на поверхности. Широкое применение подобных методик позволило бы быстрее распутать сложное переплетение эффектов и построить непротиворечивую теорию для данного раздела гидродинамики при том, что такая теория крайне востребована в самых разных технологических отраслях. К сожалению физических основ для подобных методик крайне мало, что связано прежде всего с микроскопической толщиной слоя сурфактанта, расположенного на межфазной границе — в лучшем случае эта толщина составляет порядка 10 нм (белки), а чаще всего на порядок меньше - 1 нм. Традиционные методы исследования тонких плёнок на твёрдой подложке, такие как атомно-силовая или электронная микроскопия, практически непригодны для работы с подвижной межфазной поверхностью жидкость—газ или жидкость—жидкость. Хорошие результаты по измерению концентрации сурфактанта на поверхности показывает метод нейтронного рассеяния. Он оказался применим для широкого класса веществ и позволяет выполнять измерения непосредственно во время эксперимента в условиях стационарного режима течения [34]. Поскольку метод позволяет измерять концентрацию лишь в одной точке, то для построения карты концентрации необходимо сканировать поверхность в течение длительного времени, либо следить за эволюцией локальной концентрации. Достоинства метода сводятся к его практической недоступности для подавляющего большинства исследователей, лишь счётное число научных коллективов используют его, имея доступ к соответствующей аппаратуре.

Другой подход основан на анализе света, отражённого межфазной поверхностью, покрытой слоем ПАВ. Один из таких методов состоит в наблюдении

под микроскопом межфазной поверхности, освещённой пучком света, падающего на неё под углом Брюстера (ВАМ – Bruster angle Microscopy). Этот метод качественный, он позволяет визуализировать границы между участками слоя ПАВ, находящимися в различном фазовом состоянии. Для многих сурфактантов характерен такой сценарий фазового перехода, при котором две фазы с существенно различной поверхностной плотностью сосуществуют вместе в виде микроскопических островков. Метод ВАМ позволяет увидеть размеры и форму этих островков. При наличии сдвигового течения на поверхности эти островки могут деформироваться, вытягиваясь вдоль линий тока, а также дробиться или объединяться [35; 36]. Второй метод основан на анализе изменения направления и степени поляризации отраженного от межфазной поверхности света по сравнению с падающим пучком. Этот метод называется эллипсометрия, и он широко используется для исследования параметров (прежде всего толщины) прозрачных плёнок микронной и субмикронной толщины на твердых подложках. Применение этого метода для анализа слоя ПАВ, толщина которого составляет считанные нанометры, на жидкой подложке весьма затруднена. Однако существуют отдельные примеры работ, в которых авторы применяют эллипсометрию для анализа концентрации ПАВ в адсорбционном слое в режиме стационарного течения [37]. Третий метод, опирающийся на анализ отражённого света, называется метод генерации вторичной гармоники (SHG – Second Harmonic Generation). Он основан на нелинейном оптическом эффекте состоящем в том, что небольшая часть фотонов, проходя через анизотропную среду, рекомбинируют и рождают фотон с удвоенной частотой. Слой молекул сурфактанта на межфазной поверхности обладает анизотропными свойствами, поскольку молекулы в этом слое ориентированы более или менее упорядоченно в зависимости от текущего фазового состояния. Это очень слабый эффект, лишь малая часть фотонов (порядка 10^{-14} от общего числа) взаимодействует с рождением нового фотона [38–40]. Поэтому для практической реализации необходимо применение мощного импульсного лазера и очень чувствительного детектора вторичного излучения. Метод является локальным, т. к. за раз позволяет выполнить измерение в одной точке, но при этом быстродействующим. Современные импульсные лазеры позволяют работать на частоте до 100 Гц, поэтому снят путём сканирования профиль концентрации сурфактанта вдоль выбранной линии можно за относительно короткое время (от нескольких се-

кунд до минуты). К сожалению, чувствительность этого метода сильно зависит от конкретного вещества. Для некоторых из них величина SHG сигнала много больше чем для других, поэтому исследователи применяют этот метод на довольно ограниченном ряде веществ [41; 42].

Ещё один подход основан на идее каким-либо образом «помечать» молекулы сурфактанта на стадии его синтеза. Вариантов подобных меток всего две: радиоактивные и флуоресцентные метки. Широкое применение радиоактивных меток пришлось на середину XX века — эпоху расцвета ядерных исследований. Модифицированные в ядерном реакторе молекулы какого-нибудь элемента (например углерода) использовались затем в химическом синтезе конкретного сурфактанта. Для физико-химических исследований применялись исключительно изотопы, участвующие в альфа распаде. Несмотря на то, что молекулы излучают со всей межфазной поверхности, детекторы позволяют измерять радиацию в выбранной точке и для построения поля или профиля концентрации необходима длительная процедура сканирования поверхности. Чаще всего эту методику применяли при измерении коэффициента поверхностной диффузии [43—48]. Однако её использование плавно сошло на нет к концу 80-х годов прошлого века.

Позднее и по настоящее время используют методику флуоресцентных меток. По сути это хорошо известный метод LIF (Light Induced Fluorescence), но применённый к межфазной поверхности. Экспериментальная реализация этого метода довольно проста — слой сурфактанта на межфазной поверхности облучают светом одной длины волны (например, синим), а ответное свечение наблюдают на другой, большей длине волны [49—51]. Разделить эти потоки света не составляет труда и этот метод оказывается единственным из рассмотренных, что позволяет фиксировать всё поле концентрации за одно измерение [52]. Главный недостаток этого метода очевиден — он позволяет применять в исследованиях лишь те вещества, молекулы которых имеют флуоресцентные вставки. В отличие от радиоактивных меток эти вставки очень большие, и они качественно меняют свойства модифицируемого сурфактанта. Фактически при этом исследователи имеют дело с новым сурфактантом с новыми неизвестными физико-химическими параметрами, которых, как показано выше, достаточно много. Такие исследования имеют смысл лишь в рамках модельных задач, без возможности обобщения результатов на другие классы ПАВ.

Здесь нужно отметить, что большинство перечисленных выше методов дают удовлетворительный результат только для нерастворимых ПАВ. В случае растворимых ПАВ, когда поверхностно-активные молекулы присутствуют как на межфазной поверхности, так и в объёме жидкости-подложки, работают лишь те из перечисленных методов, которые основаны на анизотропных свойствах приповерхностных слоёв молекул. Это метод нейтронного рассеяния и SHG метод, но они оба имеют существенные недостатки, не позволяющие широко их использовать.

1.4 Эффект растворимости

Остановимся на растворимости более подробно поскольку эта характеристика ПАВ, не влияя на гидродинамику жидких фаз непосредственно, тем не менее во многом определяет, какие из перечисленных выше физико-химических эффектов будут играть ведущую роль в присутствии того или иного ПАВ. Важным параметром, делящим сурфактанты на две большие группы, является их способность или неспособность растворяться в жидкости подложки. Молекулы ПАВ называют амфифильными поскольку они состоят из двух частей гидрофильной (полярной) и гидрофобной (неполярной). Жидкая подложка, поверхность которой покрывает слой ПАВ, также может быть либо полярной (в большей или меньшей степени), либо неполярной. Поэтому одна половина молекулы ПАВ всегда родственна жидкости подложки, а другая нет. От степени сродства, а также соотношения размеров гидрофильной и гидрофобной частей, зависит, в частности, растворимость ПАВ в жидкости. От растворимости можно плавно перейти к нерастворимости по мере, например, удлинения гидрофобной части молекулы в пределах одного гомологического ряда. Первые члены такого ряда, например, одноатомных спиртов, предельных органических кислот и т. д., как правило, неограниченно растворяются в полярной жидкости — воде. По мере роста длины углеводородного хвоста молекулы растворимость ПАВ становится ограниченной, когда есть предельная (при данной температуре) концентрация ПАВ в жидкости, остальная же часть ПАВ остаётся в жидкости в виде нерастворимых капель. Когда число атомов углерода превышает некоторое число (в

интервале между 10 и 20 для большинства веществ) молекулы вещества становятся абсолютно нерастворимыми. Это означает, что находясь на межфазной поверхности такая молекула не сможет покинуть её и проникнуть в объём жидкости подложки под действием тепловой флуктуации.

Растворимость ПАВ по разному сказывается на его различных физико-химических характеристиках. Так, адсорбция/десорбция молекул ПАВ, т. е. обмен молекулами между межфазной поверхностью и объёмом жидкости, очевидно, присущ только растворимым ПАВ. Менее радикально, но всё же существенно, растворимость влияет на возможность фазовых переходов в слоях ПАВ. Молекулы нерастворимых ПАВ «заперты» на межфазной поверхности и не могут покинуть её при сжатии слоя ПАВ. Из за этого разнообразие фазовых состояний и переходов между ними в случае нерастворимых ПАВ гораздо больше. В свою очередь поверхностная диффузия не связана с растворимостью и является универсальным свойством ПАВ. Реологические характеристики слоя ПАВ также по разному связаны с растворимостью, известно, что дилатационные упругость и вязкость слоев нерастворимых ПАВ много больше чем у растворимых. Это кажется интуитивно понятным — при дилатации, т. е. растяжении—сжатии поверхности, растворимые ПАВ могут не только перемещаться вдоль межфазной поверхности, но и перемещатся между ней и объёмом. Но нужно учесть, что в этих процессах важными параметрами становятся характерные времена адсорбции/десорбции за которые молекула ПАВ выходит на поверхность или уходит в объём. Слой одного и того же растворимого ПАВ при медленном растяжении—сжатии будет успевать совершать эти переходы, а при быстром не будет, и его поведение будет подобно нерастворимому ПАВ. Что же касается влияния растворимости на сдвиговые реологические характеристики ПАВ, то на данный момент известно, что сдвиговая поверхностная вязкость у нерастворимых ПАВ также много больше, чем у растворимых, но насколько эта разница обусловлена растворимостью — остаётся открытым вопросом.

1.5 Обзор физико-химических характеристик ПАВ и их связь с гидродинамикой

1.5.1 Поверхностное давление и фазовые переходы в слое ПАВ

Рассмотрим далее более подробно каждый из физико-химических эффектов ПАВ по отдельности, как с физико-химической, так и гидродинамической точек зрения на примерах задач, в которых этот эффект играет заметную роль. Начнём со способности слоёв ПАВ совершать фазовые переходы. Молекулы ПАВ, находясь на межфазной поверхности, могут по-разному взаимодействовать друг с другом в зависимости от количества этих молекул на единице поверхности, т. е. в зависимости от среднего расстояния между ними. Если межмолекулярное расстояние велико и оказывается существенно больше размера самой молекулы, то такие молекулы располагаются на поверхности хаотично и занимают ориентацию близкую к горизонтальной. Нужно отметить, что молекулы ПАВ очень сильно различаются по форме и размерам, имеют чаще всего неправильную, несимметричную форму. К немногочисленным исключениям относятся, например, производные насыщенных углеводородов (например стеариновая кислота), чьи молекулы имеют вид прямых «палочек». Находясь на межфазной поверхности на удалении от соседей молекула ПАВ стремится «лечь» на неё под действием сил Ван-дер-Ваальса. Такое разупорядоченное хаотичное состояние слоя ПАВ называют газообразным фазовым состоянием. С обычными газами его роднит не только высокая сжимаемость, но и похожее уравнение состояния, которое имеет вид $\pi S = RT$, где $\pi \equiv \sigma_0 - \sigma_\Gamma$ — поверхностное давление, определенное как разность поверхностных натяжений чистой межфазной поверхности и межфазной поверхности, покрытой слоем ПАВ с концентрацией Γ . Его можно интерпретировать как удельную силу, действующую со стороны слоя ПАВ на единицу длины периметра, ограничивающего межфазную поверхность. Площадь этой поверхности S , ограниченная внешним периметром, играет роль двумерного объёма, занимаемого двумерным газом, а R и T — универсальная газовая постоянная и температура соответственно. Вы-

вод этого уравнения требует привлечения аппарата Гиббсовой термодинамики и здесь не приводится [53].

С увеличением количества молекул на единицу площади межфазной поверхности начинается их взаимодействие, что выражается в появлении преимущественной ориентации молекул на поверхности и возникновении ближнего порядка в их взаимном расположении. Увеличить концентрацию молекул можно двумя способами: путём добавления новых молекул либо путём уменьшения доступной площади межфазной поверхности. Последнего можно добиться уменьшая длину ограничивающего периметра, например, перемещая подвижный барьер. Момент возникновения взаимодействия между молекулами ПАВ называется фазовым переходом и сопровождается изменением уравнения состояния, что выражается в резком уменьшении сжимаемости такого слоя. Если искать трёхмерные аналогии этого процесса, то это будет не фазовый переход газ—жидкость, а, скорее, переход от идеального газа к газу Ван-дер-Ваальса.

Дальнейшее сжатие слоя ПАВ через ряд фазовых переходов ведёт к конечному состоянию максимально плотной упаковки молекул на межфазной поверхности. Для многих веществ оно имеет ярко выраженную двумерную кристаллическую структуру, отличающуюся наличием не только ближнего, но и дальнего порядков. В случае упомянутой выше стеариновой кислоты (чьи молекулы отличаются простотой формы) молекулы располагаются на поверхности вертикально, плотно прижимаясь друг к другу, что приводит к формированию гексагональной решётки. Каждый фазовый переход отражается на изотерме сжатия (график $\pi = f(S)$, при фиксированной температуре) в виде излома, что свидетельствует об очередном изменении сжимаемости такого слоя ПАВ. Общее количество таких фазовых состояний сильно зависит от структуры молекулы, оно своё для каждого ПАВ, но кроме этого также чувствительно к температуре и кислотно-щелочному балансу на межфазной поверхности. Один и тот же ПАВ на водной поверхности может совершать при сжатии одно число переходов, а на кислой или щелочной подложке — другое. Для смещения же кислотно—щелочного баланса может оказаться достаточно очень небольшой добавки, порядка одной десятитысячной доли [54]. То же самое можно сказать об изменении числа фазовых состояний для различных температур. Рассматривая стеариновую кислоту в качестве примера можно сказать, что это очень простой ПАВ, на водной поверхности она последовательно сменяет три

фазовых состояния: газообразное, жидко—конденсированное и конденсированное. Расположение и ориентация молекул в слое в первом и последнем случае уже описывались. Структура слоя во втором случае отличается от последнего тем, что молекулы уже достаточно плотно прилегают к соседям, но плотность упаковки ещё не достигла предельного значения и поэтому молекулы располагаются не вертикально, а под некоторым углом к нормали. Если образно представить себе конденсированное фазовое состояние слоя стеариновой кислоты в виде «забора» из вертикальных палочек, то в жидко—конденсированном состоянии этот «забор» оказывается наклонённым на бок. Сжимаемость слоя важна если мы будем рассматривать адвективный перенос молекул ПАВ вдоль поверхности. Газообразный слой очень хорошо сжимается и, поэтому адвективный поток может привести к возникновению больших градиентов концентрации молекул ПАВ. Напротив, уже следующее фазовое состояние (для большинства ПАВ это жидко—расширенное состояние) приводит к уменьшению сжимаемости слоя на порядок, что уменьшает возможность существенного сжатия такого слоя адвекцией. С точки зрения гидродинамики разрежённые слои более интересны чем конденсированные, потому что в отличии от последних они могут не просто иммобилизовать межфазную поверхность, но и запасать энергию, преобразуя кинетическую энергию течения в потенциальную энергию сжатого слоя. Запасённая таким образом энергия может позднее снова быть передана течению через релаксацию сжатого слоя. Такие трансформации энергии потока существенно увеличивают многообразие возможных сценариев развития межфазных течений.

Наличие фазовых переходов в слое ПАВ приводит прежде всего к нелинейности уравнения состояния этого слоя. В теоретических работах этой нелинейностью очень долго пренебрегали, рассматривая взаимодействие течения с неким идеализированным слоем ПАВ, чьё поведение моделировалось линейной зависимостью. Вторая глава диссертации посвящена изучению задачи, в которой нелинейность уравнения состояния играет важную роль с точки зрения структуры и устойчивости установившегося течения. Приведём ещё один интересный пример задачи, имеющей существенные гидродинамические последствия нелинейности уравнения состояния слоя ПАВ [33; 55; 56]. В серии статей авторы аналитически и численно исследуют задачу о подогреве снизу тонкого слоя жидкости со свободной верхней поверхностью, которая покрыта слоем

ПАВ. Особенность этого исследования состоит в том, что рассматриваемый слой ПАВ находится в интересном состоянии сосуществования двух фазовых состояний. Подобное состояние встречается и в случае обычных трёхмерных фаз, например, устойчивое равновесие льда и жидкой воды при ноле градусов. При определённых условиях (температура, кислотность) поверхностные слои большинства ПАВ тоже способны пребывать в таком состоянии. При этом более конденсированная фаза существует в виде микроскопических островков, окруженных более разреженной фазой. Эти островки можно наблюдать в микроскоп используя дополнительные методики визуализации, такие как, поляризационная микроскопия или микроскопия под углом Брюстера. Сжатие слоя ПАВ в таком состоянии приводит к перераспределению вещества между фазами, что выражается в росте количества и площади островков, поверхностное давление в слое при этом остаётся практически неизменным. По ранним работам, посвящённым исследованию влияния слоёв ПАВ на конвекцию Рэлея—Бенара [32] известно, что наличие слоя ПАВ приводит к иммобилизации поверхности и росту критического значения числа Марангони на несколько порядков. В описываемых работах авторы показывают, что в присутствии слоя ПАВ в состоянии сосуществования фаз термокапиллярная конвекция начинает развиваться практически также как и на чистой межфазной поверхности. Так продолжается некоторое время, пока изначально сосуществующие двумерные фазы не разделятся в пространстве, после чего скорость жидкости на поверхности начнёт затухать. Анализируя данные, приведённые в рассматриваемой серии статей, можно сделать следующий вывод: чем больше площадь отдельной конвективной ячейки, тем дольше длится период, в течении которого слой ПАВ не тормозит развитие поверхностных течений.

1.5.2 Поверхностная диффузия в слое ПАВ

Рассмотрим теперь явление поверхностной диффузии. Как уже было сказано выше, это явление универсально для всех ПАВ, независимо от их растворимости и других физико-химических эффектов. Поверхностная диффузия обусловлена подвижностью молекул ПАВ в пределах межфазной поверхности

и, как и обычная диффузия, подчиняется закону Фика. Но, в отличие от трёхмерной диффузии, коэффициент поверхностной диффузии D_s не является константой для конкретного ПАВ. Его величина плавно меняется в пределах одного фазового состояния вместе с двумерной концентрацией Γ молекул ПАВ на поверхности, претерпевая также скачкообразные изменения при смене фазового состояния слоя ПАВ. На данный момент нет единой общепринятой теории, позволившей бы рассчитать величину D_s в зависимости от веса и структуры молекулы ПАВ, а также поверхностной концентрации этих молекул. Судя по всему, молекулярные свойства жидких фаз, образующих межфазную границу также оказывают влияние на величину поверхностной диффузии. Очевидно, что величина D_s для слоя одного и того же ПАВ на воде и на глицерине будет существенно отличаться. Также на подвижность молекул ПАВ на межфазной границе должны существенно влиять колебания этой границы под действием тепловых флуктуаций, так называемые флуктуационные капиллярные волны. В настоящее время существует целый ряд теоретических моделей, чьи предсказания касательно величины D_s могут отличаться на несколько порядков. В этом смысле ситуация с «объёмным» коэффициентом диффузии обстоит существенно лучше, существует общепринятая теория, позволяющая достаточно точно предсказать величину D_s хотя бы для разбавленных растворов.

Сложности при изучении такого явления как поверхностная диффузия возникают не только с развитием теоретического подхода, но и с разработкой экспериментальных методик измерения этой величины. Традиционный подход к измерению скорости диффузии в объеме жидкости, основанный на изучении временной эволюции неоднородности начальной концентрации, не подходит для измерений поверхностной диффузии, поскольку любая неоднородность концентрации ПАВ на межфазной границе приводит к развитию конвекции Марангони. Чтобы избежать этого, измеряется коэффициент самодиффузии на поверхности в однородном слое молекул ПАВ, часть которого помечена с помощью радиоактивных изотопов [43–48] или методом флуоресценции [49–51]. Помимо сложной экспериментальной реализации, метод очень чувствителен к изменениям внешних условий, которые могут инициировать конвективные потоки на границе раздела, что приводит к завышенным значениям поверхностной диффузии. Аграваль и Ньюман [57] показали, что надежный контроль температуры и влажности дает коэффициент поверхностной диффузии на 2 порядка мень-

ше, чем в более ранних исследованиях. Все доступные измерения относятся к слоям ПАВ в жидко—расширенном или жидко—конденсированном фазовом состоянии, низкая сжимаемость которых помогает свести к минимуму влияние внешних условий. В более разреженных слоях ПАВ возрастающий вклад колебаний окружающей среды делает невозможным применение этого метода. Тем не менее, в силу своей подвижности, газообразные слои ПАВ представляют значительный интерес для гидродинамических задач, что делает разработку новых методов измерения коэффициента поверхностной диффузии в разбавленных монослоях весьма актуальной.

Во второй главе диссертации представлен оригинальный метод измерения коэффициента поверхностной диффузии в газообразных монослоях нерастворимого ПАВ в динамических условиях, т. е. в присутствии течения на границе раздела. Метод основан на измерении скорости термокапиллярного потока на межфазной границе, содержащей молекулы нерастворимого ПАВ. Наличие градиента температуры вдоль поверхности жидкости приводит к развитию термокапиллярной конвекции из-за температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения. Конвективный перенос молекул ПАВ поверхностным потоком приводит к возникновению встречного градиента поверхностного натяжения из-за его зависимости от концентрации ПАВ на поверхности. В результате интенсивность и структура результирующего потока на границе раздела определяются балансом одновременно двух касательных напряжений, вызванных тепловыми и концентрационными изменениями вдоль границы раздела. Однако баланс двух противоположно направленных касательных напряжений приводит к динамическому равновесию, а не к статическому. Размытие градиента поверхностной концентрации молекул ПАВ механизмом поверхностной диффузии все время компенсируется, восстанавливающим его слабым, термокапиллярным течением. Поскольку интенсивность последнего определяется скоростью поверхностной диффузии, измерение скорости потока на границе раздела может быть использовано для определения коэффициента поверхностной диффузии. Формула, связывающая скорость термокапиллярного потока на поверхности с величиной коэффициента поверхностной диффузии, была получена в теоретическом исследовании Хомси и Майбурга [30].

Величина поверхностной диффузии D_s , интересна для обсуждения с точки зрения некоторых гидродинамических приложений. В большинстве случаев

массоперенос, обусловленный диффузией, всегда слабее, чем тот, который вызван адвективным механизмом. Величина поверхностного числа Пекле, показывающего относительный вклад этих двух механизмов, всегда много больше единицы. С другой стороны, в условиях, когда термокапиллярное или вязкое тангенциальное напряжение, приводящее поверхность в движение, уравновешивается напряжением концентрационно—капиллярной природы, относительно слабый механизм поверхностной диффузии может оказывать значительное влияние на структуру конвективного движения. Одним из примеров такого влияния может служить задача о движении жидкого включения, такого как пузырь или капля, на поверхности которого находится растворимое ПАВ, адсорбирующееся из окружающей жидкости, или нерастворимое ПАВ, каким-то образом осажденное на границе раздела [58—61]. Движение такого включения относительно окружающей жидкости приводит к движению жидкости на межфазной границе вместе с молекулами ПАВ от переднего к заднему полюсу пузырька или капли. Пространственное перераспределение молекул ПАВ приводит к возникновению концентрационно—капиллярного тангенциального напряжения, которое уменьшает скорость на поверхности, увеличивая тем самым коэффициент сопротивления. Стационарное распределение как концентрации ПАВ, так и скорости на границе раздела существенно зависит от скорости поверхностной диффузии. В большинстве теоретических и численных исследований последняя считается пренебрежимо малой. В приближении бесконечно большого поверхностного числа Пекле решение описывается так называемой моделью застойной чашки (*stagnant cap*), в рамках которой в области заднего полюса образуется осесимметричная застойная зона, где поверхность полностью неподвижна, в то время как вблизи переднего полюса образуется зона чистой поверхности с интенсивным движением на ней. Результаты теоретических исследований, полученные для конечных значений числа Пекле [62; 63] показывают, что по мере увеличения скорости поверхностной диффузии ПАВ, его распределение вдоль меридиана становится более равномерным, а скорость становится ненулевой по всей поверхности, что снижает коэффициент сопротивления, а также влияет на деформацию включения. В экспериментальных исследованиях, как правило, измеряется лишь скорость пузырька или капли, а не детальное распределение скорости на поверхности и в объеме, что затрудняет определение диффузионного вклада в динамику включения.

Другим примером существенного вклада поверхностной диффузии в гидродинамические явления является задача о стабильности тонких пленок. Тонкая пленка жидкости, ограниченная с обеих сторон границей раздела жидкость—газ или жидкость—жидкость, является основным структурным элементом для описания различных дисперсных систем, таких как пены или эмульсии. Истончение пленки, вызванное процессом дренажа, сопровождается радиальным потоком жидкости, который перераспределяет молекулы ПАВ на границе раздела к периферии и вызывает возникновение центростремительного градиента поверхностного натяжения. В случае пренебрежимо малой поверхностной диффузии баланс вязких и концентрационно—капиллярных тангенциальных напряжений должен приводить к граничному условию отсутствия проскальзывания на границе раздела. Следовательно, истончение пленки может быть описано уравнением Стефана—Рейнольдса [64—66], которое относится к движению жидкости между двумя плоскими, жесткими и тангенциально неподвижными поверхностями. Однако скорость дренажа, измеренная в экспериментальных исследованиях [67], оказалась в 2—3 раза выше, чем прогнозировалось теорией. Объяснение этого факта было дано в рамках модели Радоева—Димитрова—Иванова [68; 69], где предполагалось, что поверхность пленки подвижна из-за эффекта Марангони, поверхностной диффузии и адсорбции молекул ПАВ. Было показано, что влияние поверхностной диффузии на скорость дренажа, является значительным и должно быть принято во внимание для объяснения экспериментальных данных. Однако, как и в предыдущем примере, неизвестный коэффициент поверхностной диффузии является свободным аргументом в теории, который затрудняет количественное сравнение теоретических и экспериментальных данных и, следовательно, проверку модели.

Следует отметить, что в приведенных выше примерах, как и в большинстве гидродинамических задач на эту тему, авторы рассматривали слои ПАВ с относительно небольшой поверхностной концентрацией. В то же время значения коэффициента поверхностной диффузии, обычно используемые в теоретических исследованиях, соответствуют более конденсированным слоям. С одной стороны, это связано с отсутствием данных измерений в разреженных слоях. С другой стороны, исследователи, не имея веских оснований, часто предполагают, что скорость диффузии на границе раздела такая же, как и в объеме. Если предположить, что это не так, то вклад поверхностной диффузии в формирование

конвективного потока оказывается существенно заниженным. С этой точки зрения, предлагаемый во второй главе метод измерения, D_s представляют интерес для многих задач межфазной гидродинамики.

1.5.3 Адсорбция/десорбция между слоем ПАВ и жидким объёмом

Следующее важное свойство слоёв ПАВ — это возможность молекул ПАВ перемещаться между межфазной поверхностью и жидким объёмом. Возможность такого обмена является признаком растворимых ПАВ, когда потенциальный барьер удерживающий молекулу ПАВ на поверхности не слишком велик и может быть преодолен под действием тепловых флуктуаций. Процесс выхода молекулы ПАВ на поверхность называется адсорбцией, а соответствующий поток адсорбционным. Соответственно обратный процесс называется десорбцией, а поток десорбционным. В случае термодинамического равновесия на межфазной поверхности эти два встречных потока уравниваются друг друга, и в среднем количество молекул ПАВ на единице площади поверхности остаётся постоянным. Интенсивность обоих массопотоков принято описывать через введение констант адсорбции/десорбции для каждого ПАВ и записи массопотоков через эти константы и какие-то характеристики слоя ПАВ. Самая простая теоретическая модель массообмена предполагает, что адсорбционный поток пропорционален объёмной концентрации ПАВ C , а десорбционный поток неизменен и определяется только величиной константы десорбции. В следующей по сложности модели десорбция становится пропорциональна поверхностной концентрации Γ , а затем, по мере дальнейшего усложнения модели появляются всё более сложные зависимости обеих величин как от объёмной, так и поверхностной концентрации ПАВ. Поскольку размерности у объёмной и поверхностной концентраций различные, то различаются и размерности соответствующих коэффициентов. Их соотношение имеет размерность обратной молярной концентрации [$\text{м}^3/\text{моль}$] и носит название константы Шишковского, её первой научились измерять экспериментально в рамках равновесной физхимии межфазной поверхности в первой половине двадцатого века. Долгое время эта характеристика была

единственным источником информации об обменных процессах идущих между поверхностью и объёмом.

Только на рубеже веков стали появляться первые экспериментальные методики, позволяющие измерить величины констант адсорбции/десорбции по отдельности [70]. Это стало возможным в рамках неравновесной физхимии, измерения при этом выполняются на межфазной поверхности, выведенной из термодинамического и механического равновесия, например, на растягивающейся, сжимающейся или осцилирующей поверхности [71; 72]. Для гидродинамика очевидно, что подобное поведение межфазной поверхности будет сопровождаться развитием адвективных течений вблизи них [73]. В свою очередь эти течения неизбежно окажут влияние на поля концентрации молекул ПАВ вблизи поверхности, возникнет эффект конвективно усиленной диффузии [74]. Теоретическое моделирование подобных эффектов необходимо для правильной интерпретации экспериментальных результатов. К сожалению, на первых порах исследователи пытались обойтись различными упрощёнными моделями конвекции, чтобы не решать полную систему гидродинамических уравнений. В результате появилось несколько ошибочных подходов, которые систематически недоучитывали влияние течений на физхимию поверхностных слоёв ПАВ. В рамках этих подходов были наработаны серии экспериментальных данных по величинам констант адсорбции/десорбции, которые во многом противоречили друг другу [75]. Существенно ситуация улучшилась лишь в первом десятилетии нынешнего века, когда теоретические модели стали достаточно сложными, чтобы корректно описать конвективный вклад. В настоящее время база данных корректным значениями коэффициентов адсорбции/десорбции для различных ПАВ активно пополняется.

Эффект адсорбции/десорбции может привести к возникновению интересных гидродинамических последствий. Например, в присутствии на поверхности адвективного течения произвольной природы может возникнуть своеобразный адсорбционно/десорбционный конвейер, переносящий молекулы ПАВ по замкнутой траектории между поверхностью и объёмом. В состоянии термодинамического равновесия жидкость находится в состоянии покоя и все участки межфазной поверхности находятся в одинаковых условиях. Встречные массопотоки уравнивают друг друга и для каждого элемента поверхности они одинаковы. При возникновении адвекции, переносящей молекулы ПАВ вдоль по поверх-

ности, на ней возникает градиент поверхностной концентрации Γ , что приводит к разбалансировке встречных массопотоков. На одном участке межфазной поверхности начинает доминировать адсорбционный поток, а на другом участке, расположенном «ниже» по течению, доминирует десорбционный поток. Из за этого в объёме также возникает градиент объёмной концентрации, который может выравниваться диффузионным механизмом, либо с вмешательством противотока обратного адвективному вследствие уравнения непрерывности.

В ряде работ [63; 76; 77] теоретически и экспериментально продемонстрирован интересный эффект ремобилизации межфазной поверхности, покрытой слоем ПАВ. Он является прямым следствием работы описанного выше «конвейера». Этот эффект может заработать, если межфазная поверхность обездвижена добавкой в чистую жидкость малого количества ПАВ, обладающего низкой растворимостью и, соответственно, большой поверхностной активностью. Примером таких ПАВ может служить вещество, имеющее коммерческое название Triton. Его молекулы имеют достаточно длинную гидрофобную часть, размер которой, тем не менее, позволяет молекулам в какой-то мере перемещаться с поверхности в объём. Адсорбционно/десорбционный баланс у таких ПАВ сильно смещён, они быстро адсорбируются и очень медленно десорбируются, что приводит к их быстрому накоплению на межфазной поверхности. При этом объёмная концентрация таких ПАВ может быть очень низкая и составлять 1-10 ppm (частей на миллион), этого достаточно, чтобы иммобилизовать поверхность и подавить адвективные потоки. Но оказывается, что такую поверхность можно ремобилизовать, т. е. вернуть ей подвижность. Для этого предлагается добавлять в объём жидкости некоторое количество низкомолекулярного ПАВ, которое обладает хорошей растворимостью и малой поверхностной активностью. Например это могут быть низшие спирты, такие как бутанол или пентанол в количестве нескольких десятых долей процента. Таким ПАВ присуща медленная адсорбция и достаточно быстрая десорбция, что позволяет им быстро покидать межфазную поверхность, не позволяя молекулярному «конвейеру» существенно тормозиться. Низкорастворимая же примесь, которая заполняла межфазную поверхность до этого, становится гораздо более растворимой в присутствии достаточно большого количества дополнительно внесённого ПАВ и тоже перестаёт существенно тормозить адвективный массопоток. Описанный эффект сперва был предсказан теоретически и затем был обнаружен в эксперименте. Конечно

ремобилизованная таким образом поверхность не так подвижна как чистая от ПАВ межфазная поверхность, её можно назвать частично подвижной.

1.5.4 Дилатационные упругость и вязкость слоя ПАВ

Такие характеристики межфазной поверхности, как поверхностное натяжение и ассоциированное с ним поверхностное давление, вводятся для поверхности пребывающей в состоянии механического и термодинамического равновесия. В отличие от них поверхностные реологические характеристики принципиально неравновесные, они проявляют себя при деформации межфазной поверхности. Это могут быть деформации растяжения-сжатия, за которые отвечают поверхностные дилатационные упругость и вязкость, или деформации сдвига за которые ответственны поверхностные сдвиговые упругость и вязкость. Существуют теоретические модели которые оперируют также деформациями изгиба и кручения межфазной поверхности и вводят соответствующие коэффициенты [78], но подобные эффекты оказываются заметны лишь на субмикронных масштабах, когда кривизна поверхности очень велика.

Сперва рассмотрим дилатационные реологические характеристики. Растяжение поверхности, например, при увеличении размера пузырька или капли или при прохождении волны по межфазной поверхности с термодинамической точки зрения эквивалентно рождению новой поверхности. Для описания таких сильно неравновесных процессов вводят такую характеристику, как возраст поверхности. Как известно, поверхностное натяжение на новообразованной поверхности всегда больше равновесного. Например [79] поверхностное натяжение воды с возрастом поверхности порядка миллисекунд оказывается больше 80 дин/см, тогда как равновесное значение – 72 дин/см. На данный момент не существует экспериментальных методик для измерения характеристик поверхностей с возрастом меньше миллисекунды. Подобные измерения производятся при помощи динамических тензиометрических методов осциллирующей струи, осциллирующей капли, максимального давления в пузырьке или метода капиллярных волн.

Наличие слоёв ПАВ на межфазной поверхности существенно увеличивает время установления термодинамического равновесия. Если на межфазной поверхности чистых жидкостей равновесие достигается на временных масштабах порядка 10 миллисекунд, то при наличии адсорбционного слоя это время может достигать десятков часов. По мере уменьшения характерного времени изменения площади поверхности (например периода осцилляции) дилатационная упругость E_d монотонно растёт. При этом наиболее быстрый рост происходит когда характерное время изменения площади поверхности оказывается сопоставимо с релаксационным временем слоя ПАВ. На существенно меньших временах величина E_d достигает некоторой постоянной величины насыщения. Размерность E_d такая же как и у поверхностного натяжения, а физический смысл заключается в упругом сопротивлении поверхности сжатию/растяжению. Величина дилатационной упругости может достигать сотен дин/см [80], что многократно превосходит по величине равновесное поверхностное натяжение. Это свидетельствует о том, что динамика межфазной поверхности, покрытой слоем ПАВ, качественно отличается от динамики чистой межфазной поверхности и эта разница растёт с ростом скорости дилатации. Дилатационная вязкость η_d отвечает за диссипацию энергии при дилатации межфазной поверхности. По мере роста скорости дилатации (при уменьшении периода осцилляции) дилатационная вязкость ведёт себя не монотонно, вид этой зависимости похож на «колокол»: сперва растёт, достигая максимума на некотором значении, а затем спадает [81]. Значения упругости и вязкости существенно различаются по величине для растворимых и нерастворимых ПАВ. Для последних они всегда много больше, потому что у молекул растворимых ПАВ есть дополнительная степень свободы, которая позволяет молекулам перемещаться с поверхности в объём и обратно.

Дилатационные характеристики играют интересную роль в таком гидродинамическом явлении как распространение капиллярных волн. Характеристики капиллярных волн подчиняются дисперсионному соотношению, которое в случае невязкой жидкости сводится к уравнению Кельвина для гравитационно-капиллярных волн. В капиллярном пределе из него следует, что поверхностное натяжение пропорционально кубу длины волны. Учёт вязкости жидкости существенно усложняет вид дисперсионного соотношения, появляется коэффициент затухания капиллярной волны β , зависящий от вязкости. Но длина волны по прежнему зависит практически только от величины σ , влияние вязкости на

длину волны мало и проявляется лишь при больших её значениях. При этом амплитуда капиллярной волны оказывается очень чувствительна к вязкости жидкости, что является главным ограничением применения метода капиллярных волн. Максимальная величина вязкости жидкости, при которой становится невозможным применение этого метода составляет порядка 10 сантипуаз.

Появление слоя ПАВ на межфазной поверхности приводит к тому, что дисперсионное отношение очень сильно усложняется, теперь оно описывается комплексным уравнением десятого порядка [79; 82–84]. Это приводит к тому, что оказывается возможным лишь численный анализ поведения таких систем. Появление слоя ПАВ приводит также к появлению нового типа волн на поверхности – продольные волны растяжения/сжатия слоя ПАВ [85–88]. Возбуждение поперечных капиллярных волн неизбежно сопровождается возбуждением продольной волны, они распространяются вместе, сложным образом взаимодействуя друг с другом. Продольная волна имеет собственную частоту колебаний, которая зависит от упругих свойств слоя ПАВ, т.е. от дилатационных упругости и вязкости. Вынужденная капиллярная волна вызывает деформации поверхности с частотой возбуждения. Когда частота вынужденной поперечной капиллярной волны совпадает с собственной частотой продольной волны, наблюдается максимум на частотной зависимости коэффициента затухания капиллярной волны. Для сложных ПАВ, состоящих из полимерных молекул, на графике этой зависимости также могут появляться вторичные пики, связанные с вариациями в расположении длинной цепочечной молекулы на межфазной поверхности [82]. Интересно, что возможно возбуждение продольной волны без возбуждения поперечной. Для этого используют колеблющийся с низкой частотой (10^{-1} Гц) барьер, скользящий по межфазной поверхности. К сожалению, на больших частотах такой метод неприменим, поскольку приводит к возмущениям поверхности.

1.5.5 Сдвиговые упругость и вязкость слоя ПАВ

Последний параграф посвящён рассмотрению сдвиговых характеристик слоя ПАВ. С точки зрения отклика слоя ПАВ на сдвиг такие слои делятся на

две группы это ньютоновские и неньютоновские слои (или плёнки). По аналогии с обычными трёхмерными жидкостями ньютоновские плёнки характеризуются нулевым пределом текучести, а также независимостью сдвиговой вязкости плёнки от скорости сдвига. Неньютоновские слои ПАВ, как и неньютоновские жидкости, характеризуются различным вязкоупругим поведением. За упругие сдвиговые свойства слоя ПАВ отвечает поверхностная сдвиговая упругость E_s , а за вязкие свойства – поверхностная сдвиговая вязкость η_s . Для их измерения используют установки в большинстве своём являющимися аналогами трёхмерных вискозиметров. Это может быть канальный вискозиметр, в котором слой ПАВ течёт под действием приложенного перепада поверхностного давления через длинный узкий канал. Вторым распространённым вариантом когда основной частью установки является вращающийся жесткий диск, касающийся межфазной поверхности, что приводит во вращательное движение межфазную поверхность и жидкость под ней. Существует и третий тип поверхностных вискозиметров, в которых основным элементом является тонкая металлическая игла в гидрофобной оболочке. Иглу помещают на межфазную поверхность, где её удерживают силы поверхностного натяжения, и воздействуют на неё при помощи магнитного поля. Плавно меняя магнитную силу, регистрируют текущее положение иглы с помощью видеокамеры. Далее, анализируя параметры эксперимента можно восстановить сдвиговые реологические характеристики. К сожалению, большинство подобных методов измерения содержат источник систематической погрешности, связанный с тем, что двумерный слой ПАВ гораздо более сжимаем чем обычная трёхмерная жидкость. Из за этого не удаётся реализовать эксперимент, в котором проявлялась бы только сдвиговая реология слоя ПАВ, а дилатационная при этом была полностью исключена. Ситуация усугубляется ещё и тем, что дилатационная вязкость по порядку величины много больше сдвиговой, и поэтому даже малое её проявление приводит к существенной систематической погрешности измерения сдвиговой вязкости в слое ПАВ. Судя по анализу литературы [89] наиболее точным методом является канальный вискозиметр, упомянутый в этом параграфе первым.

Рассмотрим влияние сдвиговых характеристик слоя ПАВ на гидродинамику окружающей жидкости. Существенно ненулевая сдвиговая упругость слоя ПАВ проявляется в полной иммобилизации межфазной поверхности, которая может практически мгновенно смениться интенсивным поверхностным течени-

ем, если будет преодолена пороговая величина касательных напряжений на поверхности. Это могут быть капиллярные или вязкие касательные напряжения. Такое поведение наблюдалось в серии работ [90—92], посвящённых изучению конвекции Марангони на межфазной границе в присутствии градиента поверхностного натяжения. Влияние сдвиговой вязкости обычно проявляется не столь заметно (по сравнению с полной стагнацией поверхности) и оно менее очевидно. Иными словами, следствия влияния сдвиговой вязкости проще по ошибке принять за следствия иных свойств системы. Известны случаи, когда исследователи ошибочно принимали эффекты, связанные со сдвиговой реологией слоя ПАВ за неньютоновские свойства воды [93; 94].

Нетривиально, например, ведёт себя поле скорости жидкости вокруг вращающегося диска, касающегося межфазной поверхности. Скорость жидкости на поверхности спадает по степенному закону по мере удаления от оси вращения диска. Но оказывается, что величина показателя степени зависит от состояния межфазной поверхности. Если межфазная поверхность достаточно чистая и за перенос импульса ответственна главным образом объёмная вязкость то показатель степени $n = -2$. Если же на поверхности присутствует слой ПАВ, то перенос импульса осуществляется уже двумя механизмами посредством объёмной или поверхностной сдвиговой вязкости. В случае, когда второй механизм превалирует, показатель степени оказывается вдвое меньше $n = -1$ [95]. Для оценки вклада сдвиговой вязкости слоя ПАВ в динамику окружающей жидкости удобно использовать безразмерный параметр под названием число Буссинеска — $Bq = l_{SD}/L = \eta_s/L\eta$, в свою очередь равного отношению двух размеров: длины Саффмана-Дельбрюка [96] $l_{SD} = \eta_s/\eta$ к характерному размеру задачи L . На характерных масштабах порядка l_{SD} и меньших, когда $Bq \geq 1$, вклад поверхностных эффектов оказывается существенным, На больших масштабах им можно пренебречь по сравнению с эффектом объёмной вязкости. Для растворимых ПАВ эта граница оказывается на масштабе 10^{-3} см, тогда как для нерастворимых ПАВ диапазон масштабов очень широк: 10^{-2} - 10^1 см в зависимости от выбранного ПАВ. Из приведённых оценок видно, что потенциально слои ПАВ могут существенно повлиять на динамику жидких систем посредством поверхностной сдвиговой вязкости на достаточно больших масштабах. Известны примеры, когда исследователи сообщали о том, что наблюдали

подавление вторичных конвективных течений в жидкости посредством именно этого механизма [89].

Поверхностная сдвиговая и объёмная динамическая вязкости, как видно из предыдущего абзаца, имеют различную размерность. Это связано с разной размерностью объёма единичного элемента жидкого континуума. В случае трёхмерного континуума объём элемента имеет размерность см^3 , а в двумерном случае размерность объёма см^2 . Соответственно трёхмерная плотность это $[\rho] = \text{г}/\text{см}^3$, а двумерная это $[\Gamma] = \text{г}/\text{см}^2$. Если поделить обе вязкости на соответствующие плотности, то получится две кинематические вязкости одной и той же размерности $[\nu] = \text{см}^2/\text{с}$, что свидетельствует об одном и том же механизме передачи импульса в сдвиговом потоке.

1.6 Обоснование выбора задач диссертационного исследования

В каждой конкретной гидродинамической задаче с участием слоя какого-то определённого сурфактанта далеко не все из выше описанных физико-химических эффектов проявят себя и окажут на состояние и эволюцию гидродинамической системы сопоставимое влияние. Для исследований в рамках представляемой работы были выбраны несколько задач, в каждой из которых проявлял бы себя тот или иной физико-химический эффект, присущий слою ПАВ. В качестве ПАВ выбирались вещества обладающие ограниченным набором таких эффектов, чтобы максимально упростить анализ результатов эксперимента. Так были выбраны нерастворимые ПАВ, обладающие простым хотя и нелинейным видом уравнения состояния и упрощёнными реологическими характеристиками. Отсутствие массообмена ПАВ между поверхностью и объёмом позволяет использовать закон сохранения количества вещества на поверхности в расчётах, а для моделирования уравнения состояния было достаточно трёх величин. Отсутствие сдвиговой упругости у слоёв выбранных ПАВ позволяет рассматривать их динамику в рамках модели Буссинеска-Скривена как двумерной ньютоновской жидкости. При этом, выбранные вещества являются типичными представителями ПАВ, т.е. не относятся к какому-то экзотическому виду, выбранному только из за соображений удобства исследований.

Кроме выбора ПАВ с упрощённым набором физико-химических параметров, экспериментальную задачу можно упростить путём выбора определённой геометрии. Во второй главе выбрана геометрия Хеле-Шоу, что позволяет навязать одномерный характер движения ПАВ на межфазной поверхности. Как будет показано далее, в рассмотренной задаче ведущую роль играют поверхностная диффузия и фазовые превращения в слое ПАВ, вызванные сжатием монослоя.

Третья глава является усложнением исследований, начатых во второй главе. Здесь выбрана осесимметричная постановка, при этом ПАВ может двигаться по межфазной поверхности в двух измерениях, а жидкость в трёх измерениях. При этом источник течения является осесимметричным, что навязывает первоначальную симметрию течения, которая затем может быть нарушена по каким-либо причинам. В работе исследуется неустойчивость, приводящая к формированию периодической вихревой структуры в слое ПАВ. Предложенный механизм развития этой неустойчивости подразумевает ключевую роль поверхностной сдвиговой вязкости в её развитии.

В приложении описана усовершенствованная экспериментальная методика, позволяющая существенно упростить применение метода капиллярных волн для исследования физико-химических характеристик слоя ПАВ. Поскольку наличие капиллярной волны сопровождается периодическим растяжением и сжатием межфазной поверхности, то этот метод оказался весьма чувствителен к дилатационным реологическим параметрам, а также к поверхностной диффузии в слое ПАВ. Возбуждение цилиндрической капиллярной волны сопровождается осесимметричным характером движения жидкости так что можно сказать, что во всех рассматриваемых в работе задачах течение воздействует на слой ПАВ осесимметричным образом либо является однонаправленным как в случае второй главы. Нужно отдельно подчеркнуть, что в отсутствии слоя ПАВ на межфазной поверхности возникающие во всех рассматриваемых задачах течения сохраняют исходную симметрию.

Глава 2. Экспериментальное исследование взаимодействия течения со слоем ПАВ: геометрия Хеле-Шоу

2.1 Постановка задачи

Эта глава посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия течения жидкости со слоем ПАВ в условиях пониженной размерности, когда движение жидкости в объёме возможно лишь в двух измерениях, а на поверхности в одном. Для этого предлагается использовать геометрию Хеле-Шоу. Такое упрощение на первом этапе исследования позволяет сосредоточиться на эффектах, связанных только с растяжением и сжатием слоя ПАВ, исключив из рассмотрения возможность циркуляции ПАВ на межфазной поверхности. Ещё одно важное упрощение состоит в использовании в исследовании только нерастворимого ПАВ, что накладывает на систему сильное ограничение с точки зрения массообмена ПАВ между объёмом и поверхностью. В этом случае в любой момент времени выполняется закон сохранения полного количества ПАВ на межфазной поверхности. При этом возможен перенос молекул ПАВ по поверхности только вдоль одного направления.

Также в любой момент времени должно выполняться условие баланса касательных напряжений на межфазной поверхности. Потенциальных источников таких напряжений в рассматриваемой задаче два — это капиллярные эффекты и вязкое воздействие со стороны объёмного течения жидкости. Для проведения запланированных исследований необходимо разработать методику создания на межфазной поверхности хорошо контролируемых распределений касательных напряжений какой-либо природы и регистрации отклика изучаемой системы как на поверхности, так и в объёме жидкости. С точки зрения постановки эксперимента для контролируемых манипуляций лучше всего подходит термокапиллярный механизм, поскольку распределение температуры на границе воздух-жидкость в реальном времени очень удобно контролировать с помощью тепловизора. Распределение же любых других величин, ответственных за возникновение касательных напряжений на межфазной поверхности, таких как распределение электрического заряда, поверхностно-активной при-

меси или вязких напряжений, задавать и контролировать в реальном времени гораздо сложнее.

В первой главе уже говорилось, что напрямую зарегистрировать перенос молекул ПАВ вдоль поверхности крайне сложно из-за серьёзных ограничений существующих экспериментальных методик. Поэтому исследовать отклик системы на внешнее воздействие предлагается через изучение двумерной структуры течения в объёме жидкости и измерение скорости жидкости как в объёме, так и на поверхности. Также планируется контролировать распределения температуры на поверхности жидкости с помощью тепловизора. Поскольку перенос ПАВ по поверхности жидкости происходит в результате развития поверхностных течений, то, анализируя величину скорости этих течений, а также её временную эволюцию, можно пытаться делать выводы о распределении ПАВ в данный момент времени. Наличие закона сохранения полного количества поверхностно-активной примеси на поверхности должно существенно упростить такой анализ.

2.2 Экспериментальная установка

2.2.1 Экспериментальная кювета

Эксперименты проводились в вертикальной ячейке Хеле-Шоу, образованной двумя стеклянными пластинами, разделенными стеклянной прокладкой толщиной 0.25 см (рис. 2.1).

Длина L полости составляла 1.6 см, а глубина B составляла 0.8 либо 0.3 см. Ячейка с глубиной 0.3 см использовалась при измерении скорости жидкости на свободной поверхности. В этом случае малая глубина позволяла поместить в поле зрения микроскопа всё поперечное сечение ячейки от дна до свободной поверхности. Детали, образующие ячейку, были тщательно промыты и ополоснуты водой высокой степени очистки и плотно прижаты друг к другу без использования клея. Такой способ сборки был выбран, чтобы свести к минимуму потенциальные источники загрязнения. Ячейка была заполнена водой высокой

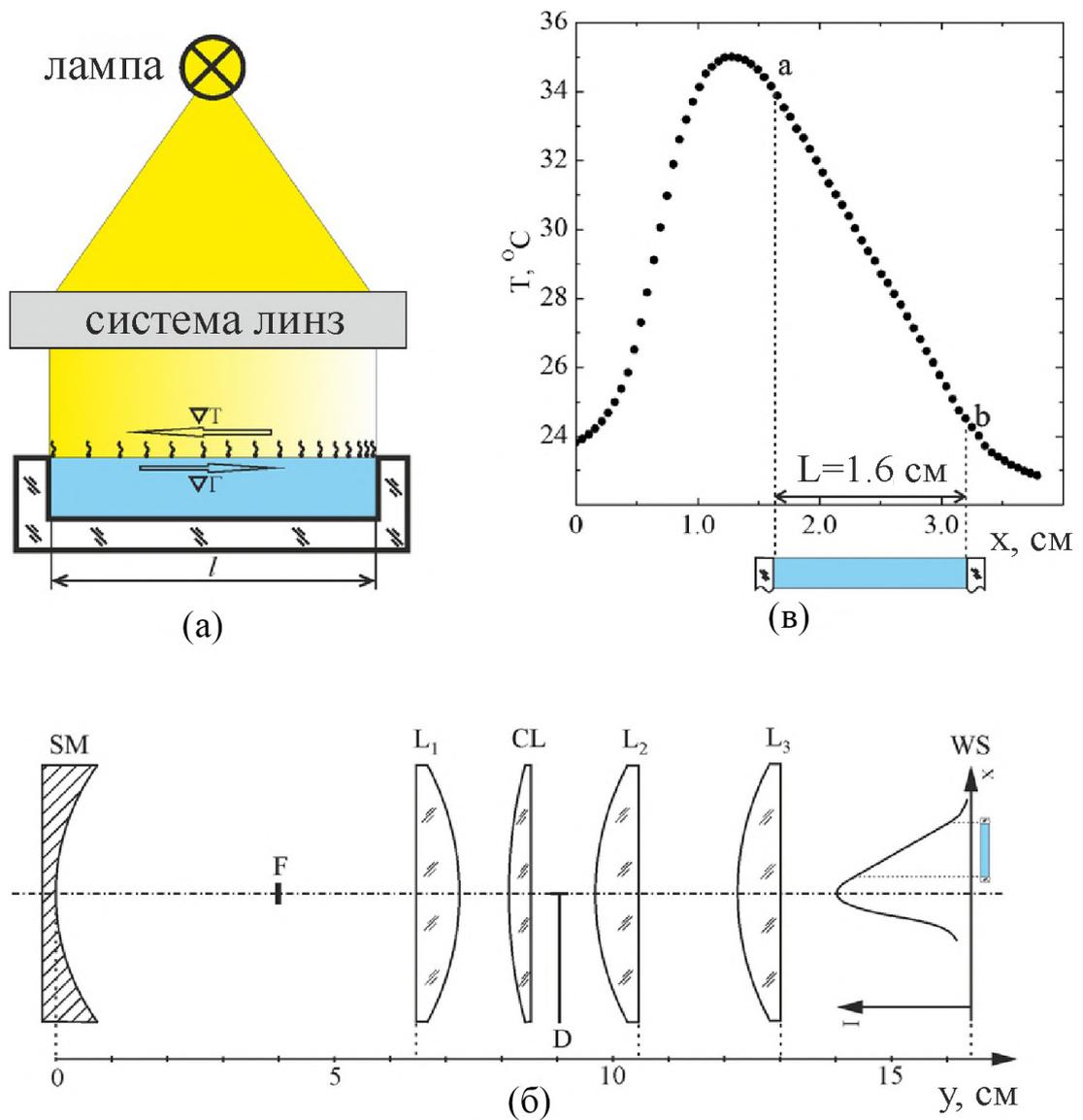


Рисунок 2.1 — (а) Общая схема эксперимента. Распределение температуры вдоль границы раздела происходит из-за поглощения неоднородного светового потока, который создается с помощью лампы и оптической системы. Частичное загрязнение поверхности раздела происходит из-за нерастворимого ПАВ. (б) Подробная схема оптической системы: SM — сферическое зеркало ($f = 2$ см), F — нить накала лампы, L_1, L_2, L_3 — три идентичные сферические линзы ($f=8$ см), CL — цилиндрическая линза ($f=9$ см), D — полуплоскостная диафрагма, WS — плоскость поверхности воды. Распределение интенсивности света, падающего на поверхность, показано схематически. (в) — Распределение температуры, создаваемое на неподвижной поверхности за счет поглощения неоднородного светового потока, формируемого оптической схемой. Участок $a - b$ с линейным температурным профилем был спроецирован на поверхность воды, чтобы создать постоянный температурный градиент на поверхности жидкости.

степени очистки с переливом. Затем избыток жидкости вместе с остаточными примесями удалялся до уровня верхних краев боковых стенок так, чтобы свободная поверхность была плоской.

На свободной поверхности воды создавалось линейное распределение температуры за счет поглощения неравномерного светового потока, направленного нормально к поверхности жидкости со стороны газовой фазы. Такой способ нагрева свободной поверхности имеет ряд преимуществ перед традиционно используемым методом фиксирования температуры на боковых гранях при помощи термостатов. В последнем случае температурный профиль вдоль свободной поверхности оказывается сильно нелинейным. Почти весь перепад температуры оказывается сосредоточен в узких областях, прилегающих к горячим и холодным стенкам, в то время как на основной части границы раздела наблюдается слабый перепад температуры. В этом случае оценка параметров подобия по экспериментальным данным осложняется неоднозначным выбором характерного градиента температуры в задаче. Это затрудняет интерпретацию результатов эксперимента и его сравнение с теоретическими исследованиями, где предполагается, что градиент температуры постоянен по всей поверхности жидкости. Используемый в работе метод нагрева позволяет добиться линейности температурного профиля вдоль всей поверхности жидкости, что соответствует постановке задачи в теоретических работах. Кроме того, такой способ позволяет получить безынерционный источник тепла. Изменения теплового потока и, следовательно, температуры поверхности происходят в характерное время порядка долей секунды.

2.2.2 Методика создания температурного градиента

В качестве источника света использовалась галогеновая лампа с нитью накала, свёрнутой в форме прямоугольника размером 0.3×0.4 см. Максимумы в спектре излучения лампы и в спектре поглощения воды совпадают в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне, поэтому основное выделение тепла за счет поглощенного падающего излучения происходит в узкой приповерхностной области. Оптическая система, состоящая из сферического зеркала, трех сфери-

ческих и одной цилиндрической линзы (см. рис. 2.1в), формировала сильно вытянутое изображение нити накала в плоскости поверхности воды. На рис. 2.1в показано распределение температуры, создаваемое на неподвижной поверхности за счет поглощения неоднородного светового потока, формируемого оптической схемой. В случае, приведённом на рисунке, поверхность была покрыта слоем поверхностно-активного вещества с концентрацией близкой к концентрации насыщенного монослоя, что исключало её подвижность под действием термокапиллярного эффекта. Часть светового потока, расположенная между точками а и б длиной около 2 см, обеспечивает линейное распределение температуры. Для организации постоянного градиента температуры вдоль поверхности воды в экспериментальной ячейке проецировалась только часть светового потока а — б на поверхность (см. схематический рисунок ячейки на 2.1в). Остальная часть светового потока проходит мимо ячейки и не используется в экспериментах. Предварительные эксперименты показали наличие небольших отклонений от линейного распределения температуры вблизи боковых стенок, которые обусловлены различием теплопроводностей жидкости и материала стенки и поворотом потока жидкости в углах ячейки. Близкие теплопроводности воды и стекла и небольшая толщина боковых стенок делают вклад первого механизма минимальным. Это также подтверждается тем фактом, что искажения в температурном профиле резко уменьшаются с уменьшением скорости потока в ячейке. Наибольшие отклонения наблюдались на поверхности чистой воды, когда на всей границе раздела развивалась интенсивная термокапиллярная конвекция. Однако, даже в этом случае область с нелинейным распределением температуры занимала не более 5 — 7 % всей длины поверхности жидкости, что позволяет считать вклад этих участков профиля незначительным. Лампа питалась от регулируемого источника постоянного тока, что позволяло изменять интенсивность испускаемого светового потока в широком диапазоне, меняя тем самым наклон температурного профиля в области а — б, проецируемой на поверхность воды. Максимальный перепад температуры, достигнутый на обездвиженной поверхности воды при максимальной мощности лампы, составил 12 К.

2.2.3 Измерение температуры поверхности жидкости

Для измерения температуры на свободной поверхности использовалась видеокамера FLIR SC5000 с матрицей, чувствительной в инфракрасном диапазоне (2.5—5.0 мкм, разрешение матрицы 320×256 пикселей, чувствительность 20 мК). Пространственное разрешение изображения составило 0.02 см на пиксель. Поскольку коэффициент поглощения Ламберта воды в диапазоне чувствительности матрицы камеры составляет порядка 10^3 см^{-1} [97; 98], камера измеряет температуру в узком приповерхностном слое толщиной порядка 10 мкм. Видеопоток с камеры был обработан с использованием стандартного программного обеспечения Altair (FLIR), которое позволяет получать временные и пространственные распределения как дифференциальных, так и интегральных температурных характеристик. В частности, полный перепад температур ΔT , измеренный камерой между левым и правым краями свободной поверхности, использовался для расчета полного перепада поверхностного натяжения, вызванного термокапиллярным механизмом $\Delta\sigma_T = \sigma_T\Delta T$, где $\sigma_T = \partial\sigma/\partial T = 0.16 \text{ мН/м}\cdot\text{К}$ - температурный коэффициент поверхностного натяжения воды.

2.2.4 Измерение скорости жидкости в объёме и на поверхности

Для визуализации структуры конвективного потока в ячейке в жидкость было добавлено небольшое количество светорассеивающих частиц, а именно полых стеклянных сфер (Dantec) покрытых серебром со средним диаметром 15 мкм. Широкое распределение плотности частиц позволило отделить частицы с нейтральной плавучестью. Чтобы предотвратить попадание в воду неконтролируемых примесей, перед использованием отобранные частицы прошли многоступенчатую процедуру очистки, включающую последовательную промывку в ацетоне, изопропанолу и воде высокой степени очистки. Средняя продольная плоскость ячейки подсвечивалась тонким лазерным ножом толщиной 0.02 см. Изображение записывалось видеокамерой Jai CM 080 GE с пространственно-временным разрешением (1032×778 пикселей, 30 *f.p.s.*) и передавалось на ПК

для дальнейшей обработки. Для визуализации структуры течения изображения треков суммировались с помощью программного обеспечения DigiFlow. Для измерения скорости жидкости на свободной поверхности и в объёме в качестве объектива для видеокамеры использовался стереомикроскоп Discovery.V12 (Zeiss AG, Германия). В этом случае лазерный нож не применялся, а для освещения частиц использовался свет, направленный вдоль оптической оси объектива микроскопа. Небольшая глубина резкости, 0.02 см при выбранном увеличении, позволяла фиксировать только те частицы, которые находились в центральной продольной плоскости ячейки. Для получения профилей скорости применялся трековый метод (PTV). Применение метода PIV, давно ставшего стандартным во многих гидродинамических задачах, сильно ограничено именно в задачах многофазной гидродинамики. Связано это, прежде всего, со сложностью применения этого метода вблизи межфазной поверхности.

При измерениях поверхностной скорости учитывались изображения только тех частиц, которые находились в непосредственном контакте с поверхностью. Из-за наличия вертикального градиента скорости вблизи границы раздела в эксперименте можно измерить только среднее значение скорости для конечного размера частиц, а не поверхностную скорость. Если градиент скорости в объёме направлен к поверхности, то определяемая таким образом поверхностная скорость оказывается заниженной и наоборот. Чтобы свести к минимуму эту ошибку, измерения скорости производились только для самых маленьких частиц размером 5 мкм или менее. Относительная погрешность измерения поверхностной скорости может быть оценена как $\delta V \sim (|\nabla V| d)/V_p$, где $|\nabla V|$ - вертикальный градиент скорости вблизи границы раздела, d - размер частиц, а V_p - измеренная скорость частиц. В ситуации, рассмотренной в данной главе ($|\nabla V| \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $V_p \sim 10^{-2} \text{ cm/s}$), относительная погрешность измерения поверхностной скорости не превышает 1%. Чтобы избежать влияния движения окружающего воздуха на скорость жидкости на поверхности, ячейка накрывалась прозрачным стеклянным колпаком в форме параллелепипеда.

2.2.5 Методика подготовки свободной поверхности и нанесения слоя ПАВ

В качестве поверхностно-активного вещества использовалась олеиновая кислота (Мерк). Она нерастворима в воде и имеет относительно простую форму уравнения состояния или изотермы поверхностного давления в терминах физикохимии, т. е. зависимость поверхностного давления π от относительной поверхностной концентрации Γ/Γ_e при фиксированной температуре, где $\Gamma_e = 7.2 \times 10^{-10}$ моль/см⁻² — поверхностная концентрация, соответствующая насыщенному монослою [99]. На рис. 2.2 представлена изотерма поверхностного давления олеиновой кислоты в интересующем диапазоне концентраций, которая представлена как данными, измеренными автором методом пластины Вильгельма в лотке Ленгмюра (модель Minimicro фирмы KSV Ltd., Финляндия), так и данными, найденными в литературе [99]. Зависимость состоит из двух линейных участков, которые соответствуют различным фазовым состояниям в слое [53; 100]. Начальная часть зависимости, относящаяся к диапазону концентраций $\Gamma/\Gamma_e < \Gamma^*/\Gamma_e = 0.38$ и характеризующаяся высокой сжимаемостью $d\pi/d(\Gamma/\Gamma_e)$, описывает слой в газовом фазовом состоянии. При более высокой концентрации $\Gamma/\Gamma_e > \Gamma^*/\Gamma_e = 0.38$ молекулы олеиновой кислоты образуют слой с жидко-расширенным фазовым состоянием, обладающим значительно меньшей сжимаемостью. Здесь концентрация Γ^*/Γ_e это нормированная концентрация фазового перехода. Выше упоминалось, что максимальная разность температур, создаваемая лампой и оптической системой на неподвижной поверхности жидкости, составляет 12 К, что соответствует максимальной разности поверхностного натяжения, обусловленной термокапиллярным механизмом, достижимой в экспериментах $\Delta\sigma_T \approx 2$ мН/м. Этого достаточно для манипулирования слоями олеиновой кислоты с поверхностной концентрацией $\Gamma/\Gamma_e < 0.42$, т. е. во всем газообразном состоянии и в начале жидко-расширенного состояния.

Олеиновую кислоту предварительно растворяли в н-гексане в объемном соотношении 1:70000. Небольшое количество (несколько микролитров) раствора с помощью микропипетки наносилось на предварительно очищенную поверхность воды. После полного испарения н-гексана на границе раздела оставался слой молекул олеиновой кислоты с заданной поверхностной концентраци-

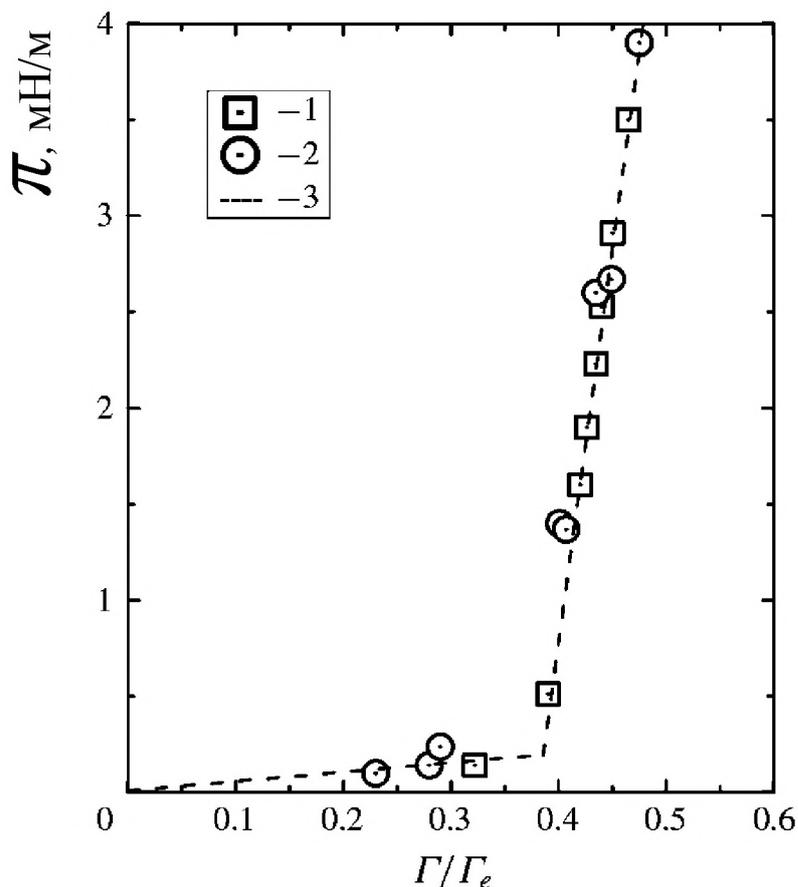


Рисунок 2.2 — Поверхностное давление π для слоя олеиновой кислоты как функция относительной поверхностной концентрации Γ/Γ_e (Γ_e обозначает концентрацию насыщенного монослоя), измеренную при 20°C . Символы обозначают: 1 - экспериментальные данные, полученные в этом исследовании, 2 - данные, взятые из справочника [99]. Пунктирная линия представляет кусочно-линейную аппроксимацию уравнения состояния.

ей. Точное значение концентрации раствора определяли непосредственно перед экспериментом в лотке Ленгмюра. Для этого на очищенную поверхность водной субфазы наносили определенное количество раствора и после испарения гексана поверхностную фазу сжимали барьерами. Поверхностное давление измеряли с помощью пластинки Вильгельми. Если измеренная изотерма была смещена относительно расчетной концентрации, начальная концентрация корректировалась. Чистоту используемого растворителя проверяли отдельно, для чего чистый н-гексан наносили на очищенную поверхность воды, заполняющей лоток Ленгмюра. После полного испарения н-гексана поверхность сжимали барьерной системой, а поверхностное натяжение измеряли с помощью пластинки Вильгельми. Измерения не показали изменения поверхностного натяжения

в конце цикла сжатия, что указывает на отсутствие поверхностно-активных примесей в н-гексане. Эксперименты проводились при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Следует отметить, что с увеличением приложенного температурного градиента средняя температура поверхности незначительно повышалась во время испытаний и могла превышать температуру в объеме жидкости в среднем на 3—5 К.

2.3 Результаты

2.3.1 Обзор структур течений для поверхности вода – воздух с разной концентрацией ПАВ

Наблюдения показали, что структура конвективных течений существенно зависит как от приложенной разности температур ΔT , так и от начальной поверхностной концентрации ПАВ Γ_0 . В случае чистой поверхности воды, т. е. при $\Gamma_0 \rightarrow 0$, на всей границе раздела развивается интенсивная термокапиллярная конвекция (см. рис. 2.3).

Вертикальный профиль скорости в слое жидкости, представленный на рис. 2.3а, типичен для рассматриваемой ситуации и многократно наблюдался в предыдущих исследованиях [7; 9; 10; 101; 102]. Один из максимумов расположен на поверхности, где скорость составляет порядка 1 см/с. Это согласуется со значениями, измеренными в более ранних исследованиях [101] при сопоставимом числе Марангони, которое составляет $Ma = \sigma_T \Delta T B^2 / \eta \chi L \cong 0.65 \cdot 10^4$ в ситуации, представленной на рис. 2.3а (здесь η и χ - вязкость и температуропроводность воды соответственно). Стоит отметить, что центр вихря расположен ближе к холодному краю в отличие от ряда других исследований, где он располагался ближе к горячему краю [103—107]. Расхождения связаны с различными температурными граничными условиями на свободной границе. В большинстве перечисленных исследований температура устанавливалась на боковых стенках, ограничивающих поверхность жидкости. В этом случае основное изменение температуры сосредоточено в пограничных слоях, прилегающих к горячей

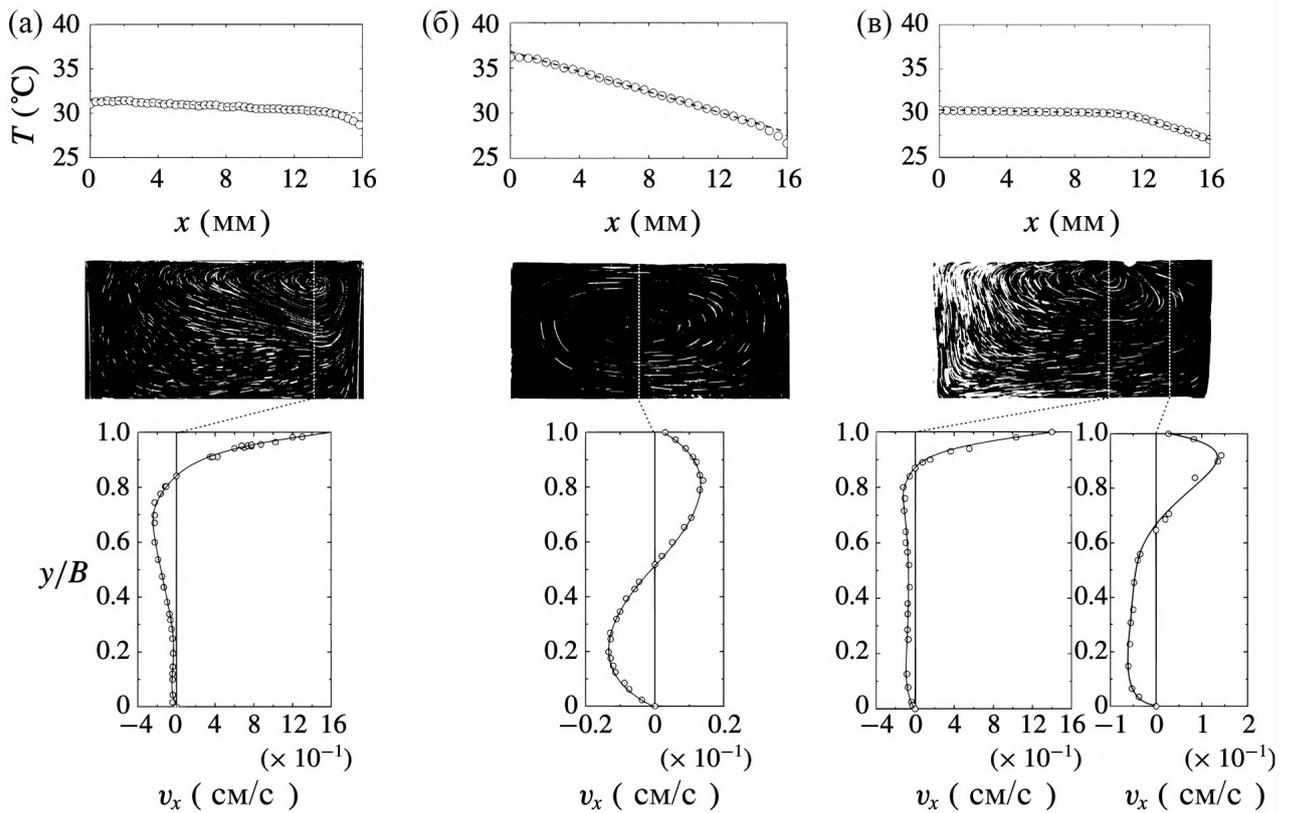


Рисунок 2.3 — Температурный профиль вдоль границы раздела (верхний ряд), структура потока (второй ряд), вертикальный профиль горизонтальной скорости жидкости (третий ряд) для трех случаев: а - поверхность воды, свободная от молекул ПАВ, т.е. $\Gamma_0 = 0$, б - сильно загрязненная поверхность воды ($\Gamma_0 = 0,6$), когда застойная зона распространяется на всю границу раздела, в - двухзонная структура течения, $\Gamma_0 = 0.1$.

и холодной стенкам, в то время как градиент температуры в центральной части границы раздела довольно мал. В этих условиях центр конвективного вихря формируется вблизи горячей кромки, где находится максимум поверхностной скорости. В данном исследовании постоянная термокапиллярная сила, действующая вдоль границы раздела, приводит к тому, что жидкий элемент движется с постоянным ускорением, приобретая максимальную скорость ближе к холодной кромке, что определяет расположение центра вихря там. Распределение температуры на поверхности чистой воды (см. рис. 2.3а, верхний ряд) является линейным с небольшими отклонениями вблизи стенок, связанными с изменением направления потока в углах ячеек. Наклон температурного профиля невелик из-за существенного вклада механизма конвективного теплообмена.

Когда поверхность воды сильно загрязнена (см. рис. 2.3б), термокапиллярный механизм на всей поверхности уравнивается встречным капиллярным

механизмом концентрационной природы, что приводит к образованию застойной зоны. Однако баланс касательных напряжений на границе раздела не означает полной неподвижности поверхности. Слабое остаточное термокапиллярное течение со скоростью порядка 10^{-4} — 10^{-2} см/с всегда присутствует на границе раздела (см. профиль скорости на рис. 2.3б). Его наличие связано с непрерывным размыванием неоднородного распределения ПАВ механизмом поверхностной диффузии. Остаточное термокапиллярное течение переносит молекулы ПАВ вдоль направления градиента концентрации, компенсируя тем самым диффузионное размытие. Измерение скорости этого остаточного течения открывает возможность для измерения коэффициента поверхностной диффузии, что детально демонстрируется в параграфе 2.3.4 этой главы. Параллельно в объеме развивается конвективное течение термогравитационной природы, чье направление под межфазной поверхностью совпадает с направлением капиллярного течения на поверхности (см. рис. 2.3б). На границе раздела наблюдается линейное распределение температуры. Здесь необходимо обратить внимание, что при одинаковой интенсивности излучения наклон температурного профиля значительно больше по сравнению с наклоном, наблюдаемым на чистой поверхности. Это вызвано тем, что, в отсутствие интенсивного течения на поверхности, теплоперенос, в основном, осуществляется более слабым кондуктивным механизмом.

Наиболее интересная структура течения наблюдается, когда поверхностная концентрация ПАВ достаточно мала для того, чтобы концентрационно-капиллярный механизм мог бы полностью уравновесить термокапиллярные касательные напряжения по всей поверхности раздела. В результате вблизи горячей кромки появляется зона, свободная от ПАВ, где развивается интенсивная термокапиллярная конвекция (рис. 2.3в). Весь ПАВ оказывается полностью сконцентрированным вблизи холодной кромки, образуя застойную зону, внутри которой оба поверхностных механизма уравновешивают друг друга, что приводит к установлению чрезвычайно медленного движения на границе раздела, как в случае, представленном на рис. 2.3б. Вертикальные профили скорости, измеренные в сечениях, проходящих через свободную и застойную зоны, аналогичны профилям, представленным на рисунках 2.3а и 2.3б, соответственно. Резкое изменение поверхностной скорости на два—три порядка при прохождении через застойную точку приводит к появлению перегиба на температурном профиле измеренном вдоль межфазной границы. Распределение температуры

остаётся линейным в пределах каждой зоны, но с существенно различающимися наклонами (рис. 2.3в, верхний ряд). Характерная разница температур составляет десятые доли градуса вдоль чистой зоны, в то время как в застойной зоне она равна нескольким градусам. Разница в наклонах температурного профиля обусловлена различными механизмами теплопередачи: конвективным на чистой поверхности и, преимущественно, теплопроводным в области застойной зоны. Перегиб температурного профиля совпадает с положением застойной точки. Таким образом, распределение температуры на свободной поверхности позволяет визуализировать границу между двумя зонами и измерять положение застойной точки. Далее эта возможность будет использована в параграфе 2.3.3 для определения положения застойной точки, обозначающей границу застойной зоны.

2.3.2 Формирование двухзонного режима течения

Увеличение градиента температуры, приложенного вдоль межфазной поверхности, содержащей фиксированное количество ПАВ, приводит к увеличению разности его концентраций между краями поверхности. Когда поверхностная концентрация ПАВ на горячей кромке границы раздела достигает нуля, в этой области возникает участок свободный от ПАВ поверхности. Критическая разность температур ΔT^* , соответствующая появлению чистой поверхности, зависит от начальной поверхностной концентрации Γ_0 олеиновой кислоты. Для измерения ΔT^* применялась следующая экспериментальная методика. При определенной начальной концентрации ПАВ интенсивность излучения лампы плавно увеличивалась со временем от нуля до максимума, что приводило к постепенному увеличению перепада температур вдоль поверхности. Характерное время такой процедуры составляло около 30 секунд. Затем при помощи программного обеспечения строилась эволюционная зависимость перепадов температуры на двух коротких участках поверхности длиной около 2 мм, расположенных вблизи горячей кромки и в центре границы раздела. Пример такой зависимости представлен на рисунке 2.4.

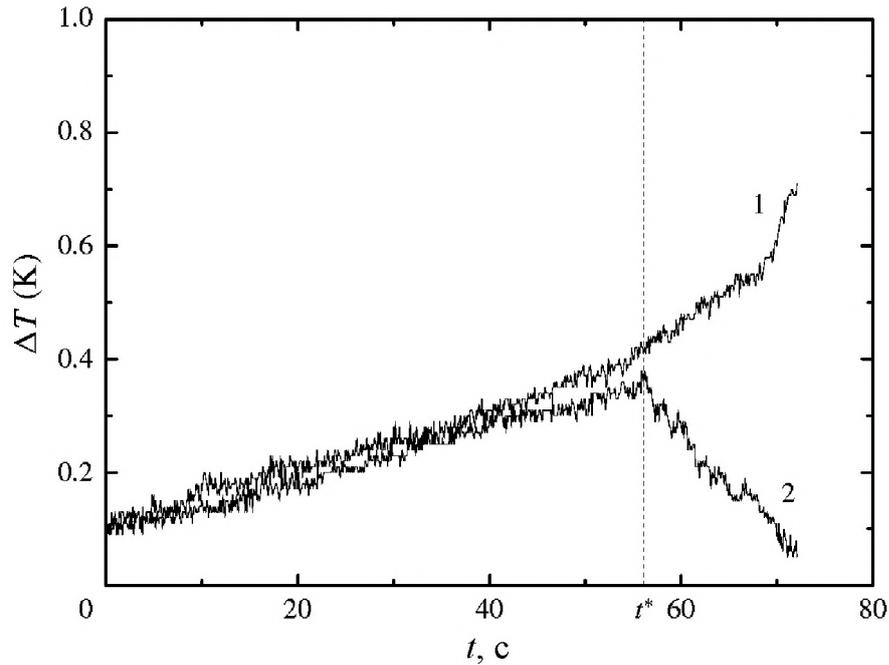


Рисунок 2.4 — Временная зависимость локальной разности температур, измеренной на двух участках поверхности, расположенных вблизи горячей кромки (1) и в центре границы раздела (2). Температурный градиент, приложенный к межфазной границе, постепенно увеличивается с течением времени. t^* - это время, когда появляется зона чистая от ПАВ.

Видно, что в начале, когда полный перепад температуры невелик, локальные перепады одинаковы, что указывает на постоянный градиент температуры по всей поверхности, как показано на рисунке 2.3b (верхний ряд). Далее, по мере увеличения приложенного температурного градиента, локальный перепад температур вблизи горячей кромки, начинает резко уменьшаться, в то время как в центре он продолжает расти, что означает образование чистой зоны и появление перегиба на температурном профиле, как показано на рисунке 2.3c (верхний ряд). Общая разность температур, измеренная в момент времени t^* , начиная с того момента, когда локальные разности температур начинают различаться, является искомой критической разностью температур ΔT^* .

Дальнейшие эксперименты показали, что ΔT^* существенно зависит от начальной концентрации ПАВ. Чем больше ПАВ было добавлено на поверхность в начале эксперимента, тем выше критический перепад температур, необходимый для появления чистого участка поверхности. На рисунке 2.5a показано значение критического приращения поверхностного натяжения $\Delta\sigma_T^* = \sigma_T \Delta T^*$,

обусловленного термокапиллярным механизмом, в зависимости от начальной концентрации поверхностно—активного вещества Γ_0/Γ_e .

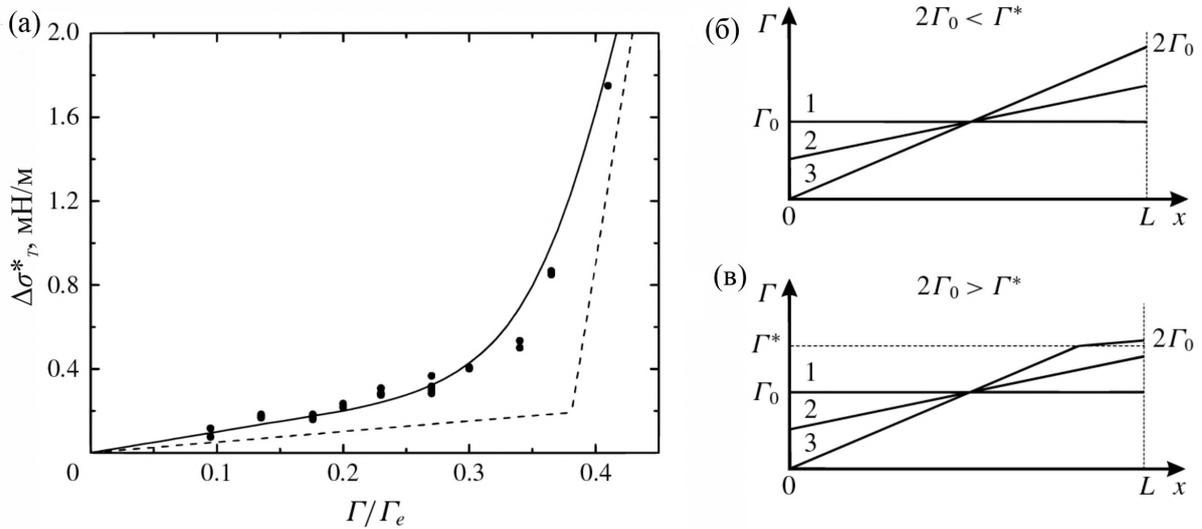


Рисунок 2.5 — (а) Зависимость $\Delta\sigma_T^*$ от начальной концентрации олеиновой кислоты Γ_0/Γ_e . Изотерма поверхностного давления для олеиновой кислоты $\pi = f(\Gamma_0/\Gamma_e)$ (пунктирная линия) представлена для сравнения. Кривая, рассчитанная по (2.4), показана сплошной линией. Схематическое представление распределения поверхностно-активного вещества вдоль границы раздела по мере увеличения градиента температуры вдоль границы раздела для случаев, когда слой остается в газообразном фазовом состоянии (б) и когда часть поверхностно-активного вещества, расположенная вблизи холодного края, находится в жидко-расширенном фазовом состоянии (в). Кривые в (б) и (в) соответствуют случаям: 1 - начальное распределение поверхностно-активного вещества в отсутствие нагрева, 2 - температурный градиент достаточно мал, чтобы обеспечить появление чистой зоны, 3 - распределение поверхностно-активного вещества при появлении чистой зоны.

На том же графике для сравнения приведена изотерма олеиновой кислоты как и на рис. 2.2. Видно, что зависимости качественно похожи, но не совпадают. На первый взгляд этот факт кажется странным, поскольку обе зависимости отражают рост приложенного интегрального касательного напряжения, удерживающего слой, по мере увеличения концентрации ПАВ. Однако, на самом деле между ними есть существенные различия. Изотерму сжатия, приведённую на рис. 2.2, получают путем измерения поверхностного давления в слое ПАВ, имеющем однородную концентрацию. В лабораторных условиях эта зависимость

обычно получается в лотке Ленгмюра. Слой ПАВ сжимается подвижным барьером, и поверхностное давление измеряется с помощью пластинки Вильгельми. Поверхностное давление π приложено к линии трёхфазного контакта как подвижных барьеров и границ лотка, так и измерительной пластинки. Концентрация ПАВ при таком методе сжатия всегда постоянна по всей площади границы раздела, она быстро выравнивается при изменении положения подвижного барьера.

Существенно иная ситуация наблюдается в случае, когда слой ПАВ сжимается термокапиллярным механизмом, как это описано в данной главе. Наличие постоянного градиента температуры вдоль границы раздела вызывает появление термокапиллярных касательных напряжений, также постоянных вдоль межфазной поверхности. Это, в свою очередь, приводит к образованию на границе раздела постоянного градиента концентрации ПАВ и, следовательно, дополнительных касательных напряжений, концентрационно-капиллярных по своей природе. Для достижения баланса напряжений на поверхности приращение поверхностного натяжения из-за неравномерного нагрева $\Delta\sigma_T$ должно быть равно приращению, вызванному неравномерным распределением ПАВ $\Delta\sigma_\Gamma$.

Для случая $2\Gamma_0 < \Gamma^*$, как видно из схемы на рис. 2.5б, можно записать $\Delta\sigma_\Gamma = 2\sigma_g\Gamma_0$, где σ_g — концентрационный коэффициент поверхностного натяжения олеиновой кислоты в газообразном фазовом состоянии. Здесь нужно обратить внимание на тот факт, что эта величина в два раза больше, чем поверхностное давление, необходимое для баланса напряжений в случае слоя с постоянной концентрацией. Поэтому зависимость $\Delta\sigma_\Gamma^* = f(\Gamma_0/\Gamma_e)$ имеет наклон, в два раза превышающий наклон изотермы в диапазоне малых значений поверхностной концентрации. Другое различие между этими зависимостями связано с различными сценариями фазового перехода в слое ПАВ. В случае сжатия последнего барьером весь слой полностью переходит из газообразного состояния в жидко-расширенное при достижении критической концентрации $\Gamma^* = 0.38\Gamma_e$. Поэтому изотерма, полученная в барьерной системе, выглядит как кусочно-линейная функция, разные участки которой соответствуют разным фазовым состояниям, с резким переходом между ними.

Если начальная концентрация ПАВ такова, что выполняется неравенство $2\Gamma_0 > \Gamma^*$, то в тот момент, когда участок чистой от ПАВ поверхности возникает вблизи горячего края, часть слоя, расположенная вблизи холодно-

го края поверхности, уже оказывается в жидко-расширенном фазовом состоянии (см. рис. 2.5в). При этом оставшаяся часть слоя все еще находится в газообразном состоянии. Таким образом на границе раздела устанавливается необычная для физической химии ситуация, когда разные части слоя ПАВ одновременно находятся в разных фазовых состояниях, которые характеризуются различной сжимаемостью. Приращение поверхностного натяжения за счет концентрационно-капиллярного механизма состоит в этом случае из двух частей $\Delta\sigma_\Gamma = \Delta\sigma_\Gamma^g + \Delta\sigma_\Gamma^l = \sigma_g\Gamma^* + \sigma_l(\Gamma_m - \Gamma^*)$. Здесь $\Delta\sigma_\Gamma^g$ и $\Delta\sigma_\Gamma^l$ — приращения поверхностного натяжения концентрационной природы в газообразном и жидко-расширенном фазовых состояниях соответственно, σ_l — концентрационная зависимость поверхностного натяжения в жидко-расширенном фазовом состоянии, Γ_m — концентрация ПАВ на холодной боковой границе. По мере увеличения площади, занимаемой жидко-расширенным участком слоя, наклон зависимости $\Delta\sigma_T^*(\Gamma_0/\Gamma_e)$ постепенно увеличивается, приближаясь к наклону изотермы поверхностного давления (пунктирная линия), соответствующей жидко-расширенному фазовому состоянию. Однако следует отметить, что этот наклон никогда не будет достигнут, поскольку небольшая часть слоя вблизи горячей кромки границы раздела всегда будет находиться в газообразном состоянии.

Экспериментально полученная зависимость $\Delta\sigma_T^*(\Gamma_0/\Gamma_e)$ может быть описана аналитически на основе очевидных физических соображений и геометрических соотношений. Во-первых, изотерма поверхностного давления моделируется кусочно—заданной функцией

$$\pi = \begin{cases} \sigma_g\Gamma, & \text{if } \Gamma \leq \Gamma^*; \\ \sigma_g\Gamma^* + \sigma_l(\Gamma - \Gamma^*), & \text{if } \Gamma > \Gamma^*. \end{cases} \quad (2.1)$$

Во-вторых, необходимо учитывать тот факт, что градиент поверхностного натяжения, обусловленный концентрационно-капиллярным механизмом, должен быть одинаковым в газообразной и в жидко-расширенной частях слоя, чтобы соответствовать постоянному вдоль поверхности градиенту поверхностного натяжения термокапиллярной природы

$$\frac{\sigma_g\Gamma^*}{l} = \frac{\sigma_l(\Gamma - \Gamma^*)}{L - l}, \quad (2.2)$$

где l — размер поверхности, занимаемой газовой фазой. Также необходимо учитывать закон сохранения количества ПАВ на границе раздела

$$\Gamma_0 L = \int_0^L \Gamma dx = \Gamma^* \frac{l}{2} + (\Gamma^* + \Gamma_m) \frac{L-l}{2}. \quad (2.3)$$

Решая систему (2.1)–(2.3), можно получить следующее выражение для критического приращения поверхностного натяжения за счет термокапиллярного механизма:

$$\Delta\sigma_T^* = \begin{cases} 2\sigma_g\Gamma_0, & \text{if } 2\Gamma_0 \leq \Gamma^*; \\ \sigma_g\Gamma^* + \sigma_l(\Gamma_m - \Gamma^*) & \text{if } 2\Gamma_0 > \Gamma^*. \end{cases} \quad (2.4)$$

где

$$\Gamma_m = \Gamma_0 + \sqrt{\Gamma_0^2 - \left(1 - \frac{\sigma_g}{\sigma_l}\right) (2\Gamma_0 - \Gamma^*) \Gamma^*}.$$

Кривая, рассчитанная по формуле (2.4), показана на рисунке 2.5а сплошной линией. Видно, что результаты расчета хорошо описывают результаты экспериментов, что свидетельствует о правильном понимании физических процессов, происходящих на границе раздела.

Таким образом, две зависимости, показанные на рис. 2.5а, представляют собой изотермы поверхностного давления, измеренные для одного и того же ПАВ, но при различных условиях. Нижняя кривая получена при локальном воздействии (вдоль линии контакта с барьером) на слой с постоянной концентрацией ПАВ по всей границе раздела и глобальным фазовым переходом во всем слое. Такой тип изотермы обычно приводится в литературе по физической химии. Верхняя кривая получается при распределенном воздействии на слой ПАВ (термокапиллярное касательное напряжение действует в каждой точке границы раздела), что приводит к неравномерной концентрации ПАВ и делает возможным одновременное сосуществование различных участков слоя ПАВ в разных фазовых состояниях.

2.3.3 Измерение положения застойной точки

После появления чистой от ПАВ зоны положение застойной точки, разделяющей чистую и застойную зоны, будет существенно зависеть как от прикладываемой разности температур ΔT , так и от начальной поверхностной концентрации поверхностно—активного вещества Γ_0 . Увеличение разницы температур между краями поверхности приводит к смещению застойной точки в направлении холодной кромки. И наоборот, точка застоя смещается в сторону горячей кромки при увеличении начальной поверхностной концентрации. В пионерских работах [30; 31], которые первыми теоретически изучили эту проблему, был предложен безразмерный параметр — число упругости E , отражающее относительный вклад концентрационного и теплового механизмов в изменения поверхностного натяжения.

Чтобы сравнить результаты, полученные экспериментально, с теоретическими предсказаниями, можно построить график безразмерного положения точки застоя x_c/L в зависимости от числа упругости E , определённого так же, как в [31]:

$$E = \frac{\Delta\sigma_\Gamma}{\Delta\sigma_T} = \frac{2\sigma_\Gamma\Gamma_0}{\sigma_T\Delta T}$$

На рисунке 2.6 представлена эта зависимость для малой начальной поверхностной концентрации олеиновой кислоты $\Gamma_0/\Gamma_e = 0.1$. Видно, что в области больших значений числа упругости $0.5 < E < 1$ экспериментальные точки лежат на биссектрисе $x_c/L = 1 - E$ (пунктирная линия), образуя линейную зависимость. Однако, в области $E < 0.5$, что соответствует $x_c < 0.5$, зависимость становится нелинейной, размер свободной от ПАВ зоны начинает расти медленнее с уменьшением числа упругости, что указывает на ухудшение сжимаемости слоя ПАВ. Положение точки застоя $x_c = 0.5$ соответствует случаю, когда часть поверхности раздела, занимаемая ПАВ, уменьшилась в два раза по сравнению с исходной. При этих условиях концентрация ПАВ на холодной кромке достигает значения $\Gamma_m/\Gamma_e = 0.4 > 0.38$, т.е. появляется часть слоя, находящаяся в жидкорасширенном фазовом состоянии. Связанное с этим ухудшение сжимаемости слоя приводит к отклонению от линейной зависимости.

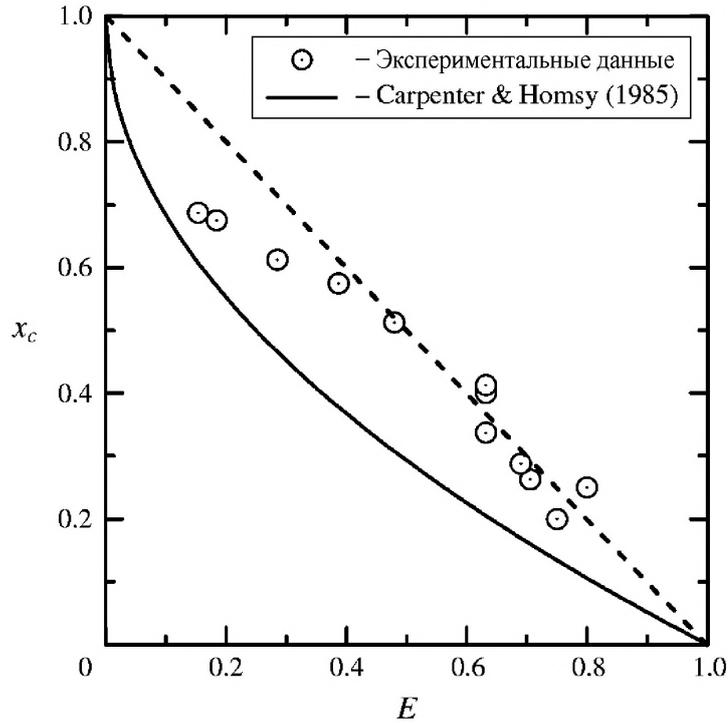


Рисунок 2.6 — Безразмерное положение застойной зоны x_c/L в зависимости от числа упругости E для начальной концентрации ПАВ $\Gamma_0/\Gamma_e = 0.1$. Открытые круги соответствуют экспериментам с олеиновой кислотой. Пунктирная линия - это биссектриса $x_c/L = 1 - E$. Сплошная линия представляет аналитический результат [31], полученный для случая линейного уравнения состояния слоя ПАВ.

Сплошная линия, показанная на рисунке 2.6, представляет результат теоретического исследования [31], которое описывается уравнением $x_c/L = 1 - E^{1/2}$. Прежде чем сравнить эти две зависимости, стоит принять во внимание, что теоретическая зависимость была получена в предположении линейного уравнения состояния ПАВ, которое соответствует газообразному состоянию слоя. Из рисунка видно, что теоретическая зависимость далека от правильного описания экспериментальных данных даже в области, где весь слой ПАВ оставался в газообразном состоянии при сжатии (первые семь экспериментальных точек в правой нижней четверти графика). Расхождения, на наш взгляд, связаны с неверной оценкой вклада конвективного и теплопроводного механизмов в процессы теплообмена. Используя приближение смазки, авторы пренебрегли слабой, по их мнению, конвективной теплопередачей, оставив теплопроводность в качестве единственного механизма теплопереноса. В результате градиент температуры на границе раздела остается постоянным даже после появления обла-

сти, свободной от ПАВ. Представленные выше экспериментальные результаты наглядно демонстрируют наличие перегиба в температурном профиле после появления свободной зоны, что обусловлено значительным вкладом термокапиллярной конвекции в теплоперенос. Таким образом, теоретическая модель нуждается в совершенствовании с учетом новых экспериментальных наблюдений и должна быть расширена для описания возможного фазового перехода в слое.

Выше было продемонстрировано, что экспериментальные результаты можно воспроизвести не прибегая к решению уравнений гидродинамики, исходя только из соображения равенства касательных напряжений на неподвижной межфазной границе для случая когда, $E = 1$. Аналогичным образом можно записать равенство касательных напряжений и для случая $E < 1$, но применительно не ко всей длине свободной поверхности L , а только к поверхности, занятой ПАВ $L - x_c$, поскольку для этого участка поверхности всегда выполняется условие $E = 1$. Если повторить все выкладки из параграфа 2.3.2, то можно получить следующее выражение, связывающее число упругости и координату застойной точки:

$$E = \begin{cases} 1 - \frac{x_c}{L} & \text{если } 2\Gamma_0 \leq \Gamma^*; \\ \frac{2\sigma_g\Gamma_0}{\sigma_g\Gamma^* + \sigma_l \left((\tilde{\Gamma}_0 - \Gamma^*) + \sqrt{(\tilde{\Gamma}_0 - \Gamma^*)^2 + 2\Gamma^* \frac{\sigma_g}{\sigma_l} (\Gamma_0 - \Gamma^*)} \right)} & \text{если } 2\Gamma_0 > \Gamma^*; \end{cases} \quad (2.5)$$

где $\tilde{\Gamma}_0 = \frac{\Gamma_0}{1 - \frac{x_c}{L}}$ – средняя поверхностная концентрация сурфактанта в застойной зоне.

На рисунке 2.7 приведены экспериментальные зависимости $x_c(E)$ для трёх значений начальной концентрации Γ_0 олеиновой кислоты. Сплошными линиями нанесены зависимости полученные по формуле (2.5). Хорошее совпадение экспериментальных и аналитических зависимостей (особенно для малых начальных концентраций) говорит о том, что динамика жидкости в объёме является в данной задаче вторичным фактором, не оказывающим существенного влияния на распределение ПАВ на поверхности. Главную роль здесь играют капиллярные эффекты на поверхности, баланс которых почти целиком обездвигивает эту поверхность.

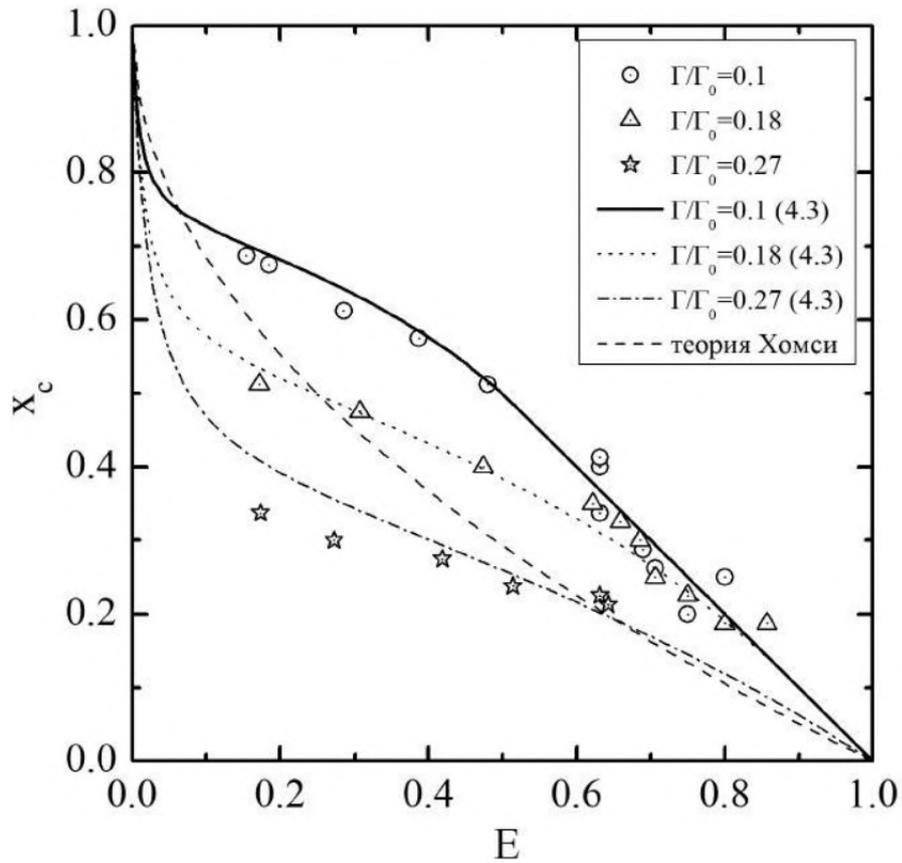


Рисунок 2.7 — Сравнение аналитических (сплошные линии) и экспериментальных (точки) результатов. Безразмерное положение застойной точки x_c в зависимости от числа упругости E для трех различных значений начальной концентрации поверхностно-активного вещества Γ_0/Γ_e : 1 – 0.1; 2 – 0.18; 3 – 0.26

2.3.4 Релаксация свободной поверхности при включении нагрева для случая $E > 1$

В случае $E > 1$, когда на поверхности не возникает участка полностью свободного от ПАВ полный перепад поверхностного натяжения концентрационно-капиллярной природы вдоль свободной поверхности всегда равен перепаду, порождённому термокапиллярным механизмом. Таким образом, оба механизма уравнивают друг друга на всей поверхности. Строго говоря, баланс концентрационно-капиллярных и термокапиллярных тангенциальных напряжений на границе раздела означает, что число упругости в каждой точке поверхности равно 1. Значение числа упругости, большее единицы, только подчеркивает, насколько система потенциально далека от ситуации, в которой возникает уча-

сток поверхности, свободный от ПАВ. Иными словами, какой запас молекул ПАВ ещё есть на поверхности, чтобы продолжать наращивать градиент концентрации.

Измерения скорости на поверхности показывают, что равновесие устанавливается не мгновенно, а является результатом динамического процесса. На рис. 2.8а показана временная эволюция поверхностной скорости в точке с продольной координатой $l/2$ (середина свободной поверхности) с момента включения лампы. Принимая во внимание, что время прогрева нити накала лампы составляет доли секунды, мы считаем что в приведённом на графике масштабе градиент температуры вдоль границы раздела полностью формируется в момент времени $t = 0$. Значения градиента температуры и поверхностной концентрации были подобраны таким образом, чтобы число упругости было немного больше 1. Видно, что в течение первых 1–2 секунд происходит быстрое увеличение скорости за счет термокапиллярного механизма. Однако, поскольку течение перераспределяет ПАВ, и образуется встречный градиент поверхностного натяжения концентрационно-капиллярной природы, скорость на поверхности сначала достигает максимума, а затем начинает уменьшаться. После того, как тепловой и концентрационный механизмы уравниваются друг друга, скорость на границе раздела перестает изменяться, достигая равновесного значения. Следует обратить внимание, что баланс касательных напряжений на границе раздела не означает неподвижности поверхности. После прекращения нагрева поверхности (лампа была выключена на 57-ой секунде, как видно на рис. 2.8а) концентрационно-капиллярное тангенциальное напряжение оказывается больше нескомпенсированным, что заставляет поверхность двигаться в противоположном направлении. Движение на границе раздела прекращается, когда градиент концентрации ПАВ сходит на нет.

Рассмотрим подробно первую часть зависимости, связанную с установлением равновесной скорости на межфазной поверхности после включения нагрева. Величина установившейся скорости, а также максимальная скорость и характерное время достижения равновесия зависят от поверхностной концентрации ПАВ. В сильно разреженных слоях (рис. 2.8б, кривая 1, $\Gamma_0/\Gamma_e = 0.1$) равновесие достигается примерно за 15–20 с, а установившаяся скорость на поверхности составляет порядка 10^{-2} см/с. По мере увеличения концентрации ПАВ равновесие достигается быстрее, а максимальная скорость и равновесная

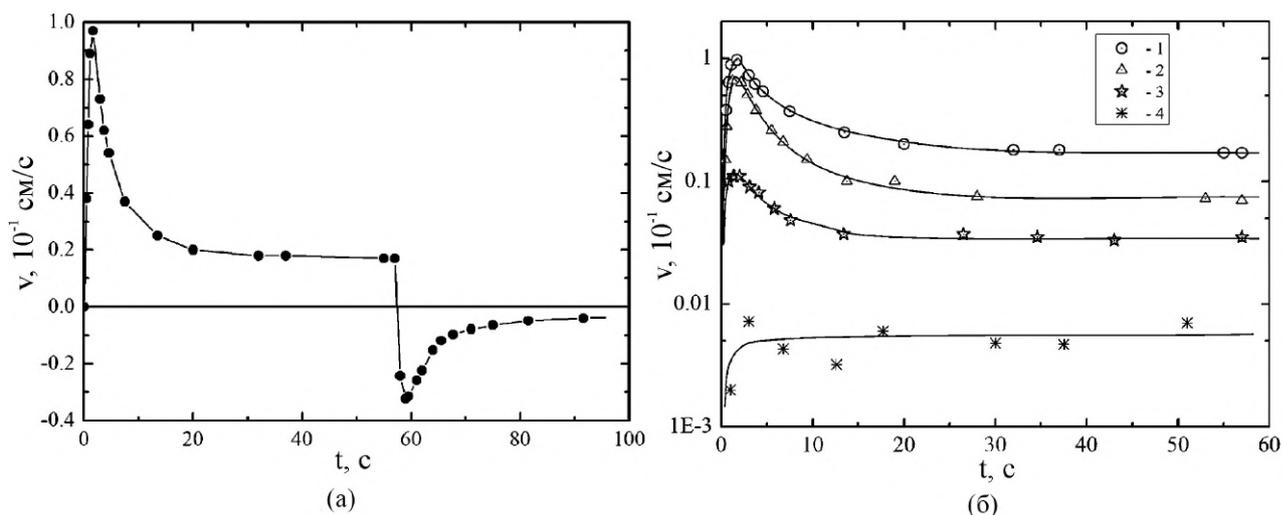


Рисунок 2.8 — (а) Временная эволюция поверхностной скорости в точке с продольной координатой $l/2$ (середина границы раздела) с момента включения лампы. Лампа погасла на пятьдесят седьмой секунде. (б) Временная эволюция поверхностной скорости в середине границы раздела для различной начальной поверхностной концентрации Γ_0/Γ_e : 1 – 0.1, 2 – 0.18, 3 – 0.34, 4 – 0.43.

скорость уменьшаются, а в случае $\Gamma_0/\Gamma_e = 0.43$ максимум вовсе исчезает. По всей видимости, величина максимума настолько мала, а равновесие устанавливается так быстро, что этот процесс не разрешается во время измерений.

Увеличение концентрации ПАВ также влияет на распределение скорости в объеме жидкости. На рис. 2.9а представлен вертикальный профиль горизонтальной компоненты скорости для двух значений Γ_0/Γ_e . При низкой концентрации ПАВ (рис. 2.9а, кривая 1) максимальная скорость достигается на границе раздела, что указывает на преобладание термокапиллярного механизма. Увеличение содержания молекул олеиновой кислоты на поверхности приводит к качественному изменению формы профиля скорости (рис. 2.9а, кривая 2). Положение максимальной скорости смещается в объем, что указывает на то, что термогравитационный механизм вносит основной вклад в формирование конвективного движения. В то же время слабое движение жидкости все еще остается на поверхности.

В отличие от поверхности, где равновесное значение скорости устанавливается относительно быстро, для установления стационарного распределения скорости в объеме требуется больше времени. На рис. 2.9б представлен вертикальный профиль горизонтальной компоненты скорости, полученный при фикс-

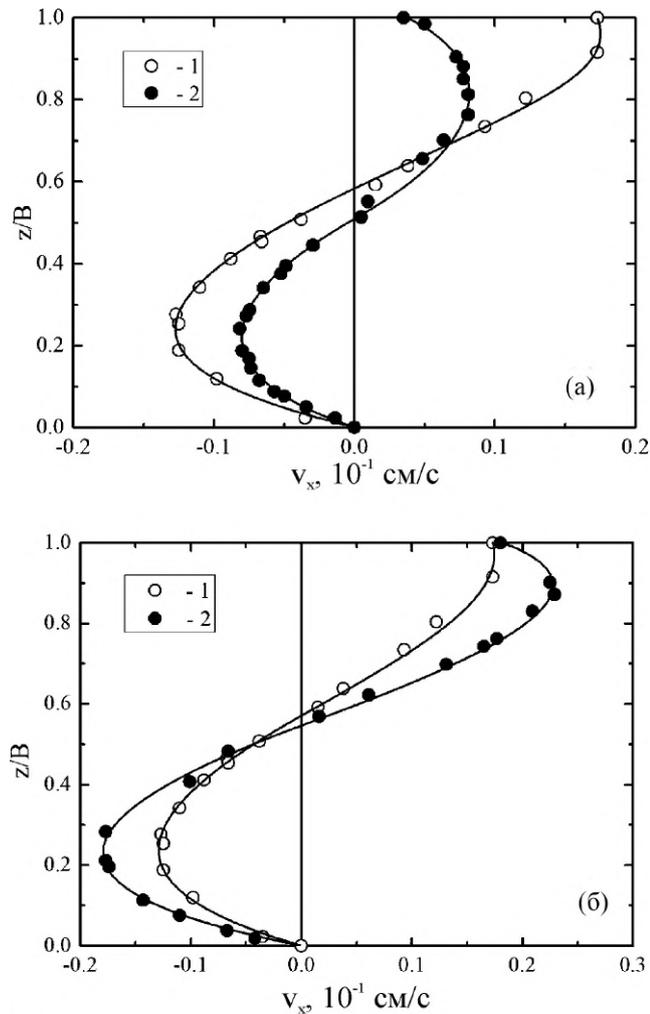


Рисунок 2.9 — (а) Вертикальный профиль горизонтальной составляющей скорости при $x = l/2$ для двух значений Γ_0/Γ_e : 1 — 0.1, 2 — 0.34. Профили были получены через 20 с после включения лампы. (б) Вертикальный профиль горизонтальной скорости при $x = l/2$ для фиксированного $\Gamma_0/\Gamma_e = 0,1$ в разные моменты времени после включения лампы: 1 — 20 с, 2 — 45 с. Z-координата обезразмерена по вертикальному размеру B ячейки.

сированной поверхностной концентрации $\Gamma_0/\Gamma_e = 0.1$ в два разных момента времени после включения нагрева. Первый из профилей был измерен на 20-ой секунде, когда скорость на межфазной границе перестала меняться (рис. 2.9б, кривая 1). Видно, что скорость в объеме продолжает изменяться со временем (рис. 2.9б, кривая 2), что связано с более длительным временем, необходимым для развития термогравитационной конвекции. Однако, несмотря на изменение профиля скорости в объеме, скорость на границе раздела не меняется. Это связано с пренебрежимо малым вкладом вязкого тангенциального напряжения, действующего на поверхность со стороны потока в объеме, по сравнению с тер-

мокапиллярным тангенциальным напряжением. Из сопоставления скоростей в объёме и на межфазной поверхности можно сделать вывод, что для разреженных слоёв ПАВ (рис. 2.8б, кривые 1,2,3) термогравитационная конвекция не влияет сколько-нибудь заметно на измеряемую скорость поверхности.

2.3.5 Измерение скорости стационарного течения на поверхности и расчёт величины D_s

Зависимость равновесной поверхностной скорости от начальной поверхностной концентрации представлена на рис. 2.10. Видно, что в разреженных слоях скорость может достигать 10^{-2} см/с, быстро уменьшаясь более чем на порядок, когда концентрация ПАВ приближается к значениям, соответствующим жидко-расширенному фазовому состоянию. Ненулевая скорость жидкости на межфазной поверхности при условии баланса касательных напряжений указывает на наличие процессов переноса ПАВ вдоль границы раздела. Фактически, образование градиента поверхностной концентрации ПАВ приводит к возникновению потока массы вдоль границы раздела, вызванного поверхностной диффузией. В такой ситуации движение жидкости должно всегда существовать на поверхности, так как непрерывное размытие неравномерного распределения ПАВ механизмом поверхностной диффузии будет все время компенсироваться термокапиллярным течением, которое его восстанавливает. Чем быстрее процесс диффузии, тем больше равновесная скорость. Таким образом, величина скорости конвективного движения на границе раздела содержит информацию о значении коэффициента поверхностной диффузии, и это может быть использовано для разработки метода его измерения.

Для расчета коэффициента поверхностной диффузии мы применили формулу, полученную ранее в теоретическом исследовании Хомси и Майбурга [30], где рассматривалось влияние поверхностной примеси на термокапиллярное течение в прямоугольной полости. В статье рассматривается случай $E > 1$, когда застойная зона занимает всю поверхность. Авторы рассмотрели простейший линейный тип изотермы поверхностного давления (уравнения состояния), который предполагает существование слоя ПАВ всегда только в одном, а именно

газообразном, фазовом состоянии. Было обнаружено, что в равновесии скорость на поверхности u_s в точке с координатой x может быть рассчитана из следующего соотношения:

$$u_s = D_s \left(\frac{\gamma_T \Delta T}{x \gamma_T \Delta T + l \gamma_\Gamma \Gamma_0} \right) \quad (2.6)$$

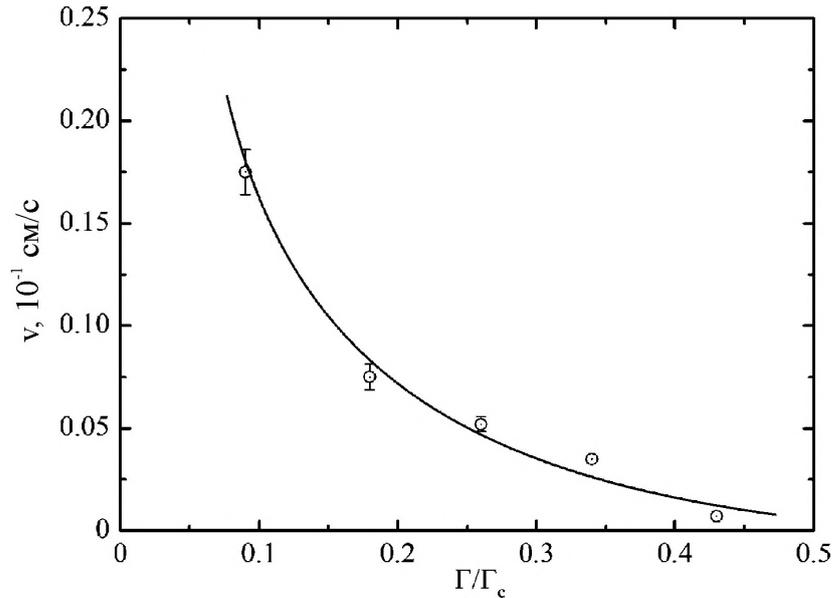


Рисунок 2.10 — Равновесная поверхностная скорость в точке с продольной координатой $l/2$ (середина границы раздела) в зависимости от начальной поверхностной концентрации ПАВ.

где γ_T и γ_Γ — коэффициенты температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения жидкости, ΔT — разность температур по всей поверхности длины l , Γ_0 — начальная поверхностная концентрация поверхностно-активного вещества, а D_s — коэффициент поверхностной диффузии. Уравнение 2.6 было получено в приближении больших значений поверхностного числа Пекле, определенного в статье как $Pe_s = \gamma_T \Delta T l / \eta D_s$, где η — динамическая вязкость. Этот безразмерный параметр выражает связь между термокапиллярным и диффузионным механизмами массопереноса, действующими на границе раздела. Оценка числа Пекле в рассматриваемом случае при $\gamma_T \sim 10^{-1} \text{ dyn/cm}\cdot\text{K}$, $\Delta T \sim 10 \text{ K}$, $l \sim 1 \text{ cm}$ и $\eta \sim 10^{-2} \text{ P}$ дает $Pe_s \gg 1$ для любого разумного значения $D_s < 1 \text{ cm}^2/\text{s}$, что позволяет применить уравнение 2.6. Учитывая, что все измерения в нашем случае проводились в середине поверхности, что соответствует $x = 0$, мы получаем следующее выражение для коэффици-

ента поверхностной диффузии: $D_s = u_s l E$. Необходимо учитывать только те ситуации, когда слой ПАВ находится в газообразном фазовом состоянии, поскольку, как отмечалось выше, уравнение 2.6 было получено в соответствии с этим предположением. В нашем случае это означает диапазон $\Gamma_0/\Gamma_e \leq 0.38$, хотя, строго говоря, неправильно рассматривать правую границу диапазона концентраций, так как при сжатии часть слоя, прилегающая к холодной кромке поверхности, уже будет находиться в жидко-расширенном состоянии [53; 100]. Считая $l = 1.6$ см и $E = 1.1$, мы получаем $D_s \approx 3 \cdot 10^{-2}$ см²/с для наиболее разреженных слоев и $D_s \approx 6 \cdot 10^{-3}$ см²/с для слоев с поверхностной концентрацией, близкой к концентрации, соответствующей фазовому переходу.

Необходимо отметить некоторые ограничения предлагаемого метода. Ограничения в основном связаны с использованием уравнения 2.6, полученного [30] для слоя газообразного ПАВ, т. е. когда зависимость поверхностного давления от концентрации на поверхности описывается уравнением Генри. В наших экспериментах это соответствует диапазону концентрации олеиновой кислоты $\Gamma_0/\Gamma_e < 0.38$. Вообще говоря, было бы неправильно исследовать слои с начальными поверхностными концентрациями, которые находятся слишком близко к правому краю диапазона. Часть слоя, близкая к холодной кромке границы раздела, может подвергнуться в этом случае фазовому переходу во время сжатия под действием термокапиллярного потока, что делает использование уравнения 2.6 неправильным. В то же время сам предлагаемый способ применим для исследования любых слоев нерастворимого ПАВ. Скорость на границе раздела может быть экспериментально измерена и для более концентрированных слоев. Однако тогда для расчета коэффициента поверхностной диффузии по экспериментальным данным необходимо применить другое уравнение, которое должно быть получено для другого типа изотермы поверхностного давления.

Сравним полученные результаты с измерениями, полученными другими исследователями [43—51; 57] для случая слоев нерастворимых ПАВ. Сравнительная диаграмма, иллюстрирующая результаты измерений поверхностной диффузии в различных диапазонах поверхностной концентрации, представлена на рис. 2.11. Все опубликованные на сегодняшний день исследования относятся к концентрированным слоям, которые находятся в жидко-расширенном, жидко-конденсированном или конденсированном состояниях. Видно, что коэффициент поверхностной диффузии существенно зависит от фазового состояния,

в котором молекулы ПАВ находятся на межфазной границе. Самая медленная скорость диффузии наблюдается в жидко-конденсированных пленках, т. е. в случае плотной упаковки молекул ПАВ, близкой к насыщенному монослою. В жидко-расширенных слоях диффузия происходит заметно быстрее. Сильный разброс значений в каждом диапазоне обусловлен не только сильной зависимостью скорости диффузии от поверхностной концентрации, но и зависимостью этого параметра от массы диффундирующей молекулы. Молекулярная масса исследуемых веществ в приведенных исследованиях колеблется от сотен дальтон до нескольких десятков килодальтонов. Тем не менее, зависимость коэффициента диффузии от фазового состояния хорошо видна. С этой точки зрения результаты, полученные в работе, хорошо коррелируют с результатами, представленными на диаграмме, демонстрируя наибольшее значение коэффициента поверхностной диффузии для слоев ПАВ в газообразном состоянии. Достоверность полученных результатов подтверждается также сравнением с теоретическими работами. Существующие теоретические прогнозы для значения D_s в разбавленных монослоях варьируются от 10^{-2} см²/с [108] до 10^{-5} см²/с [109], что согласуется по порядку величины со значениями, полученными нами.

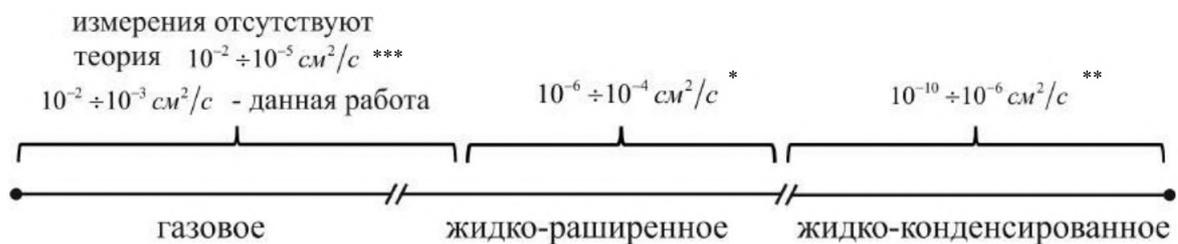


Рисунок 2.11 — Диаграмма, иллюстрирующая результаты измерений поверхностной диффузии в различных диапазонах поверхностной концентрации, полученные в этом и других исследованиях: (*) — [44—47; 49—51; 57; 110], (**) — [46; 49; 51; 110], (***) — [108; 109].

Анализируя результаты, представленные на рис. 2.11, интересно отметить, что значения коэффициента поверхностной диффузии по порядку величины согласуются со скоростью диффузионных процессов в обычном трёхмерном веществе, если мы сравним их в “одинаковых” фазовых состояниях. Действительно, диапазоны значений коэффициента диффузии почти совпадают в конденсированных пленках и твердых телах, в жидко-расширенных пленках и жидких растворах, а также в газообразных пленках и газовых смесях соответственно.

2.4 Обсуждение результатов

В данной главе изучена задача, когда на границе раздела одновременно сосуществуют как термокапиллярные, так и концентрационно-капиллярные эффекты, и результирующие градиенты поверхностного натяжения направлены навстречу друг другу. Полученные результаты были опубликованы в ряде статей. [111–115]. Для простоты рассмотрен случай нерастворимого ПАВ, которое было выбрано таким образом, чтобы можно было изменять фазовое состояние в монослое под действием касательных напряжений со стороны термокапиллярного потока. Обычно фазовые переходы в монослоях ПАВ являются предметом изучения в литературе по физической химии. В таких работах массоперенос молекул ПАВ, связанный с движением жидкости, стараются с самого начала исключить из рассмотрения, и внимание в основном сосредоточено на кинетике молекул примеси на поверхности и в приповерхностном слое жидкости. Поэтому учёт в данной работе не одного а двух фазовых состояний монослоя ПАВ, является важным усложнением стандартной постановки задачи в механике жидкости.

Остановимся более подробно на возможности обобщения полученных результатов на те случаи, когда на поверхности жидкости оказывается слой произвольно выбранного ПАВ. Как известно, все нерастворимые ПАВ при низких концентрациях находятся в газообразном фазовом состоянии. Когда количество молекул на поверхности невелико и они свободно перемещаются, практически не мешая друг другу (это особенность газовой фазы), зависимость поверхностного давления от концентрации всегда линейна. В этом смысле олеиновая кислота является абсолютно типичным ПАВ (см. рис. 2.2). Таким образом, результаты, полученные для олеиновой кислоты, находящейся в газовой фазе, универсальны и подходят для любого другого ПАВ (рис. 2.5, нижняя правая часть кривой). Что касается следующего фазового состояния, в которое переходит слой ПАВ при увеличении его концентрации, то это поведение, как правило, индивидуально для каждого поверхностно-активного вещества и характеризуется его собственной изотермой. Например, олеиновая кислота переходит из газовой в жидко-расширенную фазу и эту часть изотермы олеиновой кислоты также можно аппроксимировать прямой линией (рис. 2.2). Таким образом,

часть кривой в левом верхнем углу рис. 2.5 отражает индивидуальность олеиновой кислоты. Для другого ПАВ эта зависимость, вероятно, будет иной.

Практически все немногочисленные теоретические работы, посвященные изучению взаимодействия тепловых и концентрационных механизмов Марангони, предсказывают возникновение колебательной неустойчивости независимо от того, является ли ПАВ растворимым или нерастворимым (см., например, [25]). Механизм, ответственный за возникновение колебаний, основан на конкуренции между двумя механизмами, управляющими конвективным движением [25; 116]. Молекулы ПАВ, уносимые термокапиллярным потоком, накапливаются возле холодной границы раздела, где градиент поверхностного натяжения может локально изменять свое направление, что приводит к появлению поверхностного течения, направленного от холодной стенки к горячей. Смещение застойной точки в сторону горячей кромки вызывает уменьшение градиента поверхностной концентрации ПАВ вблизи холодной кромки, и тем самым увеличивается вклад термокапиллярного механизма. В результате поверхностное течение меняет свое направление вблизи холодной кромки, и описанный выше процесс повторяется. Этот тип колебательного движения был предсказан для $E > 0.14$. Хотя это объяснение выглядит логичным и подтверждается численными расчетами, подобный режим течения в эксперименте не наблюдался ни для каких значений параметра упругости E . Тщательный анализ проблемы показал, что в работе [116] не рассматривался возможный фазовый переход пленки ПАВ в новую поверхностную фазу. Казалось бы логичным, что при низкой начальной концентрации ПАВ этим эффектом можно пренебречь. Однако, как показывают полученные результаты, сильный термокапиллярный поток может значительно сжать пленку ПАВ на поверхности, вызывая фазовый переход в жидко-расширенное состояние с небольшим градиентом концентрации вблизи холодной стенки уже в первые секунды динамики поверхности. В такой ситуации обратный поток не может возникнуть, и колебания, выявленные при численном анализе теоретической модели без фазовых переходов, являются скорее всего лишь математическим артефактом. Этот вывод, основанный на результатах настоящего исследования, важен в силу распространенной идеи о том, что конвективное движение в таких системах должно носить колебательный характер. С этой точки зрения полученный здесь результат побуждает критически

пересмотреть результаты предыдущих исследований и с большей тщательностью разработать новые теоретические модели.

Глава 3. Экспериментальное исследование взаимодействия течения со слоем ПАВ: осесимметричная геометрия

3.1 Постановка задачи

Эта глава посвящена экспериментальному исследованию взаимодействия течения жидкости со слоем ПАВ в условиях, когда движение жидкости в объёме возможно в трёх измерениях, а на поверхности в двух измерениях. Для этого предлагается использовать осесимметричную геометрию кюветы и источников вынуждающего течения. Одна из основных целей данного исследования это поиск ответа на вопрос: как влияет природа механизма, заставляющего жидкость течь на характер взаимодействия возникшего течения со слоем ПАВ. С помощью каких безразмерных параметров можно описать всё многообразие наблюдаемых структур поверхностных течений. Для ответа на этот вопрос предлагается сравнить наблюдаемые в эксперименте структуры поверхностных течений для источников различных конструкций, которые позволяют задействовать различные механизмы для генерации течений. Ещё одна важная цель настоящего исследования состоит в проверке предположения о том, что реологические свойства слоя ПАВ могут влиять на структуру поверхностных течений. Для этого предлагается использовать слои двух различных ПАВ, с существенно различными реологическими характеристиками.

Наличие двух степеней свободы у поверхностного течения означает, что слой ПАВ может не только сжиматься или растягиваться под действием дивергентной составляющей этого течения, но и циркулировать по поверхности приводя, например, к возникновению упорядоченных многовихревых структур. Такие многовихревые структуры поверхностных течений были экспериментально зарегистрированы много раз в прямоугольной [117; 118], цилиндрической [119–126]; и сферической [127] геометрии. Насколько известно, это явление было впервые описано Линде [117; 120]. Позже аналогичная многовихревая структура течения наблюдалась в экспериментах Пшеничникова и Яценко для концентрационно-капиллярного потока, генерируемого локализованным источником массы, расположенным на поверхности воды [121]. Эти результаты положи-

ли начало ряду теоретических исследований [128—131], авторы которых, вслед за экспериментаторами, полагали, что они имеют дело с чистой поверхностью и что явление вызвано неустойчивостью дивергентного течения. Однако в более поздних экспериментальных исследованиях было показано, что нарушение симметрии определённо связано с загрязнением межфазной поверхности ПАВ. Тщательная очистка поверхности воды привела к симметричному течению, которое оставалось устойчивым во всем диапазоне интенсивности потока, реализованном в экспериментах [122; 123; 132]. Добавление ПАВ на поверхность воды всегда приводило к нарушению симметрии дивергентного потока. В то же время двухзонная структура течения, аналогичная наблюдаемой в экспериментах, описанных в предыдущей главе, формируется при достаточно больших мощностях источника. Она включает центральную зону с интенсивным симметричным дивергентным течением, расположенную вокруг источника, и застойную зону на периферии поверхности, где формируется многовихревая структура течения. Возможный физический механизм, ответственный за развитие вихрей, был предложен в одном из недавних исследований [126]. Авторы рассматривали образование вихрей как следствие неустойчивости застойной линии. Однако это объяснение не выглядит правдоподобным, поскольку было также обнаружено, что многовихревая структура формируется в отсутствие центральной зоны и, следовательно, застойной линии [126; 132]. Таким образом, физический механизм, ответственный за формирование упорядоченной вихревой структуры, все еще находится в стадии обсуждения.

3.2 Экспериментальная установка

3.2.1 Экспериментальная кювета и источники осесимметричного течения

Эксперименты проводились в цилиндрической стеклянной кювете, заполненной водой высокой степени чистоты (рис. 3.1). В работе использовались несколько кювет разного диаметра (от 8 до 17 см), глубина слоя воды варьи-

ровалась от 1 до 4 см. Осесимметричное течение создавалось локализованным источником, расположенным на оси кюветы. Все задействованные в работе источники делились на три типа, в зависимости от движущей силы, приводящей жидкость в движение: источники поверхностного типа (S), объемного типа (V) и смешанного типа (M). В первом случае движение жидкости генерировалось только на межфазной границе за счёт концентрационного механизма Марангони, а в объеме движение жидкости возникало уже как следствие диффузии импульса с межфазной границы в жидкость субфазы. В качестве источника S типа выступала капля ацетона размером 1—2 миллиметра (см. источник S на рисунке 3.1), подвешенная на конце тонкой иглы и расположенная вблизи поверхности воды. Пары ацетона, будучи плотнее окружающего воздуха, оседали на поверхности воды, снижая поверхностное натяжение в центре. Это приводило к возникновению концентрационно-капиллярных касательных напряжений, которые заставляют жидкость на межфазной границе двигаться от центра к периферии кюветы.

В случае источника V типа изначально в движение приводилась жидкость в объеме, а межфазная поверхность приходила в движение за счет вязкости воды. Для этой цели чистая вода подавалась через тонкую трубку из нержавеющей стали (наружный диаметр 1 мм), установленную со стороны жидкости перпендикулярно межфазной границе (см. источник V_1 на рисунке 3.1). Расстояние от верхнего торца трубки до поверхности жидкости составляло 60 ± 20 мкм. Радиальное растекание жидкости приводило к формированию осесимметричного потока в объеме. Особое внимание уделялось качеству поверхности верхнего торца трубки, а также его параллельности по отношению к поверхности воды; анализ проводился оптическими методами. Такая конструкция оставляла межфазную поверхность над источником свободной. Однако его можно было использовать только при относительно низкой скорости потока, проходящего через трубку ($q < 0,13$ г/с), когда деформация поверхности над источником невелика. Для реализации более интенсивного течения ($q > 1,6$ г/с) был применен источник другой конструкции (см. источник V_2 на рисунке 3.1). Тонкий плоский диск диаметром 5 мм располагался на поверхности воды над вертикальной трубкой с таким же наружным диаметром на расстоянии 400 ± 20 мкм. Диск и трубка были соосны, а плоскости диска и торца трубки под ним юстировались параллельно межфазной поверхности с высокой точностью. Ин-

тенсивность течения, создаваемого источником V типа, зависит как от скорости потока жидкости, проходящей через трубку, так и от величины зазора между торцом трубки и диском (V_2) или поверхностью воды (V_1).

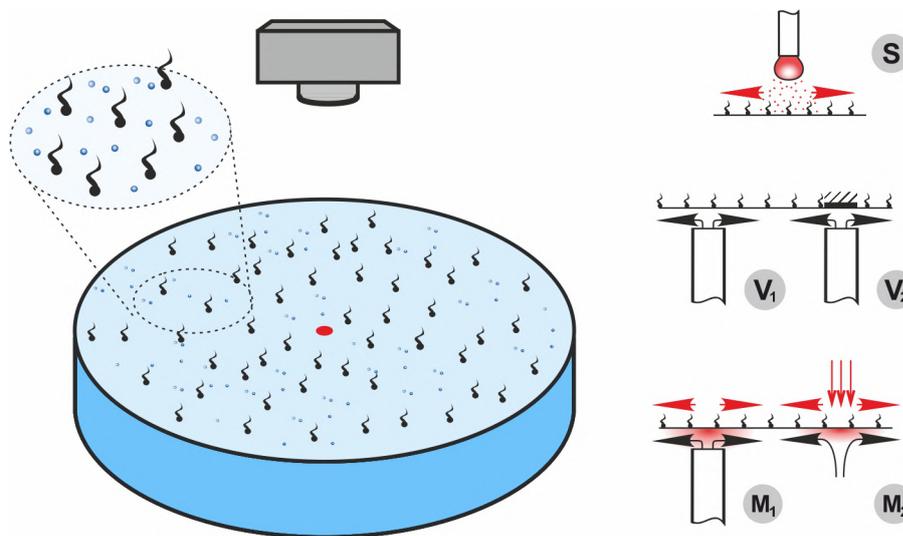


Рисунок 3.1 — Эскиз кюветы и конструкция источников разных типов.

В случае использования источника M типа движение жидкости создавалось как на границе раздела так и в объеме. Были использованы две конструкции источника M типа, которые отличались механизмами генерации течения. В первом случае конструкция источника была такой же, как и источника V_1 . Единственное отличие состояло в том, что через него подавалась не чистая вода, а водный раствор этанола (от 1.5% до 10% массовой концентрации) (см. источник M_1 на рисунке 3.1). Попадая на поверхность раздела, этанол снижал поверхностное натяжение, что приводило к возникновению радиально направленного касательного напряжения концентрационно-капиллярной природы. В то же время расход жидкости, проходящей через трубку, создаёт радиальное течение жидкости в объеме, как и в случае источника V типа. Преимущество этого источника заключается в том, что он позволяет генерировать наиболее интенсивное течение, обладая при этом хорошей азимутальной равномерностью. Другая конструкция источника M типа позволяла задействовать (см. источник M_2 на рисунке 3.1) термокапиллярный и термогравитационный механизмы генерации течения. Для этого в работе использовался бестелесный источник тепла радиационного типа. Изображение нити накала галогенной лампы проецировалось на поверхность воды, образуя на ней тепловое пятно размером примерно 5 мм. Температуру поверхности воды в пределах пятна регулировали путем изменения мощности электрического тока, проходящего через лампу ($0 < P < 100 \text{ Вт}$).

В результате возникало центробежное движение жидкости на границе раздела благодаря термокапиллярному механизму. Поскольку некоторая часть падающего излучения поглощается, жидкость локально разогревается и в объеме неизбежно развивается термогравитационная конвекция. Ключевым преимуществом источника M_2 является то, что он позволяет измерять распределение температуры на межфазной границе и таким образом контролировать величину касательных напряжений термокапиллярной природы.

3.2.2 Методики визуализации

Небольшое количество светорассеивающих частиц (покрытые серебром полые стеклянные сферы со средним размером 15 мкм, Dantec) нейтральной плавлености было добавлено в воду для визуализации структуры потока в объеме и на границе раздела. Перед использованием частицы прошли многоступенчатую процедуру очистки, включающую последовательную промывку в ацетоне, изопропанолу и воде высокой чистоты, чтобы предотвратить попадание в воду неконтролируемых примесей. Движение частиц в плоскости тонкого лазерного ножа регистрировалось видеокамерой с высоким пространственно-временным разрешением и передавалось на ПК для дальнейшей обработки. Всего использовалось две видеокамеры, из которых одна – камера VIDEOSCAN с 11-мегапиксельной матрицей Kodak (KAI-11002) и частотой 0.3 кадра в секунду, а другая – IDS UI-3250ML с разрешением 2 мегапикселя и частотой 60 кадров в секунду. Чтобы визуализировать структуры течения только на поверхности воды, на нее наносилось небольшое количество талька, предварительно выдержанного в течение 1 часа при температуре 700 К для удаления неконтролируемых органических примесей.

Для измерения температуры на поверхности воды (в случае источника M_2) использовалась видеокамера FLIR SC5000 с матрицей, чувствительной в инфракрасном диапазоне (2.5–5.0 мкм, разрешение 320×256 пикселей, чувствительность 20 мК). Видео передавалось на ПК, где оно обрабатывалось с использованием стандартного программного обеспечения FLIR, которое позво-

ляет анализировать как временное, так и пространственное распределение дифференциальных и интегральных температурных характеристик.

3.2.3 Подготовка поверхности воды и нанесение слоя ПАВ

Перед каждым экспериментом кювету и все компоненты, которые находятся в контакте с водой во время опыта, тщательно очищали и промывали водой высокой степени очистки. Затем кювету заполняли такой же водой, после чего поверхность раздела очищали аспиратором для удаления возможных остаточных примесей. Критерием чистой границы раздела, свободной от каких-либо примесей, было развитие осесимметричного течения по всей площади межфазной поверхности, независимо от типа источника, вызывающего его (см. левую половину изображения на рисунке 3.2). Если на поверхности воды имелись остаточные примеси, на периферии поверхности образовывалась система мелкомасштабных вихрей (см. правую половину изображения на рис. 3.2). В этом случае эксперимент прерывался, и повторялась процедура очистки поверхности воды.

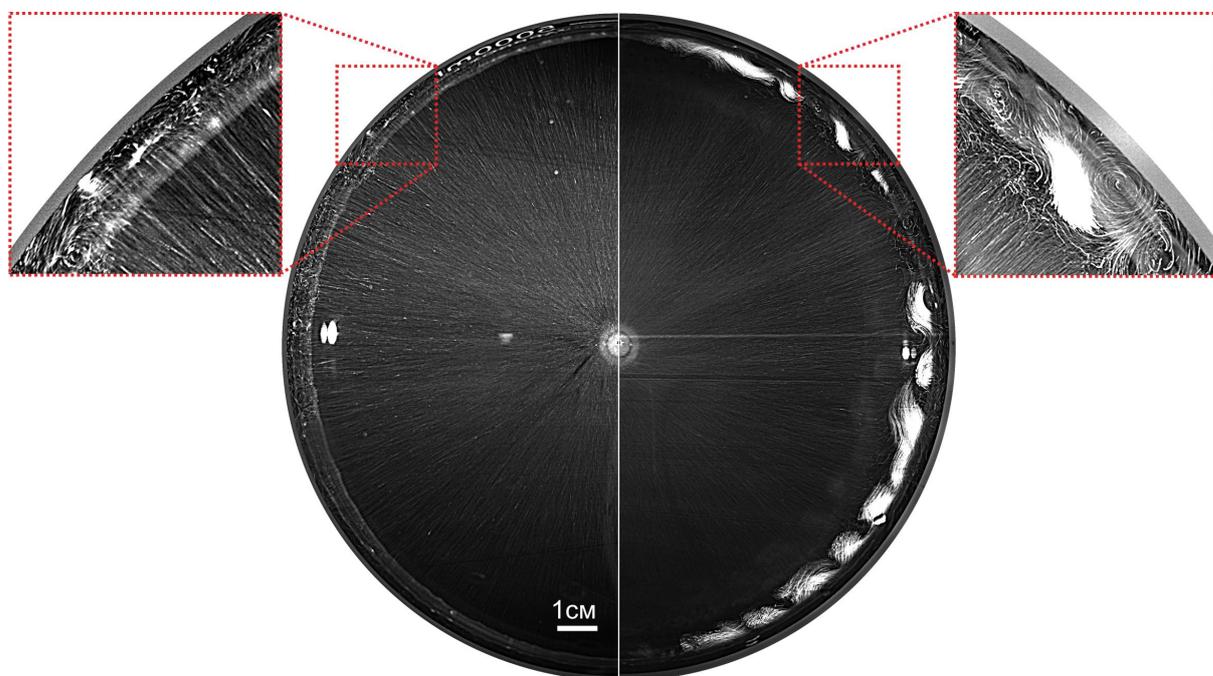


Рисунок 3.2 — Структура потока, наблюдаемая на поверхности чистой воды (левая половина) и на поверхности воды, содержащей небольшое количество остаточных примесей (правая половина), время экспозиции $t_{exp}=1$ сек.

Непосредственно перед началом эксперимента на поверхность чистой воды наносился слой нерастворимого ПАВ, а именно олеиновой кислоты, известной поверхностной концентрации. Изотерма поверхностного давления олеиновой кислоты, т. е. зависимость поверхностного давления $\pi \equiv \sigma_0 - \sigma_\Gamma$ от относительной поверхностной концентрации Γ/Γ_e при фиксированной температуре, представлена на рисунке 3.3. Термин «изотерма поверхностного давления» распространён в коллоидной физхимии и эквивалентен более привычному в термодинамике термину «уравнение состояния», которое связывает такие характеристики двумерной фазы как площадь (аналог трёхмерного объёма) и поверхностное давление (двумерный аналог обычного давления) при фиксированной температуре. Здесь σ_0 — поверхностное натяжение чистой воды, σ_Γ — поверхностное натяжение воды со слоем ПАВ концентрации Γ , $\Gamma_e = 7.2 \cdot 10^{-10}$ моль/см² — поверхностная концентрация, соответствующая насыщенному монослою [99]. В диапазоне поверхностных давлений, доступном в экспериментах, изотерма имеет относительно простую форму, состоящую из двух линейных участков, которые соответствуют различным фазовым состояниям ПАВ в слое [53; 100]. Начальная часть кривой в диапазоне концентраций $\Gamma/\Gamma_e < 0.38$ соответствует состоянию газообразной фазы и характеризуется высокой сжимаемостью которую количественно можно описать через величину, обратную сжимаемости $\sigma_g = d\pi/d(\Gamma/\Gamma_e) \approx 0.5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$. При более высокой концентрации $\Gamma/\Gamma_e > 0.38$ молекулы олеиновой кислоты находятся в жидко-расширенном фазовом состоянии, которое характеризуется значительно меньшей сжимаемостью, и для которого $\sigma_l = d\pi/d(\Gamma/\Gamma_e) \approx 15 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$. В некоторых экспериментах в качестве ПАВ была использована стеариновая кислота. Это вещество также нерастворимо в воде и имеет аналогичную форму изотермы (см. рис. 3.3). По сравнению с олеиновой кислотой изотерма стеариновой кислоты имеет более длинную часть, соответствующую газообразному состоянию $\Gamma/\Gamma_e < 0.7$ ($\Gamma_e = 7.9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ для стеариновой кислоты). Выбранный ПАВ предварительно растворяли в н-гексане в объемном соотношении 1:1000. Небольшое количество (несколько микролитров) раствора наносилось на поверхность чистой воды. После полного испарения н-гексана пленка молекул ПАВ с заданной поверхностной концентрацией оставалась на границе раздела.

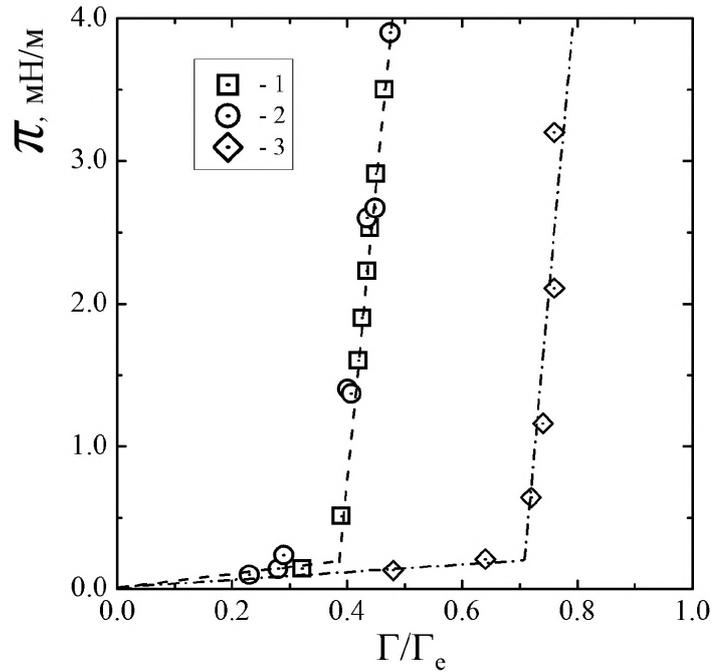


Рисунок 3.3 — Поверхностное давление π для олеиновой (1 и 2) и стеариновой (3) кислот в зависимости от относительной поверхностной концентрации Γ/Γ_e (Γ_e обозначает концентрацию насыщенного монослоя). Символы обозначают: 1 - наши результаты, 2,3 - данные, взятые из справочника [99].

3.3 Результаты

3.3.1 Общий обзор наблюдаемых в эксперименте структур

Экспериментальные наблюдения показывают, что после включения источника реализуется один из нескольких возможных конвективных режимов, независимо от выбранного типа источника. Как и в рассмотренном в предыдущей главе двумерном случае, в первую очередь структура конвективного течения определяется соотношением двух встречных касательных напряжений, генерируемых на границе раздела источником и неоднородной пленкой ПАВ. Если касательные напряжения, создаваемые источником в центре межфазной поверхности, превышают поверхностное давление со стороны слоя ПАВ, то на межфазной границе развивается центробежное течение. Через одну-две секунды течение на периферии затухает, но в центральной части оно остается интенсивным. В результате на поверхности образуется кольцевая граница радиуса

r_c , разделяющая две зоны. Осесимметричное течение с характерной скоростью около 10 см/с остается во внутренней зоне, окружающей источник. Во внешней кольцевой зоне через несколько секунд развивается медленное многовихревое течение, периодическое в азимутальном направлении и имеющее характерную скорость около 0.1 см/с (см. рис. 3.4). Образование центральной зоны и зависимость ее размера от управляющих параметров задачи будут подробно рассмотрены в разделах 3.3.2 и 3.3.3.

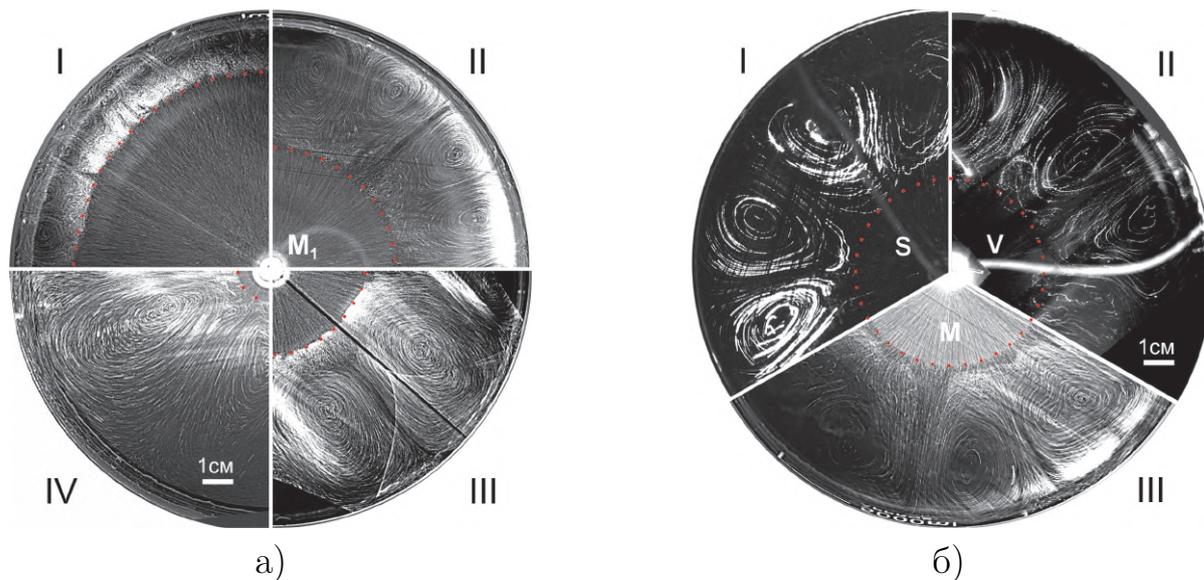


Рисунок 3.4 — (а) Структура течения, наблюдаемая на границе раздела в экспериментах с источником типа M_1 при следующих экспериментальных условиях: I - $q=0.021$ г/с, $C=10\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.075$, время экспозиции $t_{exp}=0.8$ с, II - $q=0.005$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.075$, $t_{exp}=1.7$ с, III - $q=0,023$ г/с, $C=2.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.23$, $t_{exp}=0.8$ с, IV - $q=0.036$ г/с, $C=10\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.45$, $t_{exp}=0.5$ с. (б)

Структура течения, наблюдаемая на границе раздела в экспериментах с различными типами источников: тип I - S, $d=1.8$ мм, $h=1.5$ мм, $\Gamma/\Gamma_e=0.35$, $t_{exp}=7$ с, II - V_2 тип, $q=1,27$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.35$, $t_{exp}=3$ с, III - M_1 тип, $q=0.0021$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.23$, $t_{exp}=4$ с.

Другие конвективные режимы реализуется при относительно низкой интенсивности источника, т. е. когда касательные напряжения, вызванные источником, не превышают поверхностное давление со стороны слоя ПАВ. В этом случае центральная зона не появляется, и структура течения, возникающая после включения источника, существенно зависит от типа источника и его интенсивности. Жидкость всегда остается неподвижной как на границе раздела, так и в объеме для источника типа S. При использовании источников V и M типа осе-

симметричное радиальное течение развивается только в объеме под межфазной поверхностью при достаточно низкой интенсивности источника (см. рис. 3.5а). В этом случае межфазная поверхность неподвижна. При анализе изображения необходимо учитывать конечную толщину лазерного ножа, в результате чего в одном месте изображения можно увидеть треки разной длины. Треки нулевой длины соответствуют частицам на межфазной границе, тогда как треки, соответствующие частицам в объеме, имеют разную длину в зависимости от глубины. Если же интенсивность источника изначально будет больше, то возникнет многовихревое течение на границе раздела (см. рис. 3.5б). Центры вихрей расположены близко к источнику, где характерная скорость потока на поверхности составляет порядка 0.1 см/с. Вихри увеличиваются в числе и размерах, постепенно занимая всё большую площадь межфазной поверхности по мере увеличения интенсивности источника. Особенности такого конвективного режима и его эволюция при изменении интенсивности источника и характеристик слоя ПАВ будут более подробно рассмотрены в разделе 3.3.5. Стоит отметить, что описанные выше режимы формируются в течение короткого переходного периода (несколько секунд), а затем остаются неизменными при фиксированных условиях эксперимента.

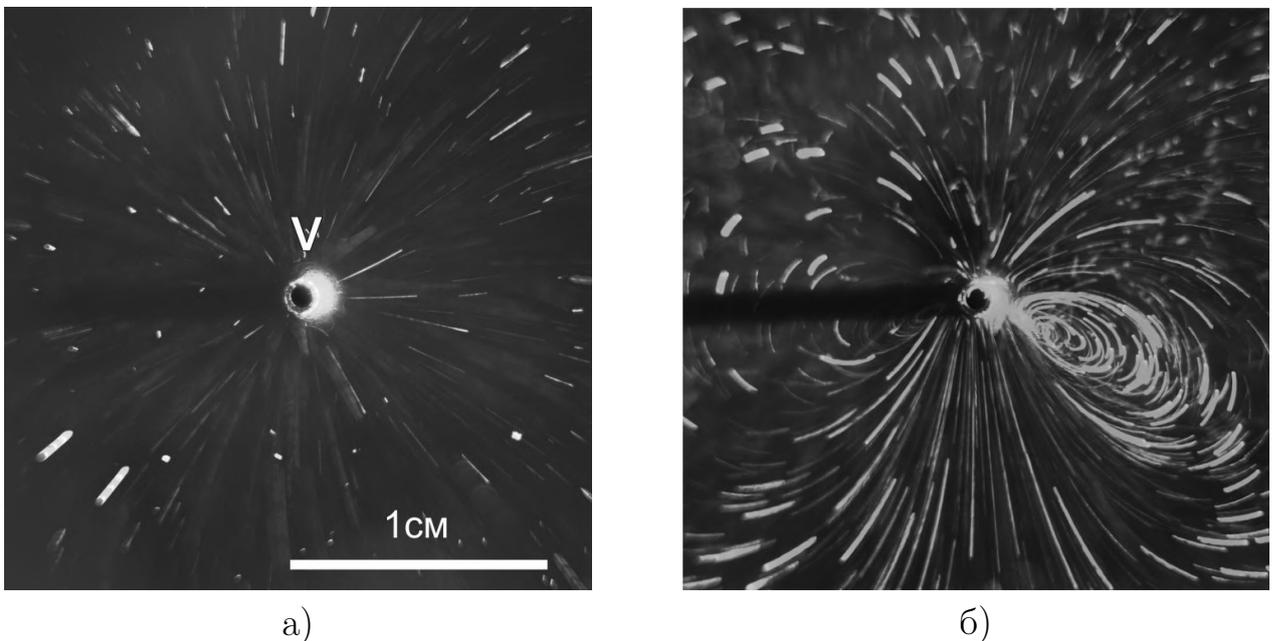


Рисунок 3.5 — Структура течения, наблюдаемая на границе раздела и под ней в экспериментах с источником типа V_1 при следующих экспериментальных условиях: (а) $q=0,005$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0,5$, $t_{exp}=9$ с; (б) $q=0,017$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0,5$, $t_{exp}=3$ с.

Как будет показано ниже, причины формирования внутренней зоны с интенсивным осесимметричным течением и появление многовихревой структуры в застойной зоне, имеют различную природу и должны анализироваться независимо. В первую очередь рассмотрим формирование двухзонной структуры течения.

3.3.2 Условия формирования стационарного режима течения

Очевидно, что формирование двухзонной структуры течения вызвано, как и в случае геометрии Хеле-Шоу, переносом ПАВ от центра к периферии, где оно образует застойную зону. Изменяя интенсивность источника и концентрацию ПАВ, можно изменить положение границы между двумя зонами, которую в дальнейшем будем называть застойной линией. На рисунке 3.4а представлена серия фотографий, показывающих структуру течения на межфазной границе для различных значений мощности источника и концентрации ПАВ. Видно, что уменьшение интенсивности источника или увеличение количества ПАВ на границе раздела приводит к уменьшению радиуса внутренней зоны. В этом случае размер вихрей внутри застойной зоны увеличивается, а их количество уменьшается.

На рисунке 3.4б представлены фотографии картин конвективного течения, наблюдаемых на межфазной границе для трех различных типов источников: S (сектор I), V_2 (сектор II) и M_1 (сектор III). Для наглядности параметры источника и слоя ПАВ подобраны таким образом, чтобы размер внутренней зоны был одинаковым во всех случаях. Два изображения без радиальных треков во внутренней зоне (два верхних сектора на рис. 3.4б) соответствуют экспериментам, в которых трассеры (частицы талька) наносились только на поверхность воды. Хорошо видно, что структура течения одинакова, независимо от природы течения в источнике, что указывает на одни и те же главные механизмы формирования течения. Стационарная структура течения и, следовательно, стационарное положение застойной линии определяются балансом между касательными напряжениями, действующими на межфазной границе как со стороны источника, так и со стороны слоя ПАВ. Вклад последнего определяется

значением поверхностного давления, которое может быть найдено из изотермы поверхностного давления $\pi(\Gamma)$, уникальной для каждого ПАВ. Со стороны источника на межфазную поверхность действуют касательные напряжения, природа которых зависит от типа источника. Это могут быть либо касательные напряжения концентрационно-капиллярного происхождения в случае источника типа S , либо вязкие касательные напряжения, действующие на межфазную поверхность в случае источника V типа. Для источников M типа следует учитывать вклад обоих механизмов.

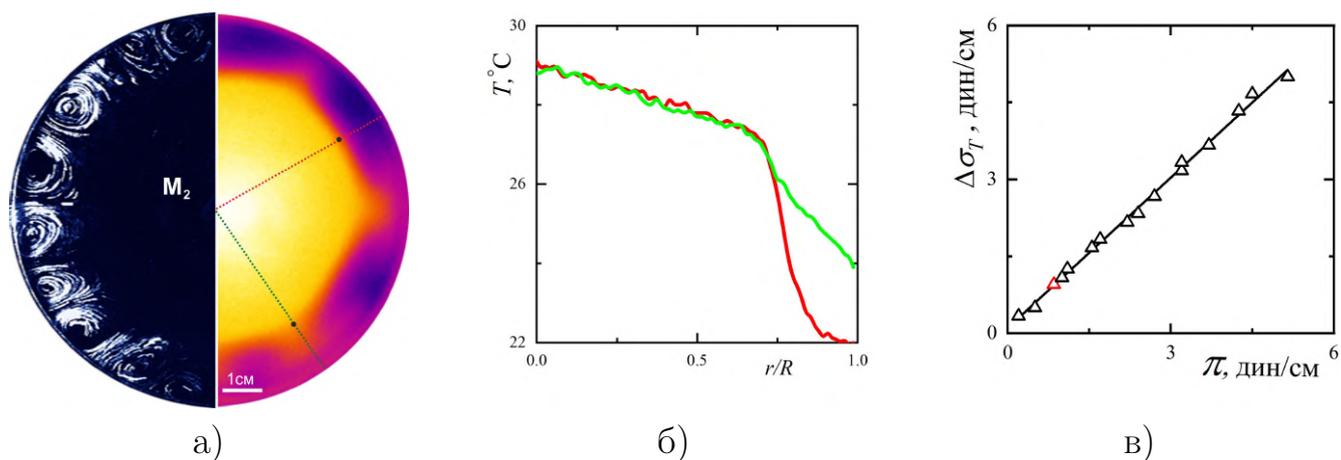


Рисунок 3.6 — (а) Структура течения, визуализируемая на границе раздела с помощью индикаторов талька (левая половина), $t_{exp}=10$ с, и инфракрасное изображение границы раздела (правая половина), полученное в эксперименте с источником типа M_2 , $P=80$ Вт, $\Gamma/\Gamma_e=0.19$. (б) Температурные профили, измеренные в двух радиальных направлениях, обозначенных на рисунке 3.6(а). (в) Увеличение поверхностного натяжения, вызванное термокапиллярным механизмом, *vs* поверхностное давление в сжатом слое ПАВ. Красный треугольник обозначает условия для эксперимента, представленные на рисунке 3.6(а).

Баланс между касательными напряжениями, действующими на межфазной границе, может быть количественно продемонстрирован на примере источника M_2 . Уточним, что касательные напряжения являются локальной характеристикой силы приложенной к каждой точке межфазной границы. В то же время в эксперименте мы обычно имеем дело с интегральными характеристиками, которые отражают суммарное действие сил по всей межфазной поверхности. Такой интегральной характеристикой в рассматриваемой ситуации является приращение поверхностного натяжения, вызванное как термокапиллярным,

так и концентрационно-капиллярным механизмами. Структура конвективного течения на поверхности и инфракрасное изображение поверхности, полученное для источника M_2 , представлены на рис. 3.6. Видно, что оба метода визуализации способны адекватно воспроизвести структуру многовихревого течения в застойной зоне. Профиль температуры, измеренный в радиальном направлении (рис. 3.6б), показывает, что основная часть перепада температуры приходится на застойную зону, в то время как во внутренней зоне температура меняется незначительно. Это вызвано интенсивным переносом тепла термокапиллярным течением. Разность температур, измеренная в радиальном направлении вдоль межфазной границы, может быть использована для расчета приращения поверхностного натяжения за счет термокапиллярного механизма $\Delta\sigma_T = \sigma'_T \Delta T$ (здесь $\sigma'_T = 0.17 \text{ dyn} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-1}$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения воды, а ΔT – радиальный перепад температуры в застойной зоне). Для эксперимента, представленного на рисунках 3.6а и 3.6б, разница температур $\Delta T = 5.5 \text{ K}$, что дает $\Delta\sigma_T \approx 0.94 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$. Необходимо также учитывать вязкую силу, действующую на межфазную поверхность со стороны течения, распространяющегося под застойной зоной. Интегральный вклад вязких касательных напряжений можно приблизительно оценить как $\tau = \frac{\eta \Delta v L}{\delta}$, где η – динамическая вязкость воды, Δv – изменение радиальной скорости в приповерхностном слое толщиной δ , а L – радиальный размер застойной зоны. В случае достаточно интенсивного термокапиллярного потока Δv может достигать 2 мм/с на глубине 1 мм, что дает нам $\tau \sim 10^{-2} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ при $L \sim 10^0 \text{ cm}$. Обратите внимание, что приведенное выше значение, рассчитанное по максимальной скорости, завышено, и реальный вклад вязких сил должен быть еще меньше. Видно, что в первом приближении вкладом вязких касательных напряжений можно пренебречь по сравнению с термокапиллярными. Поверхностное давление в застойной зоне, представляющее собой приращение поверхностного натяжения, вызванное концентрационно-капиллярным механизмом, можно определить по изотерме поверхностного давления $\pi(\Gamma)$ для концентрации ПАВ в сжатом слое. Последнее может быть определено путем применения закона сохранения количества нерастворимого ПАВ на границе раздела $\Gamma = \Gamma_0 / (1 - (r_c/R)^2)$, где Γ_0 – начальная концентрация ПАВ в невозмущенном слое, r_c – радиус застойной линии, а R – радиус кюветы. При $\Gamma_0 = 0.19\Gamma_e$ и $r_c/R = 0.73$, что соответствует

эксперименту, представленному на рисунке 3.6а, поверхностное давление равно $\pi \approx 0.9 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Значения касательных напряжений, рассчитанные выше, показаны на графике приращения поверхностного натяжения, вызванного термокапиллярным механизмом, по сравнению с поверхностным давлением в сжатом слое ПАВ (см. рисунок 3.6с, символ красного цвета). Результаты, полученные в других экспериментах с источником типа M_2 , также представлены на том же графике. Из рисунка 3.6с видно, что эти две величины всегда примерно равны друг другу, что соответствует балансу между касательными напряжениями в стационарном состоянии. На первый взгляд этот факт может показаться тривиальным, но прямые экспериментальные измерения, иллюстрирующие баланс касательных напряжений между течением и слоем ПАВ, публикуются впервые.

3.3.3 Связь параметра упругости E и положения застойной линии

Приведённые выше результаты показывают, что для успешного прогнозирования условий, при которых возникнет внутренняя зона с дивергентным течением, поверхностное давление в исходном слое ПАВ необходимо сравнить с величиной касательных напряжений, приложенных к межфазной границе в окрестностях источника. Соотношение этих двух величин известно как число упругости E , безразмерный параметр которого был впервые введен в [30; 31] для случая термокапиллярной конвекции. Когда число упругости становится меньше единицы, слой ПАВ оттесняется от источника, и появляется двухзонная структура течения. Чем меньше E , тем больше застойная линия смещается к периферии (см. рис. 3.4а). В предыдущей главе для геометрии Хеле-Шоу было показано, что положение застойной точки определяется значением E .

В контексте данной главы параметр E также может быть введен для описания формирования внутренней зоны и положения застойной линии. Числителем этого параметра является поверхностное давление при начальной поверхностной концентрации $\pi(\Gamma_0)$, которое может быть взято из изотермы поверхностного давления для конкретного ПАВ. Выражение для знаменателя зависит от способа генерации течения и будет отличаться для разных типов источников.

Если пренебречь влиянием термогравитационной конвекции в случае источника M_2 (как это было сделано выше), то число упругости можно выразить следующим образом:

$$E = \frac{\pi (\Gamma_0)}{\Delta\sigma_T}, \quad (3.1)$$

Для источника V типа знаменатель равен интегральной величине вязких касательных напряжений τ , приложенных к границе раздела со стороны дивергентного течения жидкости в окрестностях источника:

$$E = \frac{\pi (\Gamma_0)}{\tau}. \quad (3.2)$$

Предполагая, что для щелевого зазора между верхним торцом трубки и межфазной границей (или верхним диском в случае источника V_2) профиль скорости описывается законом Пуазейля, интегральная величина касательных напряжений может быть приблизительно рассчитана как $\tau = 3\eta q/2\pi\rho H^2$, где H – ширина зазора, η и ρ – вязкость и плотность воды, а q – массовый расход жидкости через источник.

При расчете знаменателя в случае источника типа M_1 необходимо учитывать вклад обоих механизмов, концентрационно-капиллярного на межфазной поверхности и вязкого механизма в объёме:

$$E = \frac{\pi (\Gamma_0)}{\Delta\sigma_c + \tau} \quad (3.3)$$

где $\Delta\sigma_c = \sigma'_c C$ – это изменение поверхностного натяжения воды, под действием раствора этилового спирта концентрации C , и σ'_c – концентрационный коэффициент поверхностного натяжения.

Продемонстрируем, что в условиях рассматриваемой задачи, зависимость положения застойной линии от числа эластичности должна выглядеть как $r_c/R = 1 - E^n$. Действительно, вид функции должен удовлетворять следующим требованиям: при $E \rightarrow 1$, $r_c \rightarrow 0$ и при $E \rightarrow 0$, $r_c \rightarrow R$. Строго говоря, при $E \rightarrow 1$ размер застойной зоны должен стремиться к размеру источника r_s , однако учитывая, что $r_s \ll R$, этой поправкой в первом приближении можно пренебречь. На рисунке 3.7а приведена зависимость $1 - r_c/R$ от числа эластичности для трех типов источников. Значение E рассчитывается по формулам (3.1) – (3.3). На рисунке 3.7а отсутствуют данные, касающиеся экспериментов

с источником S типа, поскольку для него оказалось проблематично записать выражение для знаменателя E через измеряемые в эксперименте величины. Экспериментальные наблюдения показали, что чем больше размер капли ацетона и чем ближе она расположена к поверхности воды, тем выше интенсивность источника S типа. Однако, поскольку нет способа измерить концентрацию молекул ацетона, адсорбированных на поверхности воды, расчет приращения поверхностного натяжения, концентрационно-капиллярной природы, оказывается невозможным.

Первое, что привлекает внимание при анализе рисунка 3.7а, - это тот факт, что для всех зависимостей размер центральной зоны стремится к нулю по мере того, как число эластичности стремится к единице. Это демонстрирует, что число эластичности позволяет предсказать момент формирования внутренней зоны для любого типа источника. В диапазоне $0 < E < 1$ данные, соответствующие различным источникам, образуют различные зависимости. Более того, данные, описывающие эксперименты с источником M_1 , образуют две отдельные зависимости, существенно различающиеся по наклону. Здесь следует отметить, что источник M_1 является единственным источником, обладающим достаточной мощностью для сжатия слоёв ПАВ в жидко-расширенном фазовом состоянии. Анализ экспериментальных данных показывает, что левая группа относится к экспериментам, в которых ПАВ первоначально находился в газообразной фазе. Правая группа соответствует случаю, когда ПАВ с самого начала уже находилось в жидко-расширенном фазовом состоянии. В отличие от источника M_1 , источники M_2 и V_2 недостаточно интенсивны, чтобы манипулировать слоями ПАВ в жидко-расширенном фазовом состоянии. Обе зависимости, полученные для этих источников (красные квадраты и синие круги на рис. 3.7а), соответствуют состоянию газообразной фазы или самому началу жидко-расширенной.

Аналогичная ситуация наблюдалась в случае плоского течения, который рассматривался в предыдущей главе. В том случае экспериментальные данные, построенные в координатах $x_c/L = f(E)$, сформировали единственную зависимость $x_c/L = 1 - E$ только в том случае, если слой ПАВ оставался в газообразном состоянии. Если на части поверхности в слое ПАВ происходил фазовый переход, то данные формировали иную зависимость. В результате возникало семейство кривых, каждая из которых соответствовала определенной начальной поверхностной концентрации. Таким образом, для определенного E удалось по-

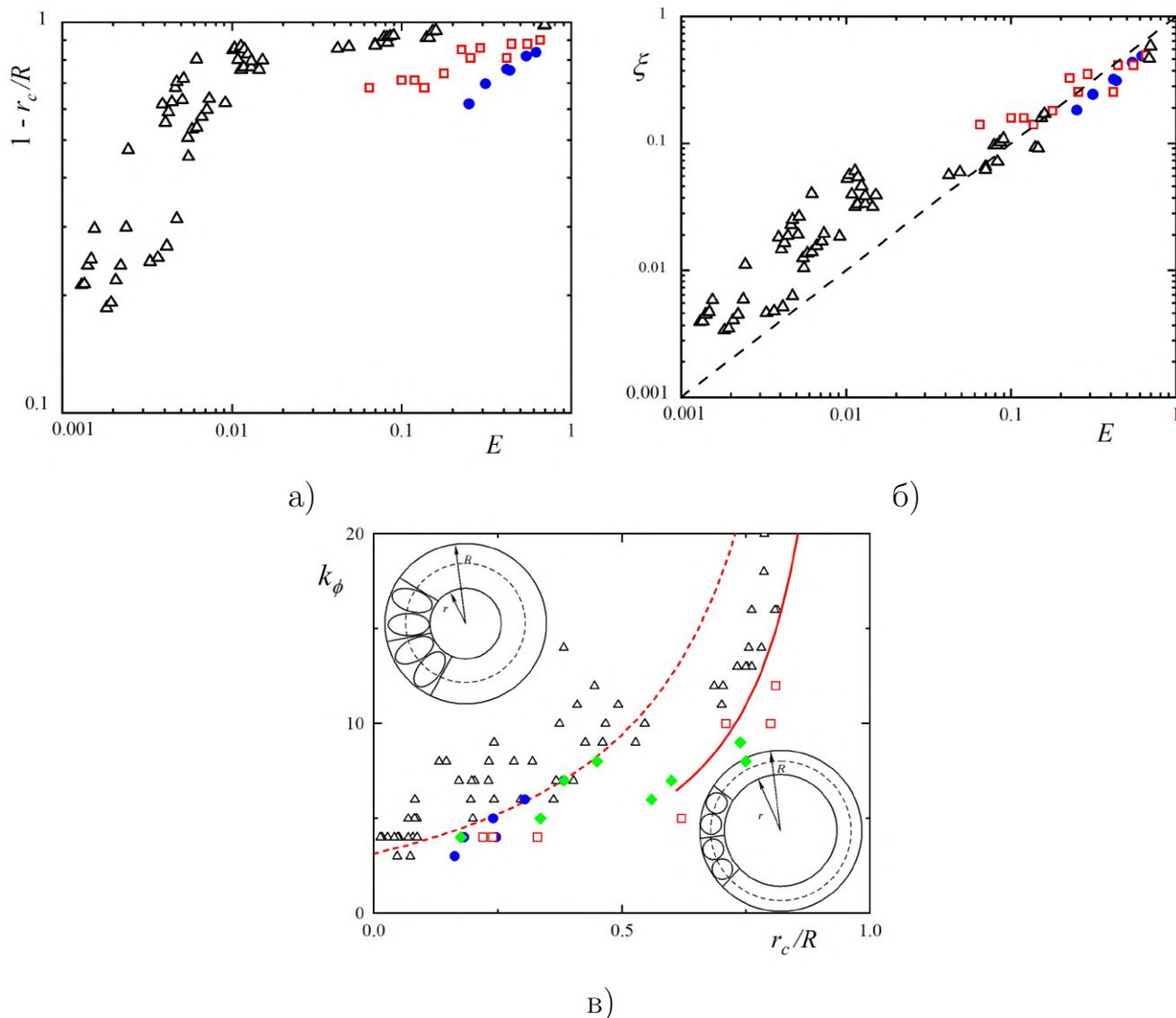


Рисунок 3.7 — (а) Зависимость размера безразмерной застойной зоны от числа упругости для различных типов источников. (б) Зависимость параметра ξ , определяемого уравнением (3.4), от числа упругости для разных типов источников. Пунктирная кривая строится с использованием уравнения (3.4). (в) Азимутальное волновое число многовихревой структуры в зависимости от безразмерного положения застойной линии для различных типов источников. Используя уравнение (3.5), кривые строятся для $m = 1$ (красная сплошная линия) и $m = 2$ (красная пунктирная линия). Символы на всех графиках указывают на различные типы источников: черные треугольники - M_1 , красные квадраты - M_2 , синие круги - V_2 , зеленые ромбы - S .

лучить различные значения положения застойной точки в эксперименте в зависимости от начальной концентрации ПАВ. Точно так же в ситуации, показанной на рисунке 3.7а), группа данных в левой части графика соответствует экспериментам с различными начальными концентрациями и, следовательно, точки внутри этой группы относятся к разным кривым. Невозможность сведения всех экспериментальных данных к одной зависимости происходит из за того, что число упругости определяется через начальные характеристики ПАВ и источника. Это позволяет прогнозировать формирование двухзонной структуры течения при $E = 1$. Однако для того, чтобы найти положение границы между зонами при $E < 1$, необходимо знать концентрацию в сжатом слое ПАВ и интенсивность течения на конечном расстоянии от источника.

Несмотря на близость задач, рассматриваемых в предыдущей и настоящей главе, представление экспериментальных данных в координатах $1 - r_c/R = f(E)$ в данном случае неудобно, поскольку в этом случае положение застойной линии может быть однозначно описано только при фиксированном типе источника, его размере и используемом ПАВ (включая его фазовое состояние). Изменение любого из этих параметров изменит зависимость. Это неудобно для исследователя и не обладает предсказательной силой. Полное решение задачи и выбор соответствующих безразмерных параметров требуют широкого теоретического исследования, включая анализ процессов тепломассообмена как в объеме, так и на поверхности жидкости. Положение границы между двумя зонами может быть определено интегральным балансом встречных касательных напряжений как капиллярной, так и вязкой природы, распределенных сложным образом вдоль радиальной координаты.

Тем не менее, данные, полученные в экспериментах с различными источниками и ПАВ, могут быть описаны единым образом в рамках упрощенной модели взаимодействия течения со слоем ПАВ. Допустим, что это взаимодействие происходит в узкой области вдоль застойной линии, а не по всей поверхности застойной зоны. Это означает, что концентрация ПАВ остается постоянной в застойной зоне, за исключением этой узкой области. Такое допущение может быть оправдано для достаточно малых размеров зоны дивергентного течения. В этом случае воздействие источника на слой поверхностно-активного вещества на расстоянии r_c может быть представлено как $I = \frac{I_0}{(r_c/r_s)^n}$, $r_c \in (r_s, R)$, где I_0 – интенсивность источника на расстоянии, равном его размеру r_s . Показатель

степени n указывает, с какой скоростью интенсивность затухает в радиальном направлении. Действие со стороны слоя ПАВ может быть выражено в терминах поверхностного давления в сжатом слое как $\pi = \frac{\pi_0}{1-(r_c/R)^2}$. Принимая во внимание, что $I = \pi$ в стационарном случае и что $E \equiv \frac{\pi_0}{I_0}$, получаем следующее соотношение между числом упругости и геометрическими параметрами задачи:

$$E = \frac{1 - (r_c/R)^2}{(r_c/r_s)^n} \equiv \xi. \quad (3.4)$$

На рис. 3.7б представлены результаты эксперимента в координатах $\xi(E)$ и зависимость, построенная в соответствии с уравнением (3.4). При расчете значения ξ использовались фактические размеры источников (см. раздел 3.2), а показатель степени был взят $n = 1$ для всех типов источников. Этот выбор показателя степени физически оправдан, так как радиальная скорость в цилиндрических координатах должна уменьшаться как r^{-1} . В случае V_2 течение представляет собой радиальную струю, решение для которой было получено Сквайром [133]. В случае источника M_1 поток генерируется в основном с помощью концентрационного механизма Марангони. Этот вид течения был недавно изучен Банди и Мандре [134; 135]. Ими показано, что радиальная скорость может уменьшаться с радиусом с разной скоростью в зависимости от кинетики сорбции. Если обмен ПАВ между межфазной поверхностью и объемом происходит намного быстрее, чем в гидродинамическом масштабе времени, то радиальная скорость уменьшается как r^{-1} . При обратном соотношении этих характерных времен закон спадания скорости пропорционален $r^{-3/5}$. Учитывая довольно быструю кинетику адсорбции этанола, выбор $n = 1$ представляется обоснованным. Приведенные выше рассуждения можно распространить на течение, генерируемое источником тепла. Действительно, если представить тепло как чрезвычайно быстро растворяющееся ПАВ (тепло рассеивается на два порядка быстрее массы), то закон затухания радиальной скорости r^{-1} также представляется оправданным.

Из рисунка 3.7б видно, что данные, полученные для различных источников, образуют единую зависимость, которая хорошо описывается уравнением (3.4) в диапазоне $0.1 < \xi < 1$, что соответствует малым размерам внутренней зоны при $r_c/R < 0.3$. Это согласие хуже в диапазоне меньших ξ , где приведенное выше допущение теряет силу для достаточно узких застойных зон.

3.3.4 Структура течения на поверхности застойной зоны для случая $E < 1$

Наблюдения за вихревой структурой течения, формирующейся на границе раздела в застойной зоне показало, что размер и количество вихрей не зависят от типа и интенсивности источника и поверхностного давления в слое ПАВ и определяются только шириной застойной зоны. Другими словами, для фиксированного положения застойной линии, многовихревая структура одинакова для всех типов источников (см., например, рисунок 3.4б). На рисунке 3.7в показана зависимость азимутального волнового числа $k_\varphi = 2\pi/\lambda_\varphi$ (где λ_φ – длина волны вихревой структуры в радианах в азимутальном направлении), численно равного половине числа вихрей, от радиуса застойной линии, нормированной на радиус кюветы R . Видно, что, независимо от типа источника, его интенсивности и начальной поверхностной концентрации ПАВ, все экспериментальные данные образуют единую зависимость, которую можно описать следующим уравнением:

$$k_\varphi = \frac{\pi m (1 + r_c/R)}{2(1 - r_c/R)} \quad (3.5)$$

где $m = l_r/l_\varphi$ – отношение радиальных и азимутальных размеров одного вихря. Уравнение (3.5) было получено из предположения, что целое число вихревых пар, радиальный размер которых равен ширине застойной зоны, полностью заполняет застойную зону (как показано на рисунке 3.7в). Видно, что при малых размерах конвективной зоны результаты экспериментов лучше описываются кривой с $m = 2$ (красная пунктирная линия на рисунке 3.7в), которая соответствует вихрям, вытянутым в радиальном направлении. Для узкой застойной зоны наилучшее приближение для заданных данных получено при $m = 1$ (красная сплошная линия на рисунке 3.7в). Такое изменение геометрии вихревой структуры может быть связано с переходом от цилиндрической геометрии к плоской. Действительно, поскольку радиальная скорость уменьшается как $1/r$, основные изменения вязких касательных напряжений под застойной зоной происходят ближе к центру. В случае широкой застойной зоны, когда r_c/R достаточно мал, вязкие касательные напряжения под слоем ПАВ существенно изменяются между застойной линией и боковой границей кюветы, и влияние цилиндрической геометрии оказывается более существенным. Вихри

в этом случае вытянуты в радиальном направлении, а их центры смещены к застойной линии (см. рис. 3.4а, IV). Если $r_c/R > 0.6$, застойная зона оказывается далеко от источника, и изменения вязких касательных напряжений в пределах застойной зоны становятся достаточно малыми, чтобы считать геометрию плоской в первом приближении. Этот переход приводит к появлению более симметричных вихрей.

В конце этого раздела необходимо обсудить разброс, который хорошо виден на рисунке 3.7в между данными по экспериментам с источником M_1 и всеми остальными источниками. Причиной этого является этанол, который используется для создания концентрационно-капиллярного течения. Этанол сам по себе является ПАВ, хотя и не классическим. Он демонстрирует поверхностно-активные свойства на поверхности воды. Накапливаясь в объеме и на границе раздела, он способен частично изменять поверхностно-активные свойства нерастворимого ПАВ, изменяя, таким образом, условия эксперимента. Это влияние зависит как от концентрации этанола, так и от продолжительности эксперимента. К сожалению, этого фактора нельзя избежать или каким-то образом принять во внимание. Влияние этанола проявляется не только в разбросе данных, но и в форме вихрей. Центры вихрей, образованных в случае источника M_1 , всегда смещены немного ближе к периферии застойной зоны (см., например, соответствующие изображения на рис. 3.4), тогда как для всех других конструкций источников центры вихрей расположены симметрично относительно застойной зоны. Этот же фактор приводит к большему количеству вихрей по сравнению с другими источниками при фиксированном размере застойной зоны, что видно на рисунке 3.7в.

3.3.5 Структура течения на поверхности застойной зоны для случая $E > 1$

При $E > 1$ внутренняя зона с дивергентным течением не формируется, и вся межфазная поверхность представляет собой застойную зону. Однако в жидкости по-прежнему могут развиваться течения как на межфазной поверхности, так и в объеме, но произойдет это или нет, зависит от типа используемого ис-

точника. В случае источника S типа жидкость и на межфазной границе и в объеме всегда неподвижна при $E > 1$. При использовании источников V или M типа, которые могут генерировать течение в объеме жидкости, при очень малой интенсивности источника под межфазной поверхностью развивается слабое осесимметричное течение. В то же время межфазная поверхность остается неподвижной. Кратко такой конвективный режим описывался в разделе 3.3.1 (см. рисунок 3.1б). По мере увеличения интенсивности источника в какой-то момент на межфазной границе начинает формироваться медленное многовихревое течение, аналогичное описанному выше (рис. 3.8). Однако в случае $E > 1$ количество вихрей зависит от интенсивности источника. По мере увеличения интенсивности источника на межфазной границе сперва образуется двухвихревое течение (см. рис. 3.8а и рис. 3.9а). При дальнейшем увеличении интенсивности количество вихрей увеличивается до четырех (рисунок 3.8б), шести (рисунок 3.8в) и восьми (рисунок 3.8г). Максимальное количество вихрей (без образования внутренней зоны), наблюдаемое в экспериментах, составляло десять. Описанная перестройка течения на межфазной границе при увеличении интенсивности источника происходит через образование новой центробежной струи истекающей из источника, которая порождает новую пару вихрей (рис. 3.8д)). Отметим, что вихревые структуры с $k_\varphi > 1$ наблюдались как при $E < 1$, так и при $E > 1$, а вариант с $k_\varphi = 1$ (двухвихревая структура течения) был обнаружен только при $E > 1$. Структуры, представленные на рис. 3.8, остаются стабильными с течением времени, по крайней мере, в течение нескольких минут, что типично для одного эксперимента. Переходы между режимами течения, соответствующими различному числу вихрей, являются обратимыми при обратном изменении интенсивности источника.

В случае источника типа M_2 (см. рис. 3.9а) радиальное распределение температуры на поверхности представляет из себя плавную кривую (см. рис. 3.9б) на которой нет излома, подобного тому, который хорошо виден на рисунке 3.6б. Отсутствие излома хорошо объясняется отсутствием внутренней зоны с интенсивным дивергентным течением. Вихревое движение оказывается слишком медленным, чтобы оставить заметный след на температурном поле (для сравнения см. рис. 3.6а). Поскольку при $E > 1$ термокапиллярные касательные напряжения полностью компенсируются концентрационно-капиллярными, то несмотря на относительную слабость, термогравитационная конвекция остается един-

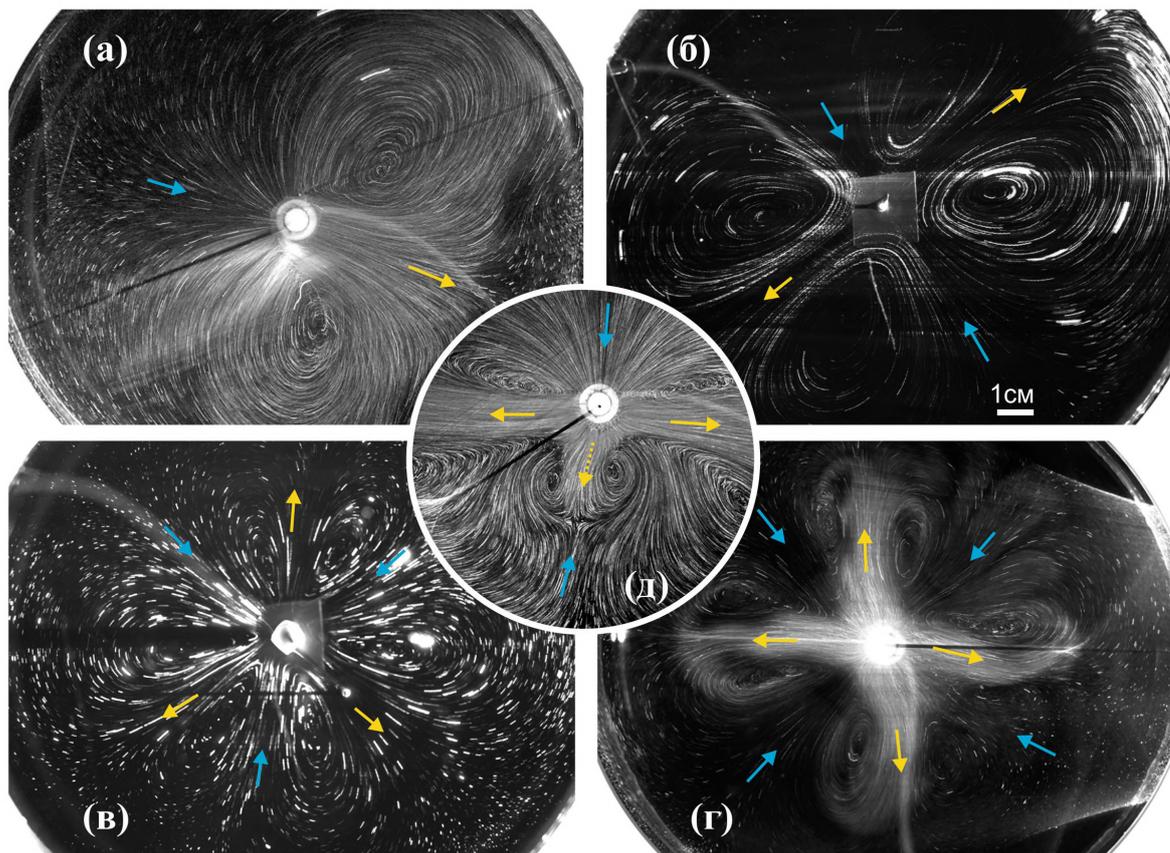
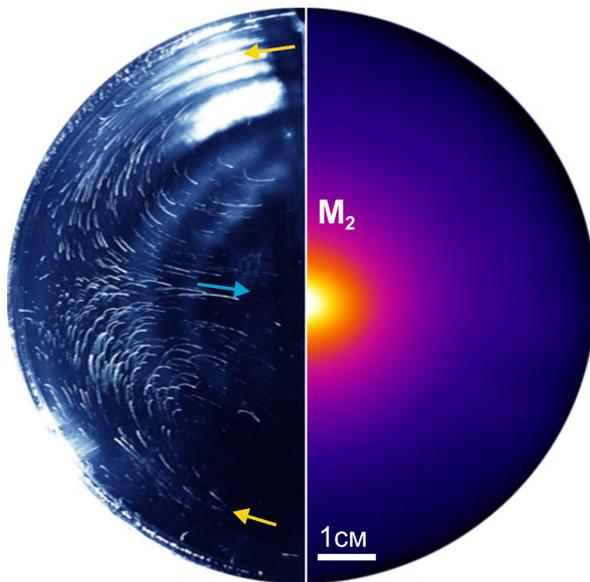


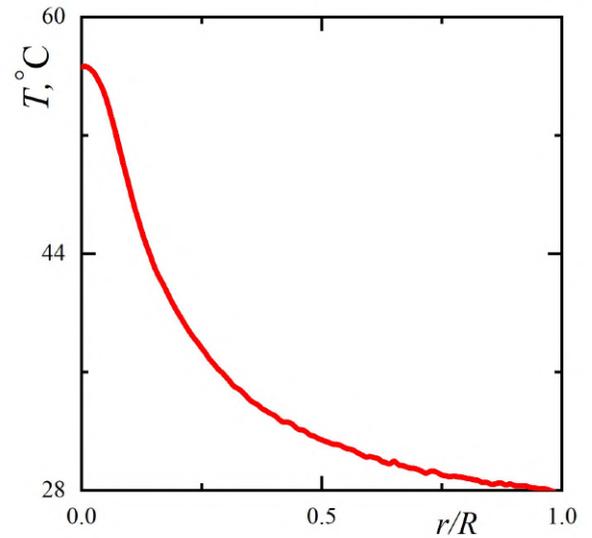
Рисунок 3.8 — Структура поверхностного течения для $E \geq 1$, (а) $k_\phi=1$, источник типа M_1 : $q=0.003$ г/с, $C=2.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.375$, $t_{exp}=3.2$ с; (б) $k_\phi=2$, источник типа V_1 : $q=0.13$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.43$, $t_{exp}=7$ с; (в) $k_\phi=3$, источник типа V_2 : $q=0.19$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.18$, $t_{exp}=7$ с; (г) $k_\phi=4$, источник M_1 тип: $q=0.017$ г/с, $C=1.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.15$, $t_{exp}=4$ с; (д) $k_\phi=2$, переход к $k_\phi=3$, источник типа M_1 : $q=0.011$ г/с, $C=2.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.2$, $t_{exp}=3.2$ с.

ственным движущим механизмом, который отвечает за развитие вихревого течения на межфазной поверхности.

Обратим внимание ещё раз, что при $E \geq 1$ образование многовихревых структур наблюдалось не для всех типов источников, так в случае источника S типа они никогда не наблюдались. По всей видимости, это указывает на то, что за возникновение вихревых структур ответственны не эффекты на межфазной поверхности сами по себе, а главным образом наличие течения в объёме под ней. Движение в объёме всегда генерируют источники V и M типа, где многовихревая структура наблюдается как при $E < 1$, так и при $E > 1$. Для источника S типа многовихревая структура развивается только при $E < 1$, когда радиальное течение, сформированное в центральной части за счет концентрационно-капиллярного механизма, подныривает под застойную линию и



а)



б)

Рисунок 3.9 — (а) Структура потока, визуализируемая на границе раздела с помощью индикаторов (левая половина), и инфракрасное изображение границы раздела (правая половина), оба получены в том же эксперименте с источником типа M_2 для случая $E \geq 1$: $k_\phi=1$, $P=90$ Вт, $\Gamma/\Gamma_e=0.55$, $t_{exp}=15$ с. (б) Температурный профиль, измеренный в радиальном направлении.

распространяется под застойной зоной. Чтобы прояснить роль объемного течения в формировании многовихревой структуры, были проведены два дополнительных эксперимента.

В первом эксперименте в объеме жидкости соосно располагался коаксиальный кольцевой барьер. Верхняя кромка барьера при этом была на 2 - 3 мм ниже межфазной поверхности жидкости (рис. 3.10, левая сторона). Это позволило ограничить область существования объемного течения лишь центральной зоной. В то же время поверхностное течение могло свободно распространяться до границы кюветы. Параметр упругости E был подобран таким образом, чтобы радиус застойной линии совпадал с радиусом барьера. Как оказалось, в этом случае в застойной зоне не происходило формирование многовихревой структуры, и межфазная поверхность оставалась неподвижной. На втором этапе эксперимента число упругости несколько увеличивали путём уменьшения интенсивности источника. Это приводило к сдвигу застойной линии к центру так, чтобы часть застойной зоны попадала внутрь области, ограниченной барьером. Схема течения, наблюдаемая в этом случае, представлена на рисунке 3.10, с левой стороны. Как можно видеть, многовихревое течение развивается на части

межфазной границы, расположенной внутри барьера. С внешней же стороны барьера, отсекающего объёмное течение от периферии, вихри не образуются, несмотря на общую межфазную поверхность по обе стороны от барьера.

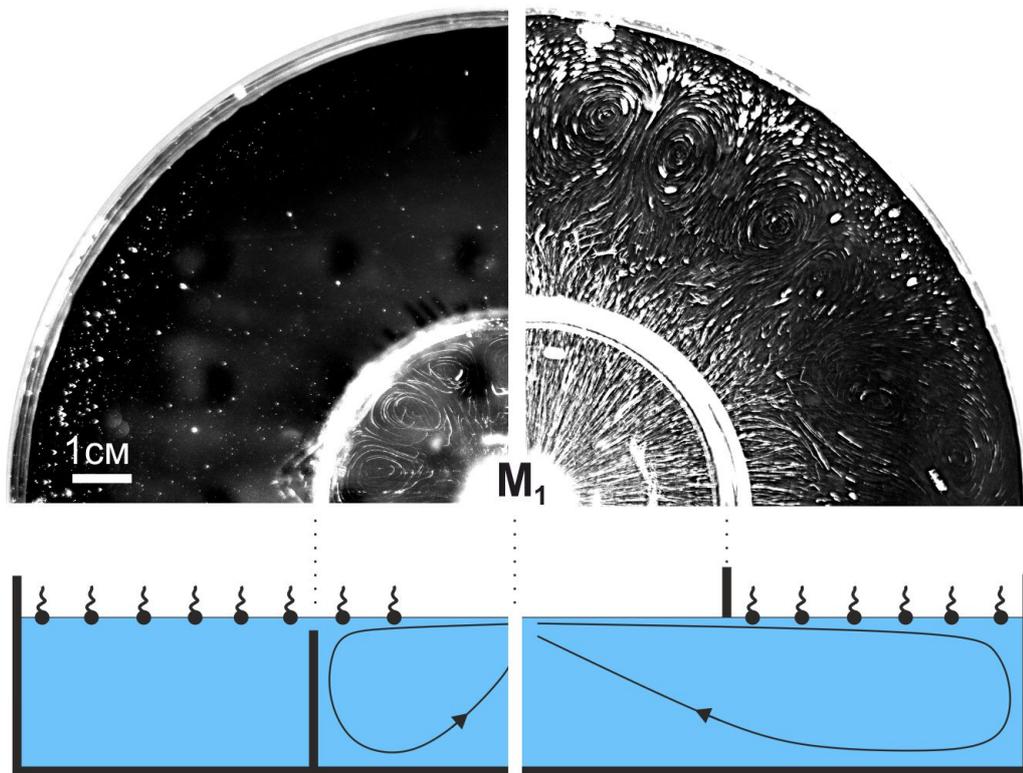


Рисунок 3.10 — Структура поверхностного течения, наблюдаемая в экспериментах с барьером, расположенным в объеме жидкости (левая сторона): $q=0.013$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.45$, $t_{exp}=7$ с; или в газовой фазе (правая сторона): $q=0.036$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.35$, $t_{exp}=0.8$ с.

Во втором эксперименте соосный кольцевой барьер располагался со стороны газовой фазы и касался поверхности жидкости, тем самым разделяя межфазную поверхность на две изолированные области (рис. 3.10 правая сторона). В то же время объёмное течение могло свободно циркулировать во всём объёме жидкости. ПАВ наносился только на внешнюю область межфазной поверхности жидкости. Параметр эластичности E , аналогично первому эксперименту, подбирался так, чтобы положение застойной линии совпадало с положением барьера. Как можно увидеть, в этом случае в застойной зоне формируется многовихревая структура, хотя межфазная поверхность с двух сторон ограничена твёрдыми границами и не имеет общей поверхности с источником. Единственным источником движения на поверхности в этом случае может быть лишь диффузия импульса со стороны объёмного течения.

3.3.6 Структура течения в объёме жидкости

Приведённые выше эксперименты, демонстрируют, что наличие течения под застойной зоной является необходимым условием для развития многовихревой структуры течения. Но при этом сами вихри зарождаются не в объёме, а на межфазной границе, что подтверждается следующими экспериментальными наблюдениями. На рис. 3.11 приведена структура течения, наблюдаемая на поверхности и в объёме жидкости, для трех горизонтальных и одного вертикального сечений. Поскольку приведённый эксперимент соответствует случаю $E < 1$, то на межфазной границе формируются две зоны, разделенные застойной линией радиуса r_c (см. рис. 3.11, сектор I). На глубине всего 0.5 мм картина течения уже другая, здесь радиальное течение распространяется под зоной застоя, сохраняя осевую симметрию на некотором расстоянии (см. рис. 3.11, сектор II). Ниже по течению начинают формироваться отдельные струи (периодические в азимутальном направлении), которые достигают границы кюветы. Между этими струями формируется пара вращающихся навстречу друг другу вихрей. На глубине 5 мм (рис. 3.11, сектор III) картина течения качественно отличается от описанных выше, никаких следов вихревых структур здесь не наблюдается, а дивергентное течение остаётся осесимметричным до границы кюветы. Результаты, показанные на рис. 3.11 демонстрируют, что вихри возникают на межфазной границе в застойной зоне, где их интенсивность максимальна. Под поверхностью они быстро затухают с глубиной, полностью уступая место осесимметричному радиальному течению на глубине около 2 мм. В приведённых в данной главе экспериментах размеры отдельного вихря вдоль свободной поверхности и поперек неё различались в 10-70 раз в зависимости от размеров застойной зоны.

Структура объёмного течения, наблюдаемая в осевом поперечном сечении цилиндрической кюветы, приведена на рисунке 3.11, сектор IV. Хорошо видно, как течение подныривает под застойную зону. Дальнейшее движение жидкости под застойной зоной приводит к образованию вязкого пограничного слоя. На поверхности наблюдается медленное движение трассеров в застойной зоне. Это движение может распространяться в том же направлении, что и поток под

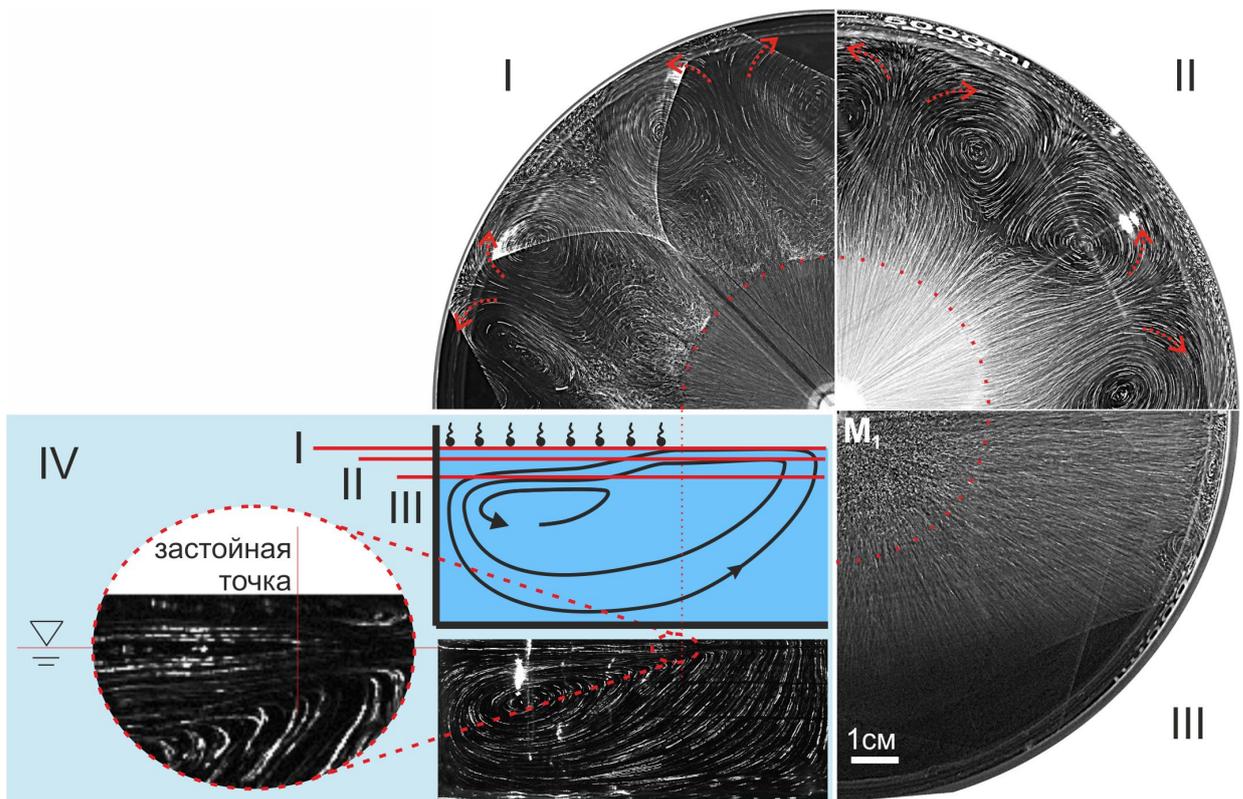


Рисунок 3.11 — Структура течения, наблюдаемая в горизонтальных плоскостях, расположенных на: I - поверхности, $t_{exp}=1.5$ с; II - глубина 0.5 мм, $t_{exp}=5$ с; III - глубина 5 мм, $t_{exp}=0.8$ с, для источника M_1 : $q=0.002$ г/с, $C=2.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.15$. IV - схема расположения лазерного ножа (вверху) и структура течения, наблюдаемая в осевом поперечном сечении цилиндрической кюветы (внизу).

поверхностью, или в противоположном направлении, в зависимости от азимутальной ориентации лазерного ножа относительно вихревой структуры.

3.3.7 Влияние реологических свойств слоя ПАВ на формирование многовихревой структуры.

Все описанные до сих пор эксперименты проводились только с одним ПАВ, а именно с олеиновой кислотой. Для изучения влияния свойств ПАВ на структуру течения также были выполнены эксперименты со стеариновой кислотой. Оба ПАВ являются жирными кислотами и имеют близкий химический состав из 18 атомов углерода, но различаются по структуре молекулы, что

вызывает разницу в свойствах (см. раздел 3.2.3). Эксперименты проводились с источником S -типа, интенсивность которого была фиксированной. В то же время поверхностные концентрации обоих ПАВ подбирались таким образом, чтобы реализовать случай $E < 1$ и обеспечить близкий радиус застойной линии для обоих ПАВ.

Результаты визуализации течения на межфазной поверхности представлены на рисунке 3.12. Видно, что поверхность в застойной зоне остается неподвижной в случае стеариновой кислоты, в то время как на поверхности, занятой молекулами олеиновой кислоты, развивается многовихревая структура. Принимая во внимание близкий размер застойной зоны и одинаковую интенсивность источника, можно сделать вывод, что в обоих слоях ПАВ одинаковое поверхностное давление, хотя оно достигнуто при разных поверхностных концентрациях. Последний факт и различия в изотерме поверхностного давления ПАВ обуславливают разницу в упругости слоев. Однако, в отличие от осесимметричного радиального течения, которое сжимает слой, многовихревое течение не меняет поверхностную концентрацию, вызывая только сдвиговые деформации в слое ПАВ. Таким образом, диссипация энергии вихревого движения жидкости происходит только за счёт вязких напряжений как в слое ПАВ так и в жидкости субфазы, но не зависит от упругих свойств слоя. Принимая во внимание, что жидкость в обоих экспериментах одна и та же, а именно вода, разница в поверхностной сдвиговой вязкости является единственной причиной, объясняющей разницу между результатами, полученными для слоев олеиновой и стеариновой кислот. Значение этого параметра может сильно варьироваться для разных ПАВ, образующего адсорбированный слой. Для большинства растворимых ПАВ поверхностная сдвиговая вязкость составляет величину порядка 10^{-5} дин·с/см, и $10^{-4} - 10^{-3}$ дин·с/см для нерастворимых ПАВ [99]. Но существуют также ПАВ, молекулы которых из-за сильного взаимодействия образуют адсорбированные слои с аномально высокой вязкостью при сдвиге, достигающей значения 10^{-1} дин·с/см или даже выше [136].

Из-за различий в молекулярной структуре и, следовательно, в межмолекулярном взаимодействии адсорбированные слои, состоящие из олеиновой или стеариновой кислоты, демонстрируют различные поверхностные реологические свойства. Для слоев с поверхностным давлением в несколько дин/см поверхностная сдвиговая вязкость составляет 10^{-4} дин·с/см для олеиновой кислоты [99] и

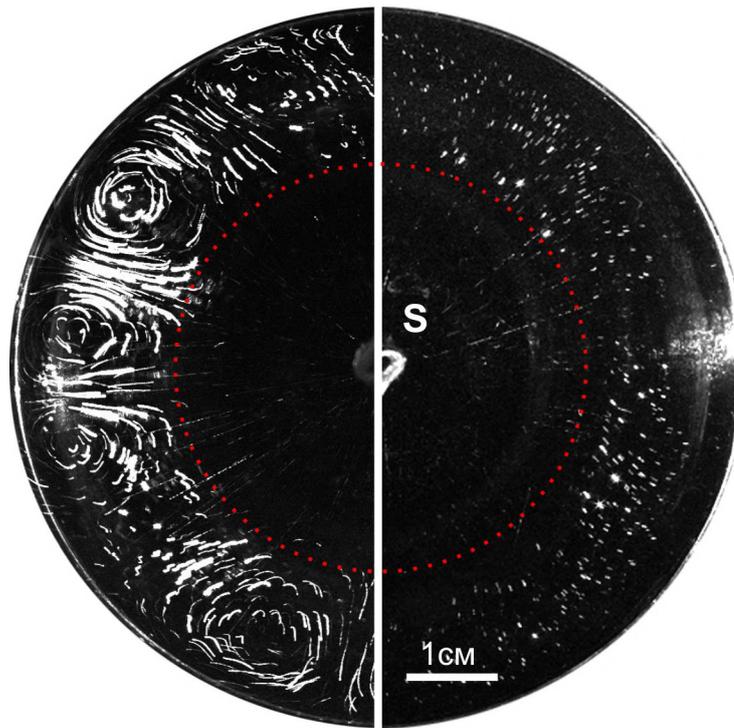


Рисунок 3.12 — Структура поверхностного течения, создаваемая источником S-типа ($d=1.8$ мм, $h=1.5$ мм) на границе раздела, занятой молекулами олеиновой кислоты $\Gamma/\Gamma_e=0.33$, $t_{exp}=10$ с (левая сторона) и молекулами стеариновой кислоты $\Gamma/\Gamma_e=0.65$, $t_{exp}=10$ с (правая сторона).

10^{-3} дин·с/см для стеариновой кислоты [89] в широком диапазоне поверхностных концентраций. По всей видимости, эта разница в поверхностной сдвиговой вязкости на один порядок ответственна за наблюдаемые различия в структуре течения.

3.3.8 Возможный механизм формирования вихревых структур в застойной зоне.

Обсудим теперь возможный механизм, ответственный за формирование многовихревого течения в застойной зоне. Этот механизм должен учитывать экспериментальные факты, изложенные выше. Многовихревое течение может возникать только на границе раздела, содержащей ПАВ. Необходимым условием его появления является наличие дивергентного потока под поверхностью раздела (независимо от природы этого потока), который переносит молекулы

ПАВ, тем самым сжимая слой. Когда поток под поверхностью раздела недостаточно интенсивен или поверхностная сдвиговая вязкость достаточно велика, слой ПАВ остается полностью неподвижным даже при наличии течения в объеме, и многовихревая структура не возникает. Увеличение интенсивности течения в объеме или уменьшение поверхностной сдвиговой вязкости приводит к возникновению вихревого движения в застойной зоне. Многовихревое течение возникает на границе раздела, где оно является наиболее интенсивным, и быстро затухает с глубиной в пределах узкого приповерхностного слоя. На большей глубине течение сохраняет свою первоначальную осесимметричную структуру.

Приведённые выше экспериментальные факты свидетельствуют о том, что вихреобразование можно рассматривать как результат неустойчивости слоя ПАВ, возникающей пороговым образом, когда воздействие со стороны течения в объеме превышает определенный уровень. С этой точки зрения слой ПАВ следует рассматривать как самостоятельный гидродинамический объект чья динамика описывается отдельным уравнением. Этот подход был впервые предложен Буссинеском, а затем обобщен Скривеном, и называется моделью Буссинеска–Скривена [137]. В рамках этой модели межфазный слой рассматривается как двумерная ньютоновская жидкость с присущими ей поверхностными сдвиговой η_s и дилатационной η_d вязкостями. Вязкие касательные напряжения, приложенные к слою ПАВ со стороны потока, рассматриваются при этом как распределённая внешняя сила действующая на каждый элемент двумерного жидкого континуума. Объёмная скорость жидкости v должна быть связана со скоростью на межфазной поверхности u_s :

$$\eta \left. \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} \right|_{z=0} = -\nabla_s \Pi + \eta_s \nabla_s^2 \mathbf{u}_s + \eta_d \nabla_s (\nabla_s \cdot \mathbf{u}_s) \quad (3.6)$$

Это уравнение является двумерным аналогом уравнения Стокса для сжимаемой жидкости, в котором вязкое воздействие со стороны жидкости субфазы входит как внешняя сила, действующая на каждый элемент двумерного континуума.

Для нерастворимого ПАВ уравнение можно упростить. В случае, когда характерное время формирования градиента поверхностного давления $\tau_M = \eta L / E_0$ много меньше по сравнению с характерным конвективным временем $\tau_f = L / U$, слой ПАВ ведёт можно считать несжимаемым. Модуль упругости Марангони для разрежённых слоёв ПАВ $E_0 \sim 10^{-1}$ дин·см⁻¹. Поскольку характерная скорость $U \sim 10^{-1}$ см·с⁻¹ на поверхности застойной зоны протяжённо-

стью $L \sim 10^0$ см, то слой нерастворимого ПАВ в рассматриваемой задаче ведёт себя как несжимаемый. Тогда уравнение (3.6) сводится к следующему:

$$\eta \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\nabla_s \Pi + \eta_s \nabla_s^2 \mathbf{u}_s, \quad \nabla_s \cdot \mathbf{u}_s = 0. \quad (3.7)$$

В случае однонаправленного течения скорость на межфазной поверхности $\mathbf{u}_s = 0$, соответственно, слой ПАВ находится в состоянии покоя, поскольку вязкие касательные напряжения со стороны субфазы уравниваются градиентом поверхностного давления:

$$\eta \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\nabla_s \Pi, \quad \nabla_s \cdot \mathbf{u}_s = 0. \quad (3.8)$$

Напомним, что как было показано в параграфе 2.3.4 скорость в застойной зоне не обязана точно равняться нулю. При наличии градиента концентрации ПАВ скорость на поверхности будет отлична от нуля и может достигать значений 10^{-2} см/с за счёт эффекта поверхностной диффузии, особенно заметного в разрежённых слоях ПАВ.

Уравнение (3.8) описывает состояние механического равновесия слоя ПАВ, которое является основным состоянием системы. Будем рассматривать возникновение периодической вихревой структуры в застойной зоне как результат потери устойчивости механического равновесия слоя ПАВ. Является ли это состояние стабильным, как в случае слоя стеариновой кислоты, или нестабильным, как в случае слоя олеиновой кислоты, будет зависеть от соотношения конкурирующих механизмов, которые, с одной стороны, дестабилизируют слой и, с другой стороны, рассеивают энергию возникающих возмущений. Таким образом, предлагается рассматривать формирование многовихревого движения как результат неустойчивости механического равновесия двумерного слоя жидкости. В определенном смысле задачу о возникновении многовихревого течения можно рассматривать как двумерный аналог известной задачи Рэля-Бенара.

Основываясь на предложенном механизме формирования многовихревого течения, можно ввести безразмерный управляющий параметр задачи, сравнивая характерные временные масштабы стабилизирующих и дестабилизирующих процессов. Для этого рассмотрим застойную зону длиной L (см. рис. 3.13), образованную на границе раздела вблизи барьера однонаправленным потоком, распространяющимся вдоль оси x со скоростью U_0 . Под неподвижной застойной

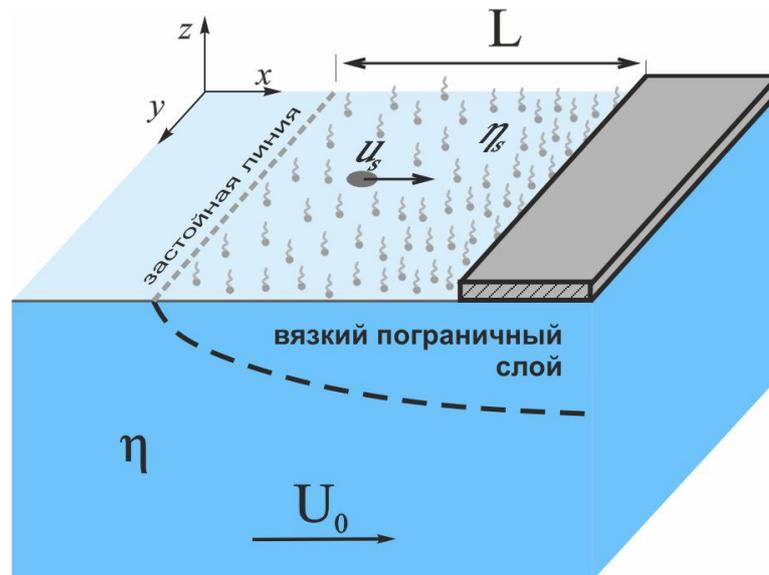


Рисунок 3.13 — Схема формирования застойной зоны под действием однонаправленного течения и размерные управляющие параметры неустойчивости слоя ПАВ.

зоной формируется вязкий пограничный слой толщиной δ . В основном состоянии внешняя по отношению к двумерному слою вязкая сила уравнивается градиентом поверхностного давления в каждой точке на границе раздела, в результате чего слой ПАВ находится в состоянии механического равновесия. Ситуация аналогична ситуации, возникающей в задаче Рэлея–Бенара, где плаучность уравнивается градиентом объемного давления в каждой точке объёма, когда система находится в основном состоянии.

Предположим далее, что возмущение скорости относительно величины локальной равновесной скорости происходит непосредственно под застойной зоной. Это увеличение скорости приведет к локальному увеличению удельной вязкой силы, которая, в свою очередь, локально нарушает баланс сил на границе раздела. Таким образом, возмущение скорости приводит к появлению избыточной вязкой силы f_v (по отношению к равновесной), которая больше не уравнивается локальным значением градиента поверхностного давления. В результате примыкающий элемент двумерного слоя начнет перемещаться в направлении потока. Стабилизирующие механизмы, такие как поверхностная сдвиговая вязкость и объёмная вязкость, способны замедлять рост возмущения или даже сделать его развитие невозможным, тем самым предотвращая развитие неустойчивости. Вязкая сила f_v , приводящая в движение элемент поверхности, имеет порядок $\sim \sigma_{xz} L^2$, где $\sigma_{xz} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \Big|_{z=0}$ - удельная вязкая сила. Вязкое

сопротивление из-за поверхностной сдвиговой вязкости, которое препятствует движению границы раздела, имеет порядок $\eta_s u_s$. Когда эти две силы уравновешены, установившаяся скорость элемента поверхности $u_s \sim \sigma_{xz} L^2 / \eta_s$. Таким образом, масштаб конвективного времени равен $\tau_f \sim L / u_s \sim \eta_s / \sigma_{xz} L$. Возмущение скорости рассеивается вязкими силами в объёме, временной масштаб которых имеет порядок $\tau_{dis} \sim L^2 / \nu$. Таким образом, безразмерный параметр, ответственный за возникновение неустойчивости в слое ПАВ может быть определен как:

$$Ra_s = \frac{\tau_{dis}}{\tau_f} = \frac{\sigma_{xz} L^3}{\nu \eta_s}. \quad (3.9)$$

В дальнейшем будем называть этот новый безразмерный параметр поверхностным числом Рэлея, а неустойчивость в слое ПАВ – SDSL (Shear Driven Surfactant Layer) неустойчивостью.

Этот безразмерный параметр можно получить напрямую из уравнения баланса касательных напряжений. Рассмотрим малые возмущения состояния механического равновесия \mathbf{u}_s , $\Pi + \pi$ and $\mathbf{V} + \mathbf{v}$. Подставим эти возмущения в уравнение 3.7. Пренебрегая слагаемыми второго порядка малости и принимая во внимание уравнение 3.8 получим следующее уравнение для возмущений:

$$\Gamma \frac{\partial \mathbf{u}_s}{\partial t} = -\nabla_s \pi + \eta_s \nabla_s^2 \mathbf{u}_s - \eta \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} \Big|_{z=0}, \quad \nabla_s \cdot \mathbf{u}_s = 0. \quad (3.10)$$

Запишем уравнение в безразмерном виде используя L и δ как единицы длины в x и z направлениях, соответственно, L^2 / ν как единицу времени, ν / L и U_0 как единицу измерения скорости на поверхности и в объёме, соответственно, и $\eta_s \nu / L^2$ как единицу измерения поверхностного давления. Тогда уравнение можно переписать в следующем виде:

$$P \frac{\partial \hat{\mathbf{u}}_s}{\partial \hat{t}} = -\nabla_s \hat{\pi} + \nabla_s^2 \hat{\mathbf{u}}_s - Ra_s \frac{\partial \hat{\mathbf{v}}}{\partial \hat{z}} \Big|_{\hat{z}=0}, \quad \nabla_s \cdot \hat{\mathbf{u}}_s = 0. \quad (3.11)$$

Таким образом, в уравнении фигурируют два безразмерных параметра. Если по аналогии с объемной кинематической вязкостью ввести поверхностную кинематическую вязкость, определяемую как $\nu_s = \eta_s / \Gamma$, то безразмерный параметр в левой части уравнение запишется как $P = \Gamma \nu / \eta_s = \nu / \nu_s$. Он характеризует отношение диффузии импульса в объёме жидкости и на границе

раздела и является аналогом числа Прандтля в исследуемой задаче. Этот параметр имеет порядок 10^{-5} , что указывает на пренебрежимо малую инерцию слоя ПАВ по сравнению с инерцией жидкости в объеме и позволяет пренебречь нестационарным членом в левой части уравнения. Второй безразмерный параметр $Ra_s = \eta U_0 L^3 / \eta_s \nu \delta$ - поверхностное число Рэлея, если принять во внимание, что $\eta U_0 / \delta$ - это удельная вязкая сила.

Поскольку удельная вязкая сила зависит от профиля скорости под застойной зоной, выражение для поверхностного числа Рэлея будет отличаться для разных типов течений. В рассматриваемой задаче течение, распространяющееся под застойной зоной, в первом приближении можно рассматривать как однонаправленное со скоростью U_0 за пределами вязкого пограничного слоя. Образование такого вязкого пограничного слоя хорошо видно на вставке на рис. 3.11,IV. Удельная вязкая сила в этом случае может быть выражена как $\sigma_{xz} = (\eta \rho U_0^3 / L)^{1/2}$ [138], а поверхностное число Рэлея принимает следующий вид:

$$Ra_s = \left(\frac{\eta \rho U_0^3}{L} \right)^{1/2} \frac{L^3}{\nu \eta_s} = \frac{\rho U_0^2 \delta L^2}{\nu \eta_s} = \frac{p \Delta Q L^2}{\nu \eta_s}. \quad (3.12)$$

здесь δ - толщина вязкого пограничного слоя, $p = \rho U_0$ - импульс единичного жидкого объёма, $\Delta Q = U_0 \delta$ - падение удельного расхода жидкости на дистанции L . В этом виде параметр Ra_s очень похож на классическое число Рэлея. Место вектора g , ответственного за существование массовой силы, действующей на жидкий элемент, обладающий массой, занял импульс набегающего потока, обеспечивающий существование силы, действующей на 2-D элемент слоя ПАВ. Перепад плотности жидкости $\beta \Delta T$ на слое толщиной h сменился перепадом расхода жидкости ΔQ на участке потока длиной L под слоем ПАВ. Показатель степени при характерном размере L уменьшился с трёх до двух, что отражает пониженную размерность континуума, в котором развивается неустойчивость.

Интересно отметить, что поверхностное число Рэлея также может быть выражено в терминах известных безразмерных параметров, которые описывают по отдельности характеристики течения и характеристики слоя ПАВ.

$$Ra_s = \frac{Re^{3/2}}{Bq}. \quad (3.13)$$

Здесь $Re = U_0 L / \nu$ - число Рейнольдса, которое характеризует течение в объёме жидкости, обеспечивающего поток импульса в двумерный слой ПАВ. Вторым безразмерным параметром $Bq = \eta_s / \eta L$ является число Буссинеска, которое используется для сравнения поверхностных и объёмных вязких сил. Его можно представить как отношение двух характерных масштабов задачи $Bq = l_{SD} / L$, где $l_{SD} = \eta_s / \eta$ - так называемая длина Саффмана–Дельбрюка [96]. Поверхностная вязкость доминирует на масштабах меньших чем l_{SD} , а на много больших масштабах определяющую роль начинает играть объёмная вязкость.

Оценим критическое значение для поверхностного числа Рэлея, используя результаты, полученные в этой главе. Для экспериментов, представленных на рис. 3.12, максимальная скорость потока, измеренная за пределами вязкого пограничного слоя в застойной зоне, составляет $U_0 \sim 1$ см/с. Для застойной зоны шириной $L \approx 1$ см, образованной слоями олеиновой и стеариновой кислот, которые имеют поверхностную вязкость сдвига порядка $\sim 10^{-4}$ дин·с/см [99] и $\sim 10^{-3}$ дин·с/см [89], поверхностное число Рэлея равно 10^5 и 10^4 соответственно. Таким образом, критическое значение лежит в диапазоне $10^4 < Ra_s^* < 10^5$.

Другой эксперимент, который может быть использован для оценки критического значения поверхностного числа Рэлея, представлен на рисунке 3.5. В этом случае SDSL неустойчивость возникает из-за увеличения интенсивности источника, а свойства слоя ПАВ остаются неизменными. Поскольку интенсивность течения в рассматриваемой ситуации быстро уменьшается в радиальном направлении, неустойчивость первоначально развивается в непосредственной близости от источника на расстоянии $L \approx 1$ см, где локальное значение поверхностного числа Рэлея больше критического. Остальная часть застойной зоны остается неподвижной. Максимальная скорость осесимметричного потока на глубине $\delta \approx 200$ μ м, измеренная вблизи порога неустойчивости, составляет $U \approx 5 \cdot 10^{-2}$ см/с. Подставляя эти значения в формулу (3.12) и принимая во внимание поверхностную сдвиговую вязкость олеиновой кислоты, мы получаем критическое поверхностное число Рэлея $Ra_s^* \approx 2.5 \cdot 10^4$, что хорошо согласуется с предыдущей оценкой.

3.4 Обсуждение результатов

Все результаты, полученные в этой главе опубликованы в следующих работах [139—141]. Обсудим возможность и условия возникновения SDSL неустойчивости в некоторых задачах межфазной гидродинамики. Здесь нужно обратить внимание, что одного наличия слоя ПАВ и течения под ним недостаточно для возникновения условий для развития SDSL неустойчивости. Течение должно иметь определенную структуру, обеспечивающую существование состояния механического равновесия. Из представленных выше экспериментальных результатов и предложенного механизма неустойчивости очевидно, что поток должен иметь нулевую составляющую завихренности, нормальную к границе раздела. В противном случае наличие вращательной составляющей потока в плоскости, параллельной границе раздела, приведет к возникновению вихревого движения на границе раздела с самого начала, независимо от причин, рассмотренных выше. Примером может служить течение в прямоугольном канале под межфазной поверхностью, содержащей ПАВ. Наряду с деформацией поверхности на краю застойной зоны, исследователи часто наблюдали образование двухвихревой структуры течения на межфазной границе, занятой ПАВ [142—146]. Такая структура возникает из-за неоднородности скорости течения поперек потока вблизи боковых границ канала, на которых выполняются условия прилипания. Наличие вертикальной составляющей завихренности в течении под слоем ПАВ в этих работах и приводит к образованию вихрей на межфазной границе.

Условия, подходящие для развития SDSL неустойчивости, возникают в случае осесимметричных течений. Например, в цилиндрической геометрии такая ситуация возникает, когда поток распространяется осесимметрично от локализованного источника под плоской межфазной границей, как в случае, рассмотренном в этой главе. Формирование многовихревой структуры течения, аналогичной представленной выше, было обнаружено в различных экспериментальных исследованиях, проведенных в рамках такой геометрии [121; 122; 124—126]. В последней процитированной работе [126] было исследовано радиальное термокапиллярное течение, вокруг нагретой лазером стеклянной микросферы, расположенной в центре плоской межфазной границы вода-воздух. Авторы сообщают, что при низкой мощности лазера течение было осесимметричным под

поверхностью и почти отсутствовало на межфазной границе. Авторы также отмечают, что чрезвычайно низкая поверхностная скорость и наличие релаксационных процессов, наблюдаемых на границе раздела после отключения источника тепла, четко указывают на присутствие ПАВ на поверхности воды. Увеличение мощности лазера выше определенного значения приводило к нарушению симметрии течения с появлением встречно вращающихся вихревых пар как на межфазной границе, так и под ней. Судя по всему, эти наблюдения демонстрируют пороговое развитие SDSL неустойчивости. Представленные в статье экспериментальные данные позволяют оценить критическое значение поверхностного числа Рэлея. Профили скорости, измеренные при мощности лазера, близкой к критической, показывают, что скорость достигает величины порядка $\sim 100 \mu\text{м/с}$ на глубине $100 \mu\text{м}$, что позволяет рассчитать удельную вязкую силу. К сожалению, авторы не контролировали содержание ПАВ и его свойства, но они приблизительно оценили эластичность Гиббса и поверхностную концентрацию на основе времени релаксации для упругого отклика слоя ПАВ, измеренного после выключения лазера. Эти данные позволяют оценить поверхностную сдвиговую вязкость порядка $\sim 10^{-4}$ дин·с/см. Размер застойной зоны совпадает с радиусом кюветы 1 см . Величина поверхностного числа Рэлея, оцененная на основе этих данных, составляет $Ra_s^* \sim 10^4$, что близко к приведенной выше оценке выполненной на основе наших собственных данных.

Следует отметить, что авторы данной работы предложили свой собственный физический механизм образования вихревых структур в застойной зоне. Они предполагают, что неустойчивость развивается в результате азимутально-периодической упругой деформации края застойной зоны (фронта истощения в терминологии авторов), возникающей в условиях конкуренции между центробежным и встречным концентрационно-капиллярным механизмами. Стоит признать, что такой механизм неустойчивости, который ранее уже предлагался [122], противоречит результатам, представленным в этой статье. Во-первых, в наших экспериментах всегда наблюдалась круглая форма застойной линии, в том числе в тех случаях, когда возникает многовихревая структура. Во-вторых, несмотря на то, что интенсивность конкурирующих эффектов в ситуации, представленной на рисунке 3.12 этой главы, практически одинакова, вихри развиваются в одной ситуации, но не появляются в другой. Ещё один пример противоречия предлагаемого механизма экспериментальным наблюдениям приведён

на рисунке 3.10 (правая сторона). Здесь край застойной зоны не может деформироваться, так как его положение задается барьером, что тем не менее, не препятствует развитию вихревого движения.

Сферическая межфазная поверхность, обтекаемая осесимметричным течением, является еще одним примером случая, когда становится возможным развитие SDSL неустойчивости. Такая геометрия широко распространена в различных гидродинамических задачах и технологических приложениях, например, в хорошо известной задаче всплытия или дрейфа пузырька или капли в растворе ПАВ. Если допустить, что критическое значение поверхностного числа Рэлея не очень сильно меняется при переходе от плоской геометрии к сферической, мы можем оценить значения размерных параметров, при которых может развиваться SDSL неустойчивость в такой задаче. Характерное значение поверхностной сдвиговой вязкости для растворимых ПАВ составляет порядка $\sim 10^{-5}$ дин·с/см, и оно существенно ниже, чем для нерастворимых ПАВ из-за процессов адсорбции/десорбции. Для сферического пузырька радиусом 1 мм поверхностное число Рэлея достигает своего критического значения при числе Рейнольдса $25 < Re^* < 100$. Принципиальная возможность возникновения вихревой циркуляции на поверхности пузырька, обтекаемого осесимметричным потоком, была продемонстрирована в недавнем исследовании [147].

Развитие первой моды неустойчивости в виде двухвихревого течения на поверхности пузырька должно привести к потере осевой симметрии обтекающего его потока, что скажется на траектории его движения. Этот вывод можно соотнести с хорошо известной задачей изменения траектории всплытия одиночного пузыря, называемой парадоксом Леонардо [148]. Известно, что при превышении определенного размера пузырька траектория его движения меняется с прямой на спиральную или зигзагообразную пороговым образом. В настоящее время нет полной ясности относительно причины этого перехода. Этой задаче посвящено большое количество исследований, как теоретических, так и экспериментальных [149; 150]. В частности, известно [151], что критический диаметр пузырька, поднимающегося в воде со скоростью 10 см/сек [152], составляет $R \approx 0.8$ мм. Если мы возьмем поверхностную сдвиговую вязкость, характерную для растворимых ПАВ, то критическое значение поверхностного числа Рэлея, оцененное по формуле (3.13), $Ra_s^* \approx 6 \cdot 10^4$, что хорошо согласуется с приведенными выше оценками.

Другим примером в рамках сферической геометрии является задача о коалесценции, т. е. задача о вытеснении жидкости из зазора между двумя сближающимися пузырьками или каплями или между пузырьком/каплей и плоской твердой поверхностью. Скорость истончения такой жидкой плёнки является ключевым параметром, определяющим стабильность дисперсных систем, таких как пены и эмульсии. Медленный осесимметричный поток обеспечивает самый длительный срок службы плёнки, в то время как любая асимметрия потока приводит к его значительному сокращению. Поскольку порог возникновения SDSL неустойчивости наиболее чувствителен к размеру слоя ПАВ направленного вдоль по потоку, т. е. диаметру пузырька или капли в рассматриваемом случае, риск развития этой неустойчивости быстро уменьшается с их размером. В случае коалесценции микрокапель в эмульсии порог развития неустойчивости, скорей всего, недостижим на практике. Иная ситуация с пенами, для которых характерный размер жидких перегородок может достигать 1 см. В этом случае вполне можно ожидать развитие SDSL неустойчивости. В некоторых экспериментальных работах [153], посвященных этой теме, было обнаружено, что скорость истончения пленки жидкости в несколько раз превышает теоретически предсказанную для симметричного потока. Кроме того, имеются прямые экспериментальные наблюдения появления азимутально периодических структур на поверхности пленок [154–156], механизм образования которых до сих пор не ясен.

Заключение

Итоги выполненного исследования. Экспериментально изучены некоторые случаи взаимодействия течения жидкости со слоем ПАВ на её поверхности и продемонстрировано, что возможные стационарные конвективные режимы на межфазной поверхности, покрытой слоем нерастворимого ПАВ полностью определяются двумя параметрами подобия E и Ra_s .

Если течение жидкости вдоль межфазной границы, покрытой слоем ПАВ приводит к его перераспределению по поверхности, то, как следствие, возникает встречный эффект Марангони, тормозящий это течение. Так происходит в случае дивергентного растекания жидкости от локального источника или при однонаправленном течении жидкости, например, в узких зазорах, навязывающих одномерный характер движения слоя ПАВ. В этом случае взаимодействие течения со слоем ПАВ описывается с помощью единственного безразмерного параметра – параметра упругости E .

1. В случае, когда $E < 1$ течение настолько сжимает слой ПАВ, что возникает чистый участок межфазной поверхности, граничащий с застойной зоной, занятой ПАВ. Положение границы застойной зоны зависит от сжимаемости слоя ПАВ, т.е. от уравнения состояния, которое для реальных ПАВ всегда нелинейно. Прямые измерения продемонстрировали, что на границе застойной зоны соблюдается равенство встречных касательных напряжений. Расчёты положения границы застойной зоны, на основе решения уравнения баланса касательных напряжений, в предположении малости вязкого слагаемого находятся в хорошем согласии с экспериментом.
2. Если $E > 1$, то вся межфазная поверхность является застойной зоной, занятой ПАВ. В случае конденсированного фазового состояния слоя ПАВ скорость жидкости на поверхности оказывается порядка 1 мкм/с, т.е. фактически нулевой. Нетривиальным, с точки зрения скорости течения, оказывается случай разрежённого (газообразного) слоя ПАВ, что обусловлено величиной коэффициента поверхностной диффузии. В нестационарном режиме слой ПАВ может существенно сжиматься или релаксировать, что сопровождается возникновением поверхност-

ных течений со скоростями порядка 1 мм/с. В установившемся режиме скорость этих течений может оказаться порядка 0.1 мм/с. Измерение установившейся поверхностной скорости может быть использовано для определения величины поверхностной диффузии D_s .

Наличие второй степени свободы слоя ПАВ приводит к потенциальной возможности вихревой циркуляции молекул ПАВ по замкнутым траекториям на межфазной поверхности, что не приводит к его перераспределению и торможению течения за счёт эффекта Марангони. Возникновение такого типа движения на межфазной поверхности обусловлено вязким взаимодействием с течением в объёме и происходит пороговым образом. Предложен механизм ответственный за возникновение на поверхности циркуляционного течения и соответствующий параметр подобия - поверхностное число Релея Ra_s , которое зависит от величины вязких касательных напряжений на межфазной поверхности, протяжённости застойной зоны, и вязких характеристик жидкости и слоя ПАВ. Величина критического значения параметра подобия оценивается на основе экспериментальных данных как $10^4 < Ra_s^* < 10^5$.

1. Если $Ra_s < Ra_s^*$, то поверхностная скорость в застойной зоне обусловлена поверхностной диффузией и может достигать значений порядка 0.1 мм/с для газообразных слоёв ПАВ.
2. Если $Ra_s > Ra_s^*$, в застойной зоне начинает формироваться упорядоченная вихревая структура, поверхностная скорость в различных участках этой структуры может варьироваться в широком диапазоне значений 10^{-2} - 10^1 мм/с. Формирование этой структуры приводит к уменьшению диссипации энергии в вязком пограничном слое под застойной зоной.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в первую очередь в построении полной математической модели неустойчивости механического равновесия слоя ПАВ, и её исследовании методами теории возмущений. Также необходимо провести тщательную экспериментальную проверку предложенного параметра подобия для случая плоской межфазной границы. Следующей точкой для приложения усилий может стать задача о неустойчивости механического равновесия слоя ПАВ в сферической геометрии, например, на поверхности всплывающего газового пузырька.

Приложение А

Модернизация метода капиллярных волн

А.1 Введение

Идея о том, что волны на поверхности жидкости можно использовать для изучения свойств этой поверхности, была высказана давно. Учет совместного действия гравитационных и капиллярных сил на форму поверхностной волны дает дисперсионное соотношение, которое связывает пространственно-временные характеристики бегущей волны с плотностью жидкости и поверхностным натяжением [157]. Оба механизма стремятся вернуть деформированную межфазную поверхность к состоянию механического равновесия. Гравитационная сила преобладает в случае длинных волн (гравитационный предел), в то время как капиллярная сила преобладает при формировании коротких волн (капиллярный предел). В промежуточном случае, когда длина волны $\lambda \sim \pi a\sqrt{2}$ (a – капиллярная длина), необходим учёт обоих механизмов для описания параметров волны.

Современная теория капиллярных волн учитывает вязкость жидкости и наличие мономолекулярных пленок ПАВ, которые вызывают дополнительные механизмы рассеивания энергии волн на границе раздела [158–160]. Вязкость жидкости оказывает сильное влияние на затухание волны и незначительное влияние на длину волны. Таким образом, установив частоту возбуждения волны и измерив длину волны и коэффициент затухания в пространстве, можно оценить поверхностное натяжение и вязкость жидкости. Метод капиллярных волн не нашел широкого применения в качестве тензометрического или визкозиметрического метода, но он является полезным инструментом для изучения мономолекулярных слоев ПАВ [79; 83]. Параметры капиллярных волн так же могут нести в себе информацию о разных физических процессах протекающих в жидких системах с межфазными границами [161–165]. Кроме того, этот метод часто используется в рамках лабораторных занятий при изучении волновых процессов.

Все существующие теоретические исследования основаны на ряде допущений, из которых основным является допущение о малой амплитуде волн, что позволяет исключить нелинейный член из уравнения Навье-Стокса. Это означает, что длина волны должна быть больше ее амплитуды на два три порядка. Другое важное допущение касается постоянства поверхностного натяжения на колеблющейся поверхности жидкости.

Большинство ранних теоретических исследований было выполнено для случая плоских волн, что позволило упростить конечные уравнения [158; 159]. Теоретическое решение для цилиндрической волны было впервые получено для стоячих волн, удаленных от источника [166–168]. Авторами было продемонстрировано, что дисперсионное соотношение оказывается таким же, как и для плоских волн, даже в том случае, когда на поверхности присутствует пленка ПАВ. Позже Сэйлор и др. [169] получили решение для стоячей волны для всей поверхности, включая область вблизи источника. В работах [170; 171], так же был рассмотрен случай бегущей волны, но для упрощения исключалась из рассмотрения центральная область вблизи источника возбуждения, и были получены аналоги дисперсионного соотношения для плоской волны. Показано, что пространственное затухание бегущей цилиндрической волны отличается от затухания плоской волны на множитель $1/\sqrt{r}$, что соответствует функции Бесселя.

Хотя результаты обоих подходов (цилиндрические и плоские волны) одинаковы, преимущество использования цилиндрических волн в экспериментах очевидно [169; 170; 172]. Реализация метода в прямоугольной геометрии имеет ряд недостатков по сравнению с цилиндрической. Основной из них - неизбежная деформация волнового фронта при его распространении от генератора волн. Конечный размер линейного источника и наличие боковых стенок кюветы приводят к тому, что начальный плоский волновой фронт приобретает кривизну, что снижает точность измерения волновых характеристик. Чтобы свести к минимуму краевые и граничные эффекты, исследователям приходится использовать достаточно длинные линейные генераторы и, следовательно, кюветы большего размера, что, в свою очередь, приводит к увеличению объема исследуемой жидкости (вплоть до 0.5-1 л) [173–176]. Необходимость позиционирования линейного источника параллельно поверхности жидкости с высокой точностью дополнительно усложняет реализацию метода плоских волн.

Возбуждение волн на поверхности жидкости контактирующим с ней вибрирующим телом позволяет использовать только низкочастотные колебания. Это ограничивает диапазон исследуемых волн гравитационными и гравитационно-капиллярными волнами. Кроме того, этот метод предполагает наличие контакта жидкость-твердое тело, что может привести к неконтролируемому загрязнению межфазной границы. Применяется также бесконтактный способ механического возбуждения, состоящий в совершении кюветой с жидкостью вертикальных вибраций [52; 169; 177], но он позволяет генерировать только стоячие волны на поверхности; он также ограничен диапазоном низких частот. Ещё один способ генерировать волну основан на эффекте деформации межфазной границы в сильно неоднородном электрическом поле [173]. Для этой цели между межфазной поверхностью и близко расположенной острой металлической иглой или пластиной создается разность электрических потенциалов с амплитудой в несколько сотен вольт. Этот способ генерации волн является бесконтактным и позволяет работать в более высоком диапазоне частот, по сравнению с механическим возбуждением, до нескольких килогерц. Однако его применение в системах с ионными ПАВ и в проводящих средах может быть осложнено возникновением электроконвективного течения.

Измерение пространственно-временных характеристик волн является ещё одной трудностью при практической реализации метода капиллярных волн. Для локальной регистрации амплитуды волны обычно применяются различные оптические зонды [172–174; 178–182]. Успешное применение этих экспериментальных методов требует высокой точности позиционирования зонда и проведения измерений в ряде точек. Хотя погрешность измерения довольно мала (0.1% для длины волны и 1% для коэффициента затухания [175]), конечный размер зонда накладывает ограничения на длину волны, измеряемую в экспериментах, уменьшая тем самым максимальную частоту возбуждения до 1 кГц. [81]. Кроме того, этот метод очень чувствителен к поверхностным фоновым колебаниям, и поэтому необходимо приложить серьезные усилия для обеспечения адекватной виброизоляции межфазной поверхности. В работе [52] используется метод муаровой интерферометрии для регистрации профиля волны на всей межфазной поверхности одномоментно. Однако этот метод визуализации имеет низкое пространственное разрешение, и поэтому его можно использовать только в диапазоне низких частот (10-100Гц).

Всё выше сказанное позволяет сделать вывод, что метод капиллярных волн является мощным инструментом для изучения свойств межфазной поверхности и не имеет никаких альтернатив в некоторых частотных диапазонах [81]. Однако существующие практические реализации этого метода не позволяют раскрыть весь его потенциал из-за ограничений и трудностей реализации, упомянутых выше.

В этом разделе предлагаются новые подходы, касающиеся методов возбуждения и регистрации капиллярных волн, которые позволят избежать недостатков и ограничений предыдущих реализаций. Локальное акустическое воздействие, обусловленное колебаниями давления газового столба между волноводом и поверхностью жидкости, обеспечивает бесконтактное возбуждение волн в широком диапазоне частот вплоть до 10 кГц. Оптическая интерферометрия используется для измерения деформации межфазной поверхности, что позволяет получить мгновенный 3D-профиль всей поверхности с высокой точностью. Также предлагаются новые методы постобработки применяемые для реконструкции профиля возбуждённой волны и вычисления волновых характеристик, эффективность которых была проверена для жидкостей с хорошо известными свойствами. Наконец, обсуждаются некоторые ограничения предлагаемой методики и ее потенциальные применения в актуальных задачах физико-химической гидродинамики.

А.2 Экспериментальная установка

А.2.1 Методики возбуждения и регистрации капиллярных волн

Для регистрации мгновенной карты рельефа межфазной поверхности использовалась оптическая интерферометрия, которая обладает высокой чувствительностью и пространственным разрешением. Схема интерферометра Физо, используемого в исследовании, показана на рисунке А.1. Луч He-Ne лазера (1) расширяется при помощи объектива микроскопа расположенного в фокусе коллимирующего объектива. Коллимированный пучок диаметром 1 см падает на

опорную плоскопараллельную стеклянную пластину высокого оптического качества, которая является дном (3) кюветы (2), содержащей слой исследуемой жидкости. Свет, отраженный от опорной поверхности, складывается со светом, отраженным от границы раздела жидкость-газ, образуя интерференционную картину, наблюдаемую с помощью камеры TXG50 (5) (Vaumer, Германия). Положение измерительной ячейки юстируется таким образом, чтобы опорная и межфазная поверхности образовывали угол примерно 30° , что позволяет наблюдать деформацию межфазной поверхности в полосах постоянной толщины. Такой подход позволяет применять метод пространственного фазового сдвига (SPS) для автоматической реконструкции рельефа при помощи программного обеспечения. Поле зрения камеры 5 составляет 1 см, а разрешение матрицы составляет 2500×2000 пикселей, что обеспечивает пространственное разрешение 5 мкм/пиксель. Аналого-цифровой преобразователь (АЦП) камеры 5 работает в 12-битном режиме, что позволяет увеличить чувствительность в несколько раз по сравнению с 8-разрядным АЦП. Время экспозиции кадра составляет 4 мкс, что исключает размытие изображения бегущей волны во всем диапазоне частот возбуждения волны.

В экспериментах использовались две измерительные ячейки (диаметром 2 и 9 см), а глубина слоя жидкости варьировалась в диапазоне 0.03-0.3 см. Небольшая измерительная ячейка была заполнена жидкостью до прямоугольной кромки (рисунок А.1), чтобы свести к минимуму влияние мениска. В большой измерительной ячейке мениск находился далеко от места возбуждения, что не влияло на форму межфазной поверхности в центре кюветы.

Возбуждение капиллярной волны происходило за счёт периодических пульсаций давления газовой фазы вблизи границы раздела. Для этой цели акустическая волна, генерируемая миниатюрным динамиком, подключенным к генератору переменного тока, направляется на межфазную поверхность через тонкую стальную трубку (диаметром 0.8 мм и длиной 25 мм), играющую роль волновода. Поверхность торца трубки параллельна поверхности жидкости и расположена на расстоянии 0.1 мм, что много больше амплитуды волны (1 мкм) в центре кюветы. Трубка подводится через отверстие в верхней крышке 8, которая предохраняет поверхность от быстрого испарения и загрязнения. Отношение длины волны возбуждаемых капиллярных волн к их амплитуде составляло $10^3 - 10^4$, что с большим запасом соответствует линейному приближению

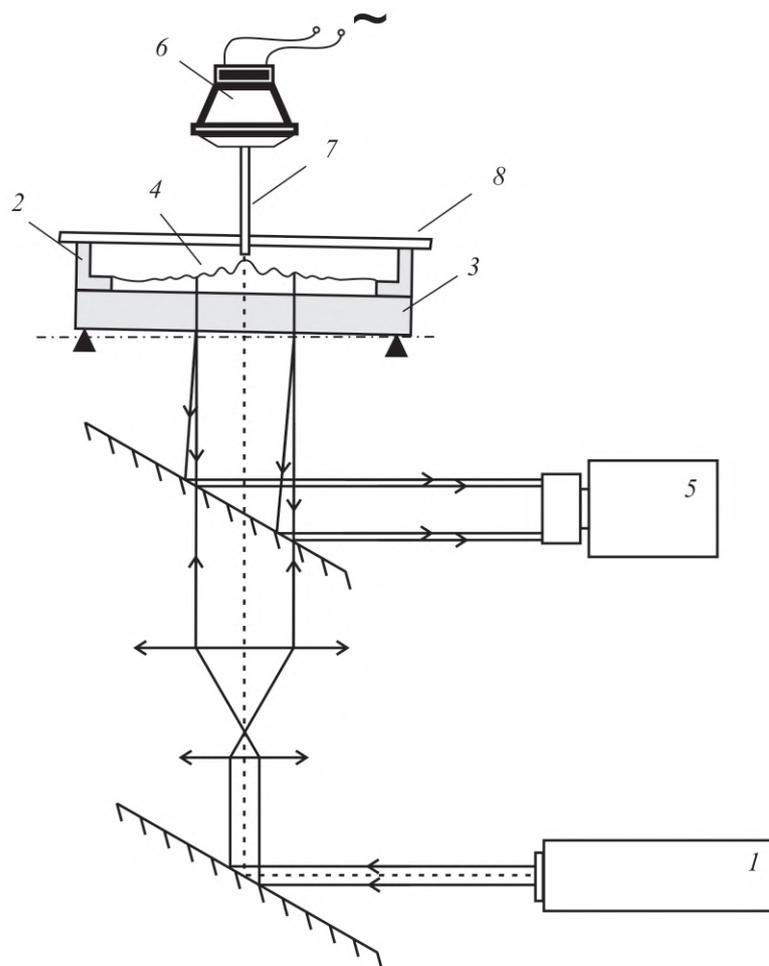


Рисунок А.1 — Схема экспериментальной установки: 1 - He-Ne лазер, 2 - измерительная ячейка, 3 - дно кюветы, 4 - свободная поверхность, 5 - видеокамера для регистрации интерферограмм, 6 - динамик, 7 - волновод, 8 - верхняя часть кюветы

в уравнении Навье-Стокса. Модифицированный метод капиллярных волн был протестирован с *n*-деканом (Сигма-Олдрич, ХЧ-чистота) и водой высокой степени очистки. В последнем случае вода проходила многоступенчатую очистку перед использованием в экспериментах, включая обратный осмос, деионизацию и бидистилляцию. Кроме того, поверхность воды была очищена аспиратором непосредственно в кювете перед измерениями. Метод также был протестирован путем изучения поверхности воды, покрытой монослоем олеиновой кислоты (Альфа-Aesar, GC чистоты). Поверхностно-активное вещество предварительно растворяли в *n*-гексане в соотношении 1:10000, а затем известное количество раствора наносили микропипеткой на поверхность воды. На границе раздела оставался однородный монослой ПАВ после полного испарения растворителя.

В то же время поверхностное натяжение испытываемых жидкостей измерялось методом пластинки Вильгельми на тензиометре Sigma 701 (KSV Instruments Ltd., Финляндия). Температура испытываемых жидкостей контролировалась с точностью $\pm 0.5^\circ \text{C}$.

А.2.2 Методика постобработки интерферограмм

Полученные интерферограммы поверхности обрабатывались в три этапа. На первом этапе 3D-профиль межфазной поверхности восстанавливался по интерферограмме с помощью метода пространственного фазового сдвига (SPS) с использованием программного обеспечения IntelliWave (ESDI, США). Этот метод широко распространён [183] и доступен не только в составе проприетарных программных пакетов, таких как IntelliWave, Durango (Diffraction International, США), Fringe Processor (Bias, Германия) или Mx™ (Zygo, США), но и в виде библиотек к таким пакетам как MatLab, или LabView.

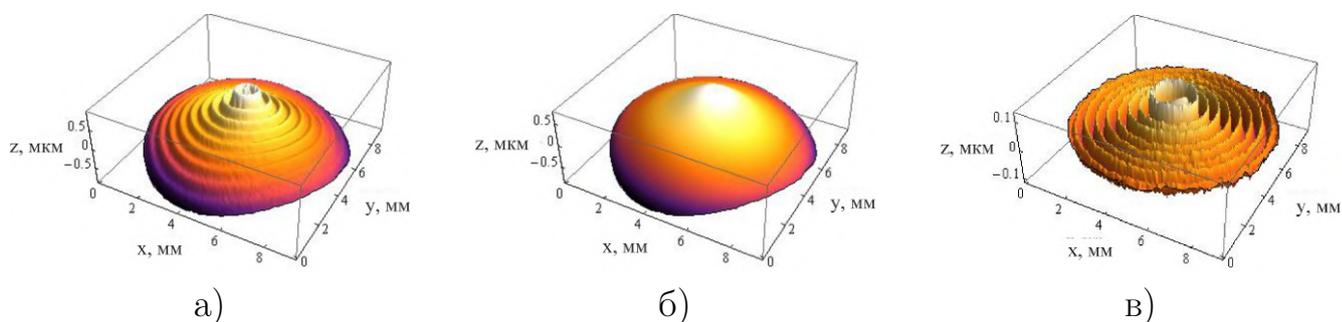


Рисунок А.2 — Этапы реконструкции формы капиллярной волны. (а) 3D-профиль поверхности, восстановленный из интерферограммы, (б) паразитная крупномасштабная составляющая профиля, (в) профиль капиллярной волны, полученный после вычитания паразитного профиля, используемого в дальнейшем анализе

Мгновенный 3D-профиль представляет собой наложение крупномасштабного рельефа межфазной поверхности и бегущей по нему вынужденной цилиндрической капиллярной волны с высокой пространственной частотой и малой амплитудой (рисунок А.2 а). Крупномасштабный рельеф характеризуется низкой пространственной частотой и состоит в свою очередь из двух компонент, статической и динамической. Статическая компонента это форма межфазной

поверхности в состоянии покоя. В большой ячейке жидкие мениски практически не оказывают влияния на форму поверхности в центральной её части и статическая компонента будет отсутствовать. В маленькой ячейке жидкие мениски расположены близко к зоне, в которой проводятся измерения и статическая компонента скорее всего будет не плоской, а выпуклой или вогнутой в зависимости от количества жидкости в ячейке. Кроме статической низкочастотной (по пространству) компоненты в эксперименте присутствует переменная (динамическая) низкочастотная компонента, вызванная колебаниями межфазной поверхности под действием фоновых вибраций. Естественно, в экспериментальной установке предусмотрены базовые меры защиты от вибраций, такие как размещение установки на жестком (бетонный пол) основании на демпфирующих резиновых ножках. Таких мер достаточно, чтобы избавиться от сильных, видимых невооруженным глазом колебаний межфазной границы. Остаточные фоновые колебания имеют амплитуду около 1мкм, что всё равно больше амплитуды вынужденной капиллярной волны. Во всех предыдущих исследованиях с использованием метода капиллярных волн проблема вибрационных возмущений решалась тщательной виброизоляцией, что приводило к существенному усложнению экспериментальной установки. В данной работе предлагается другой подход, основанный на вычитании паразитного низкочастотного рельефа, как статического так и динамического типа. Этот подход накладывает ограничение на нижнюю границу рабочего диапазона частот вынужденной капиллярной волны, поскольку основан на фильтрации пространственных частот. Дело в том, что пространственная частота паразитной составляющей оказывается порядка единицы $D/\lambda \sim 1$, где λ – длина волны, а D – апертура оптической системы (1 см). Если для воды взять за минимальную частоту возбуждения капиллярной волны 1кГц., то пространственная частота такой вынужденной волны окажется $D/\lambda > 10$. Поверхностное натяжение большинства жидкостей меньше чем у воды, соответственно нижняя частотная граница также будет меньше и может достигать 100Гц). Для вычитания паразитной составляющей (рисунок А.2 б) можно использовать ортогональное разложение зарегистрированного профиля поверхности в ряд по какой-либо функции. В настоящей работе для этого использовался ряд функций Цернике, поскольку такое разложение широко используется в оптической метрологии для контроля качества оптических поверхностей и включено в состав многих программных пакетов.

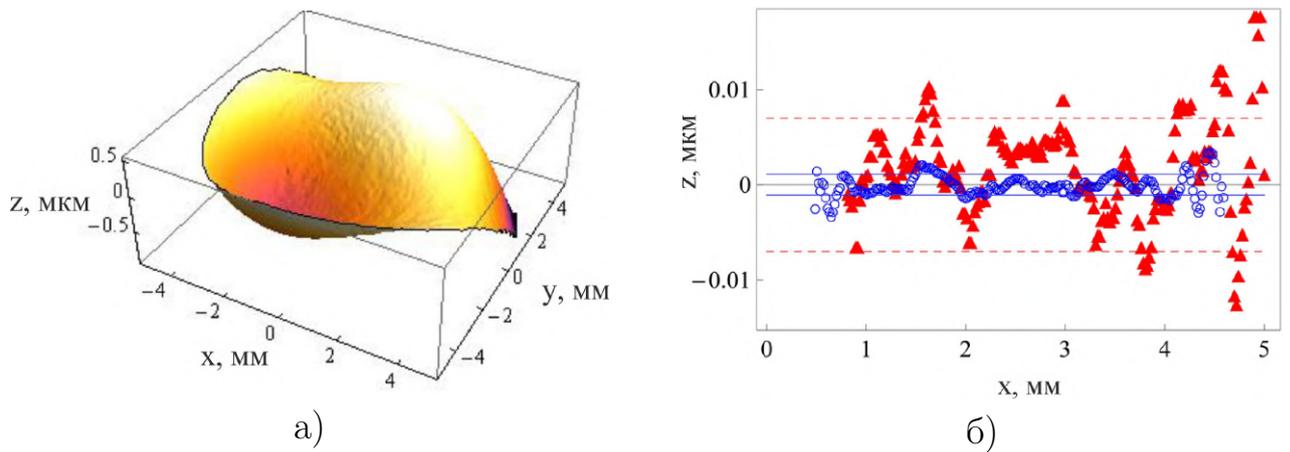


Рисунок А.3 — (а) Трехмерный профиль поверхности при отсутствии капиллярной волны. (б) Вертикальное поперечное сечение в плоскости $y = 0$ ($x > 0$) шумового поля после вычитания крупномасштабных возмущений (красные треугольники). Горизонтальные красные пунктирные линии указывают $\pm SD$ (стандартное отклонение) этого распределения шума. Синие кружки указывают на распределение шума вдоль радиального направления после азимутального усреднения, а синие горизонтальные линии показывают $\pm SD$ для этой выборки.

Эффективность такого подхода проиллюстрирована на рисунке А.3, где процедура вычитания была применена к рельефу поверхности раздела, полученному в отсутствие капиллярной волны (рисунок А.3а). Используемая аппроксимационная функция точно описывает крупномасштабную деформацию поверхности. Это видно из окончательного профиля, полученного после вычитания (красные треугольники на рисунке А.3б), форма которого является практически плоской. Стандартное отклонение (SD) от плоскостности составляет 10 нм. Азимутальное усреднение полученного поля (синие круги на рисунке А.3б) уменьшает это значение до 1 нм. Если теперь произвести вычитание низкочастотной части из профиля поверхности содержащего высокочастотную вынужденную составляющую, получим профиль затухающей вынужденной цилиндрической волны (рисунок А.2с).

На третьем этапе процедуры обработки профиль был аппроксимирован следующей функцией:

$$z(\vec{r}) = \frac{A}{\sqrt{|\vec{r}|}} e^{-\beta|\vec{r}|} \Re \left(e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \right) + z_0, \quad (\text{A.1})$$

где A – амплитуда волны, $\omega = 2\pi\nu$ – угловая частота, ν – частота возбуждения, t – время, r – радиус-вектор от точки возбуждения волны, k – волновой вектор, β – коэффициент затухания.

Коэффициент затухания волны состоит из двух частей: первая часть ($1/\sqrt{r}$) обусловлена цилиндрической геометрией, а вторая ($e^{-\beta r}$) обусловлена вязкостью жидкости и вязкоупругими свойствами поверхностного слоя. Эта модель описывает капиллярные волны, удаленные от источника на расстояние трех длин волн с точностью 0.05% [172], центральная часть, близкая к источнику волн, была исключена из обработки. Описанная 3-ступенчатая процедура обработки данных применялась к 5 интерферограммам, полученным на одной и той же частоте возбуждения; значения k и β затем усреднялись.

Поверхностное натяжение для слоя конечной глубины H вычисляется по следующей формуле [138]:

$$\sigma = \frac{\rho}{k^3} \left(\frac{4\pi^2\nu^2}{\tanh[kH]} - gk \right), \quad (\text{A.2})$$

а для слоя бесконечной глубины ($kH \rightarrow \infty$) эта формула сводится к уравнению Кельвина:

$$\sigma_k = \frac{\rho}{k^3} (4\pi^2\nu^2 - gk). \quad (\text{A.3})$$

Для более точного определения поверхностного натяжения в некоторых случаях мы учитываем влияние вязкости жидкости η следующим образом [176]:

$$\sigma = \sigma_k + \sqrt{\frac{16\pi\eta^3\nu}{\rho} - \frac{4k\eta^2}{\rho}} \quad (\text{A.4})$$

Для выполнения вычислений использовался пакет Mathematica 9.0 (Wolfram research). Погрешность измерения вертикальной координаты межфазной границы в отсутствие капиллярной волны, составляла 10 нм и, таким образом, отношение сигнал/шум зависит от пространственной координаты; оно составляло ≈ 1 на внешней границе кюветы и 100 в центре. Погрешность аппроксимации по уравнению (A.1) в каждом эксперименте не превышала 0.01% для k и 0.1% для β . Случайная ошибка для последовательности профилей поверхности, соответствующих одним и тем же параметрам, с использованием метода Стьюдента составила 0.1% для k и 0.5% для β .

А.3 Результаты

Дисперсионное соотношение, а именно зависимость волнового числа k от частоты возбуждения ν , полученное в экспериментах с водой высокой чистоты, представлено на рисунке А.4. Символы соответствуют данным, измеренным в кюветах разного диаметра и полученным для слоев разной глубины. Результаты расчетов на основе уравнений (А.2) и (А.3) представлены на том же рисунке. Расчеты проводились с табличным значением поверхностного натяжения $\sigma = 71.8$ дин/см (для $t=26^\circ$ С) и для глубины слоя, используемой в эксперименте. В диапазоне высоких частот (выше 1кГц) все экспериментальные данные совпадают, в то время как в области низких частот появляется расхождение. Расхождения становятся еще более заметными, когда экспериментальные данные отображаются в координатах $k\nu^{-2/3} = f(\nu)$ (рисунок А.4 б). На низких частотах ($< 1kHz$) экспериментальные данные расположены выше кривой, заданной уравнением Кельвина, которое в этой области не работает. Уравнение (А.2), учитывающее влияние конечной глубины слоя, обеспечивает лучшее описание экспериментальных данных в этом диапазоне частот, но расхождения все еще остаются. Анализ результатов (рисунок А.4) показывает, что наиболее выраженные различия наблюдаются в слое наибольшей глубины. В слое толщиной 0.3 см экспериментальные данные (чёрные треугольники) отличаются от теоретических результатов (сплошная черная линия) уже на частотах ниже 1 кГц, тогда как в более тонком слое ($d = 0.17$ см, синие квадраты и пунктирная линия) разница проявляется только на частотах ниже 0.3 кГц. В самом тонком слое ($d = 0.03$ см, красные круги и пунктирная линия на рисунке А.4 теоретическая кривая удовлетворительно описывает данные с точностью до нескольких десятков Герц.

Наблюдаемые различия можно объяснить тем фактом, что влияние вибрационных колебаний на слои разной глубины различно. В толстых слоях жидкости возникают паразитные колебания поверхности в довольно широком пространственном диапазоне частот, в том числе с волновыми числами и амплитудой того же порядка, что и в капиллярной волне. Важность этого фактора возрастает при малых частотах возбуждаемой волны, при которых вычитание паразитной составляющей перестаёт корректно работать. В более тонких слоях

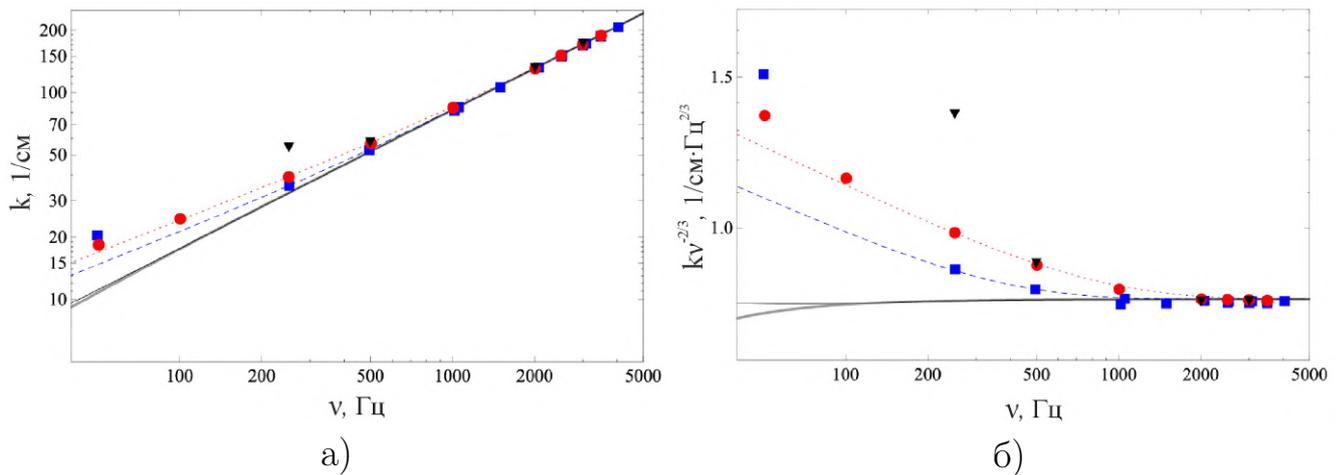


Рисунок А.4 — Дисперсионное соотношение, полученное экспериментально (символы) и в расчетах (линии) для воды ($\sigma = 71.8$, дин/см) в традиционных координатах $k = f(\nu)$ (а) и в $k\nu^{-2/3} = f(\nu)$ координатах (б). Синие квадраты и синяя пунктирная линия соответствуют маленькой кювете ($d = 2$ см, $h = 0.03$ см), красные круги и красная пунктирная линия - большой кювете ($d = 9$ см, $h = 0.17$ см), черные треугольники и черная тонкая линия - большая кювета ($d = 9$ см, $h = 0.3$ см). Серая толстая линия соответствует результатам, полученным с использованием формулы Кельвина (А.3)

пространственная частота паразитных колебаний значительно уменьшаются из-за вязкости, что приводит к более корректной обработке данных до довольно низких частот.

В диапазоне высоких частот (выше 1 кГц) пространственно-временные характеристики паразитной составляющей профиля поверхности значительно отличаются от характеристик вынужденных капиллярных волн, поэтому результаты экспериментов для всех глубин слоев хорошо описываются уравнением (А.2). Более того, поскольку длина капиллярных волн в этом диапазоне частот меньше глубины слоя, данные могут быть описаны уравнением Кельвина без учета конечности глубины слоя (А.3), что исключает необходимость его измерения.

Для более точного определения поверхностного натяжения в диапазоне высоких частот необходимо учитывать вязкость жидкости, поскольку ее вклад увеличивается с увеличением частоты. Учёт вязкости (А.4) даёт коррекцию значения поверхностного натяжения примерно на 0.5% по сравнению с результатом, полученным из уравнения (А.3) при частоте 2500 Гц.

На рисунке А.5 представлено сравнение значений поверхностного натяжения, измеренных методом капиллярных волн и методом пластинки Вильгельми в n-декане, чистой воде и на поверхности воды, покрытой молекулами олеиновой кислоты с несколькими различными поверхностными концентрациями. Погрешность измерения составляет 0.3%, что меньше, чем размер символа. Можно констатировать, что данные, измеренные двумя методами, хорошо совпадают.

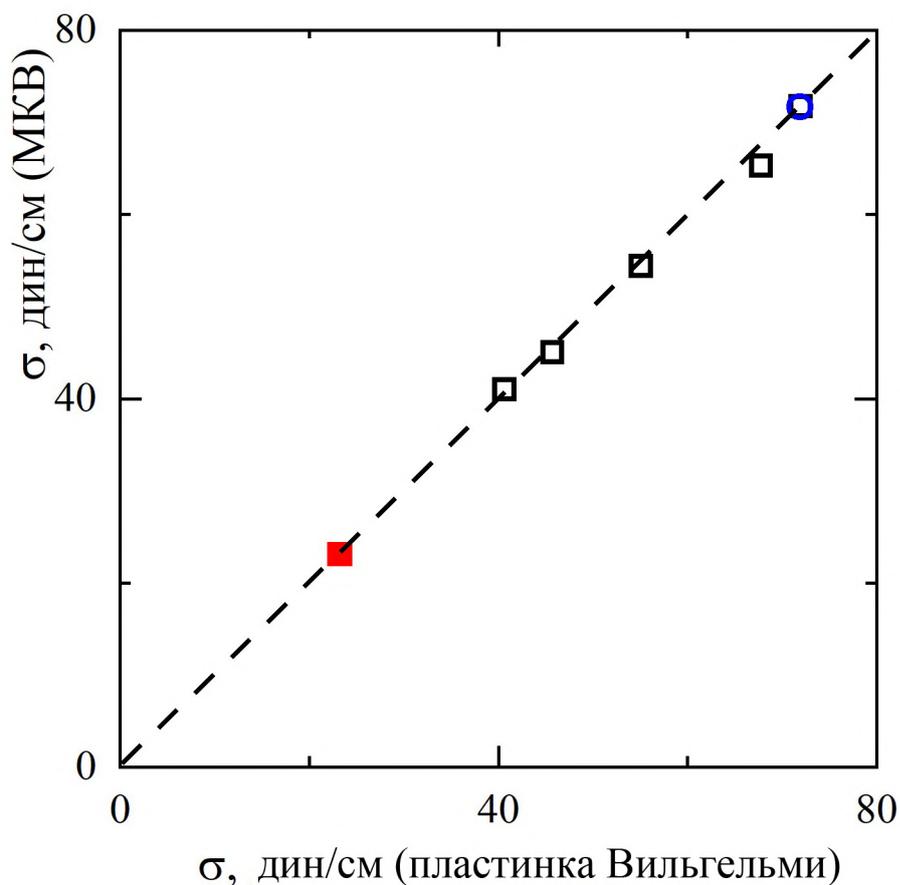


Рисунок А.5 — Сравнение двух методов измерения поверхностного натяжения.

Значения по вертикальной оси получены методом капиллярных волн, а значения по горизонтальной оси измерены методом пластины Вильгельми. Открытый синий круг - вода, красный квадрат - n-декан и черные ромбы - поверхность воды, покрытая молекулами олеиновой кислоты с различной поверхностной концентрацией Γ/Γ_e : 0.85; 0.74; 0.64; 0.45; 0.12. Пунктирная линия указывает на равные значения обоих поверхностных натяжений.

Частота возбуждения - 2.5 кГц.

В таблице 1 представлены значения коэффициента затухания капиллярных волн β , полученные на поверхности чистой воды при различных частотах.

Таблица 1 — Коэффициент затухания капиллярных волн на поверхности чистой воды для различных частот возбуждения ν .

ν, Hz	$\beta, 1/cm$
1456	1.48 [184]
1500	1.51 ± 0.01
1726	1.78 [184]
1990	2.06 ± 0.02
2494	2.63 ± 0.02
2994	3.29 ± 0.02
3500	3.86 ± 0.02

тах возбуждения. Основной фактор, влияющий на точность измерений, связан с точностью аппроксимации паразитной составляющей профиля поверхности, что должно быть сделано как можно точнее. Чем выше разница между частотами капиллярных волн и фоновым паразитным профилем, тем лучше работает алгоритм фильтрации. Для чистой водной поверхности были получены достаточно точные результаты на частотах выше 1 кГц. Сравнение с результатами, полученными другими исследователями [184] в полосе частот ниже 2 кГц, демонстрирует хорошее согласие. На более высоких частотах коэффициент затухания измерен впервые.

А.4 Обсуждение результатов

Результаты модификации хорошо известного метода измерения поверхностного натяжения и изучения реологических свойств пленок ПАВ опубликованы в научных журналах [185; 186]. Новизна предлагаемого подхода заключается в том, что для возбуждения волн используется новый неинвазивный метод, осреднённые 3D-профили поверхности регистрируются с высокой точностью интерферометрическим методом, и предложены новые алгоритмы постобработки полученных полей. Используя этот подход, можно выполнять высокоточные измерения пространственно-временных характеристик волны (0,1% для волнового числа k и 0,5% для коэффициента затухания β).

Показано, что диапазон высоких частот (выше 1 кГц для воды) является наиболее подходящим диапазоном для этого метода. Во-первых, алгоритмы

постобработки эффективно действуют в этом диапазоне, корректно вычитая паразитные составляющие профиля поверхности. Во-вторых, метод нечувствителен к значению глубины слоя на высоких частотах, и поверхностное натяжение может быть рассчитано без учета глубины слоя. Необходимо подчеркнуть, что метод применим и на более низких частотах, но в этом случае необходимо либо использовать виброизоляцию, либо учитывать глубину слоя, измерение которой является дополнительным источником погрешности. Значения поверхностного натяжения нескольких испытанных жидкостей, полученные модифицированным методом при частоте 2,5 кГц, хорошо согласуются с результатами, измеренными методом пластинки Вильгельми (на оборудовании фирмы KSV).

Предложенные модификации метода капиллярных волн позволили существенно уменьшить объем жидкости, необходимый для реализации метода. Минимальный объем жидкости в модифицированном варианте составляет $\sim 0.1 \text{ см}^3$, что в $10^2 - 10^4$ раза меньше, чем во всех предыдущих исследованиях. Это преимущество может иметь решающее значение для биофизических и физико-химических исследований, в которых вещество, доступное для исследования, часто ограничено или довольно дорого. Например, Пикар и Давуст [177] были вынуждены уменьшить объем измерительной ячейки в задаче, связанной с контролем связывания липидов с ДНК с помощью метода капиллярных волн. Однако при использовании существующей методики им требовался объем 10 см^3 .

Небольшой размер измерительной ячейки делает этот метод полезным для измерения поверхностного натяжения во внешнем силовом поле, магнитном, электрическом или центробежном, в случае, когда доступная область с требуемыми характеристиками поля пространственно ограничена. В частности, предложенная методика может быть использована для изучения анизотропии поверхностного натяжения в жидких кристаллах в магнитном или электрическом поле [173], а также для анализа влияния магнитных полей на поверхностное натяжение феррожидкостей [187]. Обычно используемые тензометрические методы, которые основаны на анализе формы капель или на прямом измерении силы поверхностного натяжения с помощью весов высокой точности, трудно использовать для этих целей. Влияние внешнего поля либо на равновесную форму капли, либо на тело, контактирующее с поверхностью раздела (например, пластинка Вильгельми), приводит к систематическим ошибкам; при попыт-

ке учесть эти ошибки возникают большие трудности. Это становится особенно важным в случае сильного поля, когда его влияние на измерительный зонд начинает превышать капиллярные эффекты. С этой точки зрения предлагаемая методика является уникальной альтернативой, поскольку из-за малой амплитуды капиллярной волны влияние внешнего поля на характеристики бегущей волны будет незначительным.

Второе преимущество модифицированного метода связано с возможностью расширения частотного диапазона метода капиллярных волн до $10^3 - 10^4$ Гц, что может представлять особый интерес для тех, кто изучает реологические свойства пленок ПАВ. Эта полоса частот в настоящее время доступна только для метода квазиупругого рассеяния света (QELS) [81], основной идеей которого является статистический анализ света, рассеянного на капиллярных волнах, вызванных тепловыми флуктуациями (волны Мандельштама). Диапазон частот метода QELS составляет $10^3 - 10^6$ Гц, при этом погрешность измерения увеличивается с уменьшением частоты, достигая максимума в диапазоне частот $10^3 - 10^4$ Гц. Таким образом, в пределах этой полосы частот методика, предложенная в данной работе, является альтернативным способом изучения реологических свойств пленок ПАВ.

Неоспоримым преимуществом модифицированного метода является простота его реализации вследствие отсутствия сложного оборудования. Акустический способ возбуждения волн бесконтактен, и поэтому он подходит для любой жидкости, независимо от ее электрических свойств. Применение относительно простого метода интерферометрической визуализации позволяет получить мгновенный профиль всей межфазной поверхности и рассчитать её свойства с учетом интегральных характеристик волны. Алгоритм обработки данных позволяет вычесть паразитную составляющую профиля поверхности, избегая тем самым необходимость тщательной виброизоляции.

Необходимо обратить внимание, что в случае наличия слоя ПАВ на поверхности воды более корректно использовать полное дисперсионное соотношение [83; 84; 159; 168; 170], которое учитывает влияние вязко-упругих свойств слоя на характеристики капиллярной волны. Было показано [79; 83], что результирующая длина капиллярной волны лишь слабо зависит от вязко-упругих свойств пленки ПАВ. Выполненный анализ полного дисперсионного уравнения показал, что изменения поверхностной вязко-упругости в широком диапазоне

параметров поверхностного натяжения (0-500 дин/см) приводят к небольшому уменьшению (2%) длины капиллярной волны при заданной частоте возбуждения. Отсюда следует, что поверхностное натяжение рассчитанное на основе уравнений (A.3) и (A.4) для поверхности воды, содержащей молекулы олеиновой кислоты, было недооценено. В этом случае систематическая погрешность, достигающая своих максимальных значений при умеренной поверхностной концентрации ПАВ (первый сверху чёрный квадрат ($\Gamma/\Gamma_e = 0.45$) на рисунке A.5), не превышает 6%. Этот результат совпадает с оценками влияния упругости на длину капиллярной волны, приведенными в литературе [79; 83].

Список литературы

1. *Bénard H.* Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide // Rev. Gen. Sci. Pure Appl. — 1900. — Т. 11. — С. 1261—1271.
2. *Bénard H.* Les tourbillons cellulaires dans une nappeliuide transportant de la chaleur par convection en regime permanent // Ann. Chim. Phys. — 1901. — Т. 23. — С. 62—144.
3. *Rayleigh L.* On the convection currents in a horizontal layer of fluid when the higher temperature is on the under side // Philos. Mag. — 1916. — Т. 32. — С. 529—546.
4. *Block M. J.* Surface tension as the cause of Bénard cells and surface deformation of a liquid film // Nature. — 1956. — Т. 178. — С. 650—651.
5. *Pearson J.* On convection cells induced by surface tension // Journal of fluid mechanics. — 1958. — Т. 4, № 5. — С. 489—500.
6. *Koschmieder E. L.* Bénard cells and Taylor vortices. — Cambridge University Press, 1993.
7. *Lappa M.* Thermal convection: patterns, evolution and stability. — John Wiley & Sons, 2009.
8. *Schwabe D.* Marangoni instabilities in small circular containers under microgravity // Experiments in fluids. — 2006. — Т. 40, № 6. — С. 942—950.
9. *Birikh R.* Thermocapillary convection in a horizontal layer of liquid // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. — 1966. — Т. 7, № 3. — С. 43—44.
10. *Sen A., Davis S.* Steady thermocapillary flows in two-dimensional slots // Journal of Fluid Mechanics. — 1982. — Т. 121. — С. 163—186.
11. *Smith M. K., Davis S. H.* Instabilities of dynamic thermocapillary liquid layers. Part 1. Convective instabilities // Journal of Fluid Mechanics. — 1983. — Т. 132. — С. 119—144.

12. *Burguete J., Mukolobwicz N., Daviaud F., Garnier N., Chiffaudel A.* Buoyant-thermocapillary instabilities in extended liquid layers subjected to a horizontal temperature gradient // *Physics of Fluids*. — 2001. — Т. 13, № 10. — С. 2773—2787.
13. *Benz S., Schwabe D.* The three-dimensional stationary instability in dynamic thermocapillary shallow cavities // *Experiments in Fluids*. — 2001. — Т. 31, № 4. — С. 409—416.
14. *Schwabe D., Möller U., Schneider J., Scharmann A.* Instabilities of shallow dynamic thermocapillary liquid layers // *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*. — 1992. — Т. 4, № 11. — С. 2368—2381.
15. *Riley R., Neitzel G.* Instability of thermocapillary–buoyancy convection in shallow layers. Part 1. Characterization of steady and oscillatory instabilities // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1998. — Т. 359. — С. 143—164.
16. *Schwabe D.* Hydrothermal waves in a liquid bridge with aspect ratio near the Rayleigh limit under microgravity // *Physics of Fluids*. — 2005. — Т. 17, № 11. — С. 112104.
17. *Mizev A., Schwabe D.* Convective instabilities in liquid layers with free upper surface under the action of an inclined temperature gradient // *Physics of Fluids*. — 2009. — Т. 21, № 11. — С. 112102.
18. *Мизёв А.* Экспериментальное исследование термокапиллярной конвекции, индуцированной локальной температурной неоднородностью вблизи поверхности жидкости. 1. Твердотельный источник тепла // *Прикладная механика и техническая физика*. — 2004. — Т. 45, № 4. — С. 36—49.
19. *Мизёв А.* Экспериментальное исследование термокапиллярной конвекции, индуцированной локальной температурной неоднородностью вблизи поверхности жидкости. 2. Источник тепла, индуцированный излучением // *Прикладная механика и техническая физика*. — 2004. — Т. 45, № 5. — С. 102—108.
20. *Mizev A., Birikh R.* Interaction between buoyant and solutocapillary convections induced by a surface-active source placed under the free surface //

- The European Physical Journal Special Topics. — 2011. — T. 192, № 1. — C. 145–153.
21. *Birikh R., Kostarev K., Mizev A., Zuev A., Viviani A.* Thermal and solutal Marangoni convection: similarities and differences // 11-th National Congress on Theoretical and Applied Mechanics. — Sofia : Institute of Mechanics, 2009. — C. ID172.
 22. *Limbourg-Fontaine M. C., Petre G., Legros J. C.* Texas 8 experiment-Effects of a surface tension minimum on thermocapillary convection // Physicochemical Hydrodynamics. — 1985. — T. 6, № 3. — C. 301–310.
 23. *Legros J. C., Limbourg-Fontaine M., Petre G.* Surface tension induced convection in presence of a surface tension minimum // Physicochemical Hydrodynamics. — Springer, 1988. — C. 209–226.
 24. *Savino R., Cecere A., Di Paola R.* Surface tension-driven flow in wickless heat pipes with self-wetting fluids // International Journal of Heat and Fluid Flow. — 2009. — T. 30, № 2. — C. 380–388.
 25. *Nepomnyashchy A., Simanovskii I., Legros J.* Interfacial convection in multilayer systems. — Springer New York, 2006. — 498 c. — (Springer Monographs in Mathematics).
 26. *Manikantan H., Squires T. M.* Surfactant dynamics: hidden variables controlling fluid flows // Journal of Fluid Mechanics. — 2020. — T. 892.
 27. *Sharpe D., Eastoe J.* Properties of surfactant monolayers studied by surface light scattering // Langmuir. — 1996. — T. 12, № 9. — C. 2303–2307.
 28. *Richards R., Taylor M.* Relaxation processes in surface excess layers of aqueous solutions of poly (ethylene oxide) // Macromolecules. — 1997. — T. 30, № 13. — C. 3892–3899.
 29. *Rivillon S., Muñoz M. G., Monroy F., Ortega F., Rubio R. G.* Experimental study of the dynamic properties of monolayers of PS- PEO block copolymers: the attractive monomer surface case // Macromolecules. — 2003. — T. 36, № 11. — C. 4068–4077.
 30. *Homsy G. M., Meiburg E.* The effect of surface contamination on thermocapillary flow in a two-dimensional slot // Journal of Fluid Mechanics. — 1984. — T. 139. — C. 443–459.

31. *Carpenter B., Homsy G. M.* The effect of surface contamination on thermocapillary flow in a two-dimensional slot. Part 2. Partially contaminated interfaces // *Journal of Fluid Mechanics*. — 1985. — T. 155. — C. 429–439.
32. *Berg J., Acrivos A.* The effect of surface active agents on convection cells induced by surface tension // *Chemical Engineering Science*. — 1965. — T. 20, № 8. — C. 737–745.
33. *Hanumanthu R., Stebe K.* Transient and persistent Marangoni-Bénard convection in the presence of surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2011. — T. 391, № 1. — C. 51–61.
34. *Sottmann T., Strey R., Chen S.-H.* A small-angle neutron scattering study of nonionic surfactant molecules at the water–oil interface: area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity // *The Journal of chemical physics*. — 1997. — T. 106, № 15. — C. 6483–6491.
35. *Vogel M. J., Miraghaie R., Lopez J. M., Hirt A. H.* Flow-induced patterning of Langmuir monolayers // *Langmuir*. — 2004. — T. 20, № 14. — C. 5651–5654.
36. *Hirt A. H., Lopez J. M., Vogel M. J., Leung J. J.* Effects of shearing flow with inertia on monolayer mesoscale structure // *Langmuir*. — 2006. — T. 22, № 23. — C. 9483–9486.
37. *Manning-Benson S., Bain C. D., Darton R. C.* Measurement of dynamic interfacial properties in an overflowing cylinder by ellipsometry // *Journal of colloid and interface science*. — 1997. — T. 189, № 1. — C. 109–116.
38. *Shen Y.* Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation // *Nature*. — 1989. — T. 337, № 6207. — C. 519–525.
39. *Corn R. M., Higgins D. A.* Optical second harmonic generation as a probe of surface chemistry // *Chemical reviews*. — 1994. — T. 94, № 1. — C. 107–125.
40. *Hirt A., Korenowski G., Logory L., Judd C.* Velocity field and surfactant concentration measurement techniques for free-surface flows // *Experiments in fluids*. — 1997. — T. 22, № 3. — C. 239–248.

41. *Vogel M. J., Hirsa A. H., Kelley J. S., Korenowski G. M.* Simultaneous measurement of free-surface velocity and surfactant concentration via a common laser probe // *Review of Scientific Instruments*. — 2001. — T. 72, № 2. — C. 1502—1509.
42. *Vogel M. J., Hirsa A. H.* Concentration measurements downstream of an insoluble monolayer front // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2002. — T. 472. — C. 283—305.
43. *Imahori K.* The structure of surface-denatured protein. III. Determination of the shape of surface-denatured horse serum albumin // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1952. — T. 25, № 1. — C. 13—16.
44. *Sakata E. K., Berg J. C.* Surface diffusion in monolayers // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. — 1969. — T. 8, № 3. — C. 570—575.
45. *Vollhardt D., Zastrow L., Schwartz P.* Investigations on surface diffusion in sparingly soluble monolayers at the gas-liquid interface using radiotracer technique // *Colloid and Polymer Science*. — 1980. — T. 258, № 10. — C. 1176—1182.
46. *Stroeve P., Miller I.* Lateral diffusion of cholesterol in monolayers // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*. — 1975. — T. 401, № 2. — C. 157—167.
47. *Good P., Schechter R.* Surface diffusion in monolayers // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1972. — T. 40, № 1. — C. 99—106.
48. *Wirz J., Neuman R.* Measuring surface diffusion in monomolecular films // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1978. — T. 63, № 3. — C. 583—589.
49. *Teissie J., Tocanne J., Baudras A.* A fluorescence approach of the determination of translational diffusion coefficients of lipids in phospholipid monolayer at the air-water interface // *European Journal of Biochemistry*. — 1978. — T. 83, № 1. — C. 77—85.
50. *Loughran T., Hatlee M., Patterson L., Kozak J.* Monomer-eximer dynamics in spread monolayers. I. Lateral diffusion of pyrene dodecanoic acid at the air-water interface // *The Journal of Chemical Physics*. — 1980. — T. 72, № 11. — C. 5791—5797.

51. *Reiner P., Konrad B.* Translational diffusion in phospholipid monolayers measured by fluorescence microphotolysis // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. — 1980. — T. 80, № 23. — C. 7183—7187.
52. *Strickland S. L., Shearer M., Daniels K. E.* Spatio-temporal measurement of surfactant distribution on gravity-capillary waves // Journal of Fluid Mechanics. — 2015. — T. 777. — C. 523—543. — DOI: [10.1017/jfm.2015.352](https://doi.org/10.1017/jfm.2015.352).
53. *Adam N.* The physics and chemistry of surfaces. — Oxford University Press, 1952. — URL: <https://books.google.ru/books?id=1jxRAAAAMAAJ>.
54. *Jarvis N.* Surface viscosity of monomolecular films of long-chain aliphatic amides, amines, alcohols, and carboxylic acids // The Journal of Physical Chemistry. — 1965. — T. 69, № 6. — C. 1789—1797.
55. *Hanumanthu R., Stebe K.* Surfactant-enhanced thermocapillary flow in two-dimensional slots. // APS March Meeting Abstracts. — 2006. — C. D8—003.
56. *Hanumanthu R., Stebe K. J.* Transient enhancement of thermocapillary flow in a two-dimensional cavity by a surfactant // Physics of Fluids. — 2007. — T. 19, № 4. — C. 042103.
57. *Agrawal M., Neuman R.* Surface diffusion in monomolecular films: II. Experiment and theory // Journal of Colloid and Interface Science. — 1988. — T. 121, № 2. — C. 366—380.
58. *Cuenot B., Magnaudet J., Spennato B.* The effects of slightly soluble surfactants on the flow around a spherical bubble // Journal of Fluid Mechanics. — 1997. — T. 339. — C. 25—53.
59. *Takagi S., Ogasawara T., Matsumoto Y.* The effects of surfactant on the multiscale structure of bubbly flows // Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2008. — T. 366, № 1873. — C. 2117—2129.
60. *Palaparthi R., Papageorgiou D. T., Maldarelli C.* Theory and experiments on the stagnant cap regime in the motion of spherical surfactant-laden bubbles // Journal of Fluid Mechanics. — 2006. — T. 559. — C. 1—44.

61. *Matsumoto Y., Uda T., Takagi S.* The Effect of surfactant on rising bubbles // IUTAM Symposium on Computational Approaches to Multiphase Flow / под ред. S. Balachandar, A. Prosperetti. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2006. — С. 311—321.
62. *Tasoglu S., Demirci U., Muradoglu M.* The effect of soluble surfactant on the transient motion of a buoyancy-driven bubble // *Physics of fluids*. — 2008. — Т. 20, № 4. — С. 040805.
63. *White A. R., Ward T.* Surface remobilization of buoyancy-driven surfactant-laden drops at low reynolds and capillary numbers // *AIChE Journal*. — 2019. — Т. 65, № 1. — С. 294—304.
64. *Sheludko A.* Thin liquid films // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 1967. — Т. 1, № 4. — С. 391—464.
65. *Stefan J.* Versuche über die scheinbare Adhäsion // *Annalen der Physik*. — 1875. — Т. 230, № 2. — С. 316—318.
66. *Reynolds O.* IV. On the theory of lubrication and its application to Mr. Beauchamp tower's experiments, including an experimental determination of the viscosity of olive oil // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. — 1886. — Т. 177. — С. 157—234.
67. *Manev E., Vassilieff C. S., Ivanov I.* Hydrodynamics of thin liquid films Effect of surface diffusion on the rate of thinning of foam films // *Colloid and Polymer Science*. — 1976. — Т. 254, № 1. — С. 99—102.
68. *Radoev B., Dimitrov D. S., Ivanov I.* Hydrodynamics of thin liquid films effect of the surfactant on the rate of thinning // *Colloid and Polymer Science*. — 1974. — Т. 252, № 1. — С. 50—55.
69. *Karakashev S. I.* [и др.]. Comparative validation of the analytical models for the Marangoni effect on foam film drainage // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2010. — Т. 365, № 1—3. — С. 122—136.
70. *Pan R., Green J., Maldarelli C.* Theory and experiment on the measurement of kinetic rate constants for surfactant exchange at an air/water interface // *Journal of colloid and interface science*. — 1998. — Т. 205, № 2. — С. 213—230.

71. *Joos P., Van Uffelen M.* Adsorption kinetics with surface dilatation: 1. Desorption of slightly soluble monolayers at constant surface pressure // Journal of colloid and interface science. — 1993. — T. 155, № 2. — С. 271—282.
72. *Van Uffelen M., Joos P.* Adsorption kinetics with surface dilatation 3. Adsorption to a surface expanded with a constant dilatation rate // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 1994. — T. 85, № 2/3. — С. 107—118.
73. *Wong H., Rumschitzki D., Maldarelli C.* Marangoni effects on the motion of an expanding or contracting bubble pinned at a submerged tube tip // Journal of Fluid Mechanics. — 1999. — Т. 379. — С. 279—302.
74. *Alvarez N. J.* An Experimental and Theoretical Study of Surfactant Dynamics at Microscale Interfaces : дис. ... канд. / Alvarez Nicolas J. — Carnegie Mellon University, 2011.
75. *Chang C.-H., Franses E. I.* Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 1995. — Т. 100. — С. 1—45.
76. *Maldarelli C., Balasubramaniam R.* Enhancing the Thermocapillary Migration of Bubbles Retarded by the Adsorption of Surfactant Impurities By Using Remobilizing Surfactants // Sixth Microgravity Fluid Physics and Transport Phenomena Conference: Exposition Topical Areas 1-6, vol. 2. Т. 2. — 2002. — С. 545—546.
77. *Taneja A., Papageorgiou D., Maldarelli C.* Using Remobilizing Surfactants to Increase the Terminal Velocity of Rising Bubbles // APS Division of Fluid Dynamics Meeting Abstracts. Т. 59. — 2006. — LJ—007.
78. *Danov K. D., Kralchevsky P. A., Ivanov I. B.* Equilibrium and dynamics of surfactant adsorption monolayers and thin liquid films // Handbook of Detergents, Part A: Properties. — CRC Press, 2008. — С. 303—418.
79. *Rusanov A., Prokhorov V.* Interfacial tensiometry. Т. 3. — Elsevier, 1996.
80. *Bykov A., Noskov B.* Surface dilatational elasticity of pulmonary surfactant solutions in a wide range of surface tensions // Colloid Journal. — 2018. — Т. 80, № 5. — С. 467—473.

81. *Mucic N., Javadi A., Kovalchuk N. M., Aksenenko E. V., Miller R.* Dynamics of interfacial layers - Experimental feasibilities of adsorption kinetics and dilational rheology // *Advances in colloid and interface science.* — 2011. — Т. 168, № 1/2. — С. 167—178. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.06.001>.
82. *Носков Б. А.* Физико-химия капиллярных волн. — 1999.
83. *Noskov B. A.* Interfacial Elasticity As Studied By Wave Methods // *Interfacial Rheology.* — Brill, 2009. — С. 103—136. — DOI: [10.1163/ej.9789004175860.i-684.28](https://doi.org/10.1163/ej.9789004175860.i-684.28).
84. *Rajan G. K., Henderson D. M.* Linear waves at a surfactant-contaminated interface separating two fluids: Dispersion and dissipation of capillary-gravity waves // *Physics of fluids.* — 2018. — Т. 30, № 7. — С. 072104.
85. *Lucassen J.* Longitudinal capillary waves. part 1.—theory // *Transactions of the Faraday Society.* — 1968. — Т. 64. — С. 2221—2229.
86. *Lucassen J.* Longitudinal capillary waves. Part 2.—Experiments // *Transactions of the Faraday Society.* — 1968. — Т. 64. — С. 2230—2235.
87. *Vogel V., Moebius D.* Resonance of transverse capillary and longitudinal waves as a tool for monolayer investigations at the air-water interface // *Langmuir.* — 1989. — Т. 5, № 1. — С. 129—133.
88. *Brown S., Triantafyllou M., Yue D.* Complex analysis of resonance conditions for coupled capillary and dilational waves // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* — 2002. — Т. 458, № 2021. — С. 1167—1187.
89. *Addison J. V., Schechter R.* An experimental study of the rheological behavior of surface films // *AIChE Journal.* — 1979. — Т. 25, № 1. — С. 32—41.
90. *Viviani A., Kostarev K. G., Zuev A. L.* Experimental study of convective self-oscillations near the lateral surface of a bubble in a plane rectangular channel // *Acta Astronautica.* — 2008. — Т. 62, № 6/7. — С. 431—437.
91. *Zuev A. L., Kostarev K. G.* Certain peculiarities of the solutocapillary convection // *Physics-Uspekhi.* — 2008. — Т. 51, № 10. — С. 1027.

92. *Kostarev K. G., Zuev A. L., Viviani A.* Experimental considerations of solutocapillary flow initiation on bubble/drop interface in the presence of a soluble surfactant // *Microgravity Science and Technology*. — 2009. — T. 21, № 1. — С. 59–65.
93. *Apakashev R., Pavlov V.* Determination of the shear strength and modulus of water at low flow velocities // *Fluid dynamics*. — 1997. — T. 32, № 1. — С. 1–4.
94. *Korenchenko A., Beskachko V.* Determining the shear modulus of water in experiments with a floating disk // *Journal of applied mechanics and technical physics*. — 2008. — T. 49, № 1. — С. 80–83.
95. *Zell Z. A.* [и др.]. Surface shear inviscidity of soluble surfactants // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2014. — T. 111, № 10. — С. 3677–3682.
96. *Saffman P., Delbrück M.* Brownian motion in biological membranes // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 1975. — T. 72, № 8. — С. 3111–3113.
97. *Palmer K. F., Williams D.* Optical properties of water in the near infrared // *JOSA*. — 1974. — T. 64, № 8. — С. 1107–1110.
98. *Downing H. D., Williams D.* Optical constants of water in the infrared // *Journal of Geophysical Research*. — 1975. — T. 80, № 12. — С. 1656–1661.
99. *Abramzon A., Gaevoy G.* *Surface-Active Substances* (reference book) [in Russian]. — Khimiya, Leningrad, 1979. — 376 с.
100. *Adamson A. W., Gast A. P.* [и др.]. *Physical chemistry of surfaces*. Т. 15. — Interscience New York, 1967.
101. *Kirdyashkin A.* Thermogravitational and thermocapillary flows in a horizontal liquid layer under the conditions of a horizontal temperature gradient // *International journal of heat and mass transfer*. — 1984. — T. 27, № 8. — С. 1205–1218.
102. *Vinnichenko N. A., Pushtaev A. V., Plaksina Y. Y., Rudenko Y. K., Uvarov A. V.* Horizontal convection driven by nonuniform radiative heating in liquids with different surface behavior // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2018. — T. 126. — С. 400–410.

103. *Bach C., Schwabe D.* Surface waves in thermocapillary flow—revisited // The European Physical Journal Special Topics. — 2015. — T. 224, № 2. — C. 319—340.
104. *Kawamura H., Tagaya E., Hoshino Y.* A consideration on the relation between the oscillatory thermocapillary flow in a liquid bridge and the hydrothermal wave in a thin liquid layer // International journal of heat and mass transfer. — 2007. — T. 50, № 7/8. — C. 1263—1268.
105. *Sim B.-C., Zebib A.* Thermocapillary convection in liquid bridges with undeformable curved surfaces // Journal of thermophysics and heat transfer. — 2002. — T. 16, № 4. — C. 553—561.
106. *Masud J., Kamotani Y., Ostrach S.* Oscillatory thermocapillary flow in cylindrical columns of high Prandtl number fluids // Journal of thermophysics and heat transfer. — 1997. — T. 11, № 1. — C. 105—111.
107. *Wanschura M., Shevtsova V., Kuhlmann H., Rath H.* Convective instability mechanisms in thermocapillary liquid bridges // Physics of Fluids. — 1995. — T. 7, № 5. — C. 912—925.
108. *Copper E., Mann J.* Kinetic theory model for insoluble monolayer transport properties. Dilute gas case // The Journal of Physical Chemistry. — 1973. — T. 77, № 25. — C. 3024—3033.
109. *Crisp D.* Two-dimensional transport at fluid interfaces // Transactions of the Faraday Society. — 1946. — T. 42. — C. 619—635.
110. *Caruso F., Grieser F., Thistlethwaite P. J., Almgren M.* Two-dimensional diffusion of amphiphiles in phospholipid monolayers at the air-water interface // Biophysical journal. — 1993. — T. 65, № 6. — C. 2493—2503.
111. *Shmyrov A., Mizev A., Demin V., Petukhov M., Bratsun D.* On the extent of surface stagnation produced jointly by insoluble surfactant and thermocapillary flow // Advances in colloid and interface science. — 2018. — T. 255. — C. 10—17.
112. *Shmyrov A., Mizev A.* Surface diffusion in Gaseous monolayers of an insoluble surfactant // Langmuir. — 2019. — T. 35, № 44. — C. 14180—14187.

113. *Shmyrov A., Mizev A., Demin V., Petukhov M., Bratsun D.* Phase transitions on partially contaminated surface under the influence of thermocapillary flow // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2019. — T. 877. — C. 495—533.
114. *Shmyrov A.* Thermo-capillary flow in a Hele-Shaw cell as a tool for research of the dynamics of insoluble surfactant monolayer // *EPJ Web of Conferences*. T. 213. — EDP Sciences. 2019. — C. 02073.
115. *Mizev A., Shmyrov A.* Studying the surfactant dynamics at non-isothermal liquid surface with thermography // *Journal of Physics: Conference Series*. T. 2127. — IOP Publishing. 2021. — C. 012003.
116. *Chen J.-C., Shih-Fan K.* Thermocapillary convection in a rectangular cavity under the influence of surface contamination // *International journal of heat and mass transfer*. — 1992. — T. 35, № 11. — C. 2905—2910.
117. *Linde H., P. F.* Experimenteller nachweis einer neuen hydrodynamischen oberflächenstabilität // *Z. phys. Chemie*. — 1971. — T. 247, № 2. — C. 225—232.
118. *Schwartz P., Bielecki J., Linde H.* Origin and Behaviour of a Dissipative Structure of the Marangoni-Instability // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 1985. — T. 266, № 1. — C. 731—739.
119. *Thomson J.* XLII. On certain curious motions observable at the surfaces of wine and other alcoholic liquors // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. — 1855. — T. 10, № 67. — C. 330—333.
120. *Linde H., Shulewa N.* Eine neue hydrodynamische Instabilität an einer mit einem Tensidfilm bedeckten Wasseroberfläche bei Strömungen zur Oberflächenerneuerung // *Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. — 1970. — T. 12, № 11/12. — C. 883—894.
121. *Pshenichnikov A., Yatsenko S.* Convective diffusion from a concentrated source of surfactant // *Proceedings of Perm State University. Fluid Dynamics*. Issue 5. No. 316. — 1974. — C. 175.
122. *Mizev A.* Influence of an adsorption layer on the structure and stability of surface tension driven flows // *Physics of Fluids*. — 2005. — T. 17, № 12. — C. 122107.

123. *Mizev A., Trofimenko A., Schwabe D., Viviani A.* Instability of Marangoni flow in the presence of an insoluble surfactant. *Experiments // The European Physical Journal Special Topics.* — 2013. — T. 219, № 1. — C. 89–98.
124. *Roché M.* [и др.]. Marangoni flow of soluble amphiphiles // *Physical Review Letters.* — 2014. — T. 112, № 20. — C. 208302.
125. *Beaumont F., Liger-Belair G., Polidori G.* Unveiling self-organized two-dimensional (2D) convective cells in champagne glasses // *Journal of Food Engineering.* — 2016. — T. 188. — C. 58–65.
126. *Koleski G., Vilquin A., Loudet J.-C., Bickel T., Pouligny B.* Azimuthal instability of the radial thermocapillary flow around a hot bead trapped at the water–air interface // *Physics of Fluids.* — 2020. — T. 32, № 9. — C. 092108.
127. *Couder Y., Chomaz J., Rabaud M.* On the hydrodynamics of soap films // *Physica D: Nonlinear Phenomena.* — 1989. — T. 37, № 1–3. — C. 384–405.
128. *Bratukhin I. K., Maurin L.* Stability of thermocapillary convection in a fluid filling a half-space // *Journal of Applied Mathematics and Mechanics.* — 1982. — T. 46, № 1. — C. 129–131.
129. *Goldshetik M., Hussain F., Shtern V.* Symmetry breaking in vortex-source and Jeffery–Hamel flows // *Journal of Fluid Mechanics.* — 1991. — T. 232. — C. 521–566.
130. *Bratukhin Y. K., Makarov S.* Secondary thermocapillary motions of soliton type // *Fluid dynamics.* — 1992. — T. 27, № 4. — C. 463–469.
131. *Shtern V., Hussain F.* Azimuthal instability of divergent flows // *Journal of Fluid Mechanics.* — 1993. — T. 256. — C. 535–560.
132. *Mizev A., Trofimenko A.* Effect of an insoluble surfactant film on the stability of the concentration-driven Marangoni flow // *Fluid Dynamics.* — 2014. — T. 49, № 1. — C. 26–36.
133. *Squire H.* Radial jets // *50 Jahre Grenzschichtforschung.* — Springer, 1955. — C. 47–54.
134. *Bandi M., Akella V., Singh D., Singh R., Mandre S.* Hydrodynamic signatures of stationary Marangoni-driven surfactant transport // *Physical Review Letters.* — 2017. — T. 119, № 26. — C. 264501.

135. *Mandre S.* Axisymmetric spreading of surfactant from a point source // Journal of Fluid Mechanics. — 2017. — Т. 832. — С. 777–792. — DOI: [10.1017/jfm.2017.708](https://doi.org/10.1017/jfm.2017.708).
136. *Raghunandan A., Hirsa A. H., Underhill P. T., Lopez J. M.* Predicting steady shear rheology of condensed-phase monomolecular films at the air-water interface // Physical review letters. — 2018. — Т. 121, № 16. — С. 164502.
137. *Scriven L.* Dynamics of a fluid interface equation of motion for Newtonian surface fluids // Chemical Engineering Science. — 1960. — Т. 12, № 2. — С. 98–108.
138. *Landau L., Lifshitz E.* Fluid Mechanics: Course of Theoretical Physics. Т. 6. — Elsevier Science, 2013.
139. *Mizev A., Shmyrov A., Shmyrova A.* On the shear-driven surfactant layer instability // Journal of Fluid Mechanics. — 2022. — Т. 939. — С. 495–533.
140. *Shmyrova A., Shmyrov A.* Instability of a homogeneous flow from a lumped source in the presence of special boundary conditions on a free surface // EPJ Web of Conferences. Т. 213. — EDP Sciences. 2019. — С. 02074.
141. *Шмырова А.И. Шмыров А.* Механизмы формирования вихревых структур на границе раздела жидкость-газ в присутствии адсорбционного слоя // Вест. ПГУ Физика. — 2020. — № 3. — С. 31–38.
142. *Merson R. L., Quinn J. A.* Stagnation in a fluid interface: Properties of the stagnant film // AIChE Journal. — 1965. — Т. 11, № 3. — С. 391–395.
143. *Scott J. C.* Flow beneath a stagnant film on water: the Reynolds ridge // Journal of Fluid mechanics. — 1982. — Т. 116. — С. 283–296.
144. *Warncke A., Gharib M., Roesgen T.* Flow measurements near a Reynolds ridge // J. Fluids Eng. — 1996. — Т. 118, № 3. — С. 621–624.
145. *Vogel M., Hirsa A.* Concentration measurements downstream of an insoluble monolayer front // Journal of Fluid Mechanics. — 2002. — Т. 472. — С. 283i; 1/2305.
146. *Li H.* [и др.]. Three-dimensional backflow at liquid–gas interface induced by surfactant // Journal of Fluid Mechanics. — 2020. — Т. 899.

147. *Shmyrova A., Shmyrov A.* Experimental study of the flow structure stability on the bubble surface // Journal of Physics: Conference Series. — 2021. — T. 1945, № 1. — C. 012053.
148. *Marusic I., Broomhall S.* Leonardo da Vinci and Fluid Mechanics // Annual Review of Fluid Mechanics. — 2021. — T. 53. — C. 1–25.
149. *Magnaudet J., Eames I.* The motion of high-Reynolds-number bubbles in inhomogeneous flows // Annual Review of Fluid Mechanics. — 2000. — T. 32, № 1. — C. 659–708.
150. *Wang S.-P., Zhang A.-M., Liu Y.-L., Zhang S., Cui P.* Bubble dynamics and its applications // Journal of Hydrodynamics. — 2018. — T. 30, № 6. — C. 975–991.
151. *De Vries A., Biesheuvel A., Van Wijngaarden L.* Notes on the path and wake of a gas bubble rising in pure water // International journal of multiphase flow. — 2002. — T. 28, № 11. — C. 1823–1835.
152. *Baz-Rodriguez S., Aguilar-Corona A., Soria A.* Rising velocity for single bubbles in pure liquids // Revista mexicana de ingenieria quimica. — 2012. — T. 11, № 2. — C. 269–278.
153. *Karakashev S. I., Manev E. D.* Hydrodynamics of thin liquid films: Retrospective and perspectives // Advances in colloid and interface science. — 2015. — T. 222. — C. 398–412.
154. *Bhamla M. S., Chai C., Alvarez-Valenzuela M. A., Tajuelo J., Fuller G. G.* Interfacial mechanisms for stability of surfactant-laden films // PloS one. — 2017. — T. 12, № 5. — e0175753.
155. *Suja V. C., Kar A., Cates W., Remmert S., Savage P., Fuller G.* Evaporation-induced foam stabilization in lubricating oils // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2018. — T. 115, № 31. — C. 7919–7924.
156. *Mandracchia B.* [и др.]. Quantitative imaging of the complexity in liquid bubbles' evolution reveals the dynamics of film retraction // Light: Science & Applications. — 2019. — T. 8, № 1. — C. 1–12.

157. *Sir William Thomson F. R. S.* LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. — 1871. — T. 42, № 282. — C. 448—452. — DOI: [10.1080/14786447108640606](https://doi.org/10.1080/14786447108640606).
158. *Lucassen-Reynders E. H., Lucassen J.* Properties of capillary waves // Advances in Colloid and Interface Science. — 1970. — T. 2, № 4. — C. 347—395. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(70\)80001-X](https://doi.org/10.1016/0001-8686(70)80001-X).
159. *Hansen R. S., Ahmad J.* Waves at Interfaces // Progress in Surface and Membrane Science. T. 4 / под ред. J. Danielly, M.D.Rosenberg, D. Cadenhead. — Elsevier, 1971. — C. 1—56. — DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-571804-2.50007-X>.
160. *Buzza D. M. A.* General Theory for Capillary Waves and Surface Light Scattering // Langmuir. — 2002. — T. 18, № 22. — C. 8418—8435. — DOI: [10.1021/la011713d](https://doi.org/10.1021/la011713d).
161. *Pandey V., Biswas G., Dalal A.* Saturated film boiling at various gravity levels under the influence of electrohydrodynamic forces // Physics of Fluids. — 2017. — T. 29, № 3. — C. 032104.
162. *Wei T., Duan F.* Interfacial stability and self-similar rupture of evaporating liquid layers under vapor recoil // Physics of Fluids. — 2016. — T. 28, № 12. — C. 124106.
163. *Nazarzadeh E., Wilson R., King X., Reboud J., Tassieri M., Cooper J.* Confinement of surface waves at the air-water interface to control aerosol size and dispersity // Physics of Fluids. — 2017. — T. 29, № 11. — C. 112105.
164. *Ha J., Park J., Kim Y., Shin B., Bae J., Kim H.-Y.* Interfacial waves generated by electrowetting-driven contact line motion // Physics of Fluids. — 2016. — T. 28, № 10. — C. 102102.
165. *Tiller B., Reboud J., Tassieri M., Wilson R., Cooper J.* Frequency dependence of microflows upon acoustic interactions with fluids // Physics of Fluids. — 2017. — T. 29, № 12. — C. 122008.

166. *Thiessen D., Scheludko A.* Dämpfung von zylindrischen stehenden Kapillarwellen durch grenzflächenaktive Stoffe // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. — 1967. — Июнь. — Т. 218, № 2. — С. 139—148. — DOI: [10.1007/BF01500356](https://doi.org/10.1007/BF01500356). — URL: <https://doi.org/10.1007/BF01500356>.
167. *Thiessen D., Schwarte P.* Stehende zylindrische Wellen an Flüssigkeitsoberflächen // Zeitschrift für Physikalische Chemie. — 1967. — Т. 236, № 1. — С. 363—368. — DOI: [10.1515/zpch-1967-23643](https://doi.org/10.1515/zpch-1967-23643).
168. *Schwartz V. P.* Berechnung der Gibbs' schen Elastizität und der Oberflächenspannung mit Hilfe von Ringwellen (stehende zylindrische Kapillarwellen) // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. — 1969. — Т. 237, № 2. — С. 369—372.
169. *Saylor J. R., Szeri A. J., Foulks G. P.* Measurement of surfactant properties using a circular capillary wave field // Experiments in Fluids. — 2000. — Дек. — Т. 29, № 6. — С. 509—518. — DOI: [10.1007/s003480000119](https://doi.org/10.1007/s003480000119).
170. *Jiang Q., Chiew Y. C., Valentini J. E.* Damping of cylindrical propagating capillary waves on monolayer-covered surfaces // Langmuir. — 1992. — Т. 8, № 11. — С. 2747—2752. — DOI: [10.1021/la00047a027](https://doi.org/10.1021/la00047a027).
171. *Bock E. J.* On ripple dynamics: V. Linear propagation of cylindrical waves on liquids with and without a surface dilatational viscoelastic response // Journal of Colloid and Interface Science. — 1991. — Т. 147, № 2. — С. 422—432. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90175-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90175-8). — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979791901758>.
172. *Ito K., Sauer B. B., Skarlupka R. J., Sano M., Yu H.* Dynamic interfacial properties of poly(ethylene oxide) and polystyrene at toluene/water interface // Langmuir. — 1990. — Т. 6, № 8. — С. 1379—1388. — DOI: [10.1021/la00098a011](https://doi.org/10.1021/la00098a011).
173. *Sohl C. H., Miyano K., Ketterson J. B.* Novel technique for dynamic surface tension and viscosity measurements at liquid-gas interfaces // Review of Scientific Instruments. — 1978. — Т. 49, № 10. — С. 1464—1469. — DOI: [10.1063/1.1135288](https://doi.org/10.1063/1.1135288).

174. *Behroozi F., Lambert B., Buhrow B.* Direct measurement of the attenuation of capillary waves by laser interferometry: Noncontact determination of viscosity // *Applied Physics Letters*. — 2001. — T. 78, № 16. — C. 2399—2401. — DOI: [10.1063/1.1365413](https://doi.org/10.1063/1.1365413).
175. *Stenvot C., Langevin D.* Study of viscoelasticity of soluble monolayers using analysis of propagation of excited capillary waves // *Langmuir*. — 1988. — T. 4, № 5. — C. 1179—1183. — DOI: [10.1021/la00083a022](https://doi.org/10.1021/la00083a022).
176. *Behroozi F., Smith J., Even W.* Stokes' dream: Measurement of fluid viscosity from the attenuation of capillary waves // *American Journal of Physics*. — 2010. — T. 78. — C. 1165—1169. — DOI: [10.1119/1.3467887](https://doi.org/10.1119/1.3467887).
177. *Picard C., Davoust L.* Dilational rheology of an air-water interface functionalized by biomolecules: the role of surface diffusion // *Rheologica Acta*. — 2006. — Apr. — T. 45, № 4. — C. 497—504. — DOI: [10.1007/s00397-006-0083-5](https://doi.org/10.1007/s00397-006-0083-5).
178. *Behroozi F., Perkins A.* Direct measurement of the dispersion relation of capillary waves by laser interferometry // *American journal of physics*. — 2006. — T. 74, № 11. — C. 957—961.
179. *Marinozzi F.* Surface tension measurement technique by differential phase detection of capillary waves in liquids // *Review of Scientific Instruments*. — 2000. — T. 71, № 11. — C. 4231—4235.
180. *Chowdhury D., Bhunia S., Barik T.* Study the Liquid Surface Capillary Wave Profile by Optical Method // *International Journal of Soft Computing and Engineering*. — 2013. — T. 2, № 6. — C. 386—390.
181. *Nikolić D., Nešić L.* Determination of surface tension coefficient of liquids by diffraction of light on capillary waves // *European Journal of Physics*. — 2012. — T. 33, № 6. — C. 1677.
182. *Cinbis C., Khuri-Yakub B.* A noncontacting technique for measuring surface tension of liquids // *Review of scientific instruments*. — 1992. — T. 63, № 3. — C. 2048—2050.
183. *Groot P. de.* Phase Shifting Interferometry // *Optical Measurement of Surface Topography* / под ред. R. Leach. — Springer Berlin Heidelberg, 2011. — C. 167—186.

184. *Stone J. A., Rice W. J.* Adequacy of several theories of capillary wave damping for drawing inferences of interfacial properties at gas-liquid interfaces // *Journal of Colloid and Interface Science.* — 1977. — T. 61, № 1. — C. 160–169. — DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90423-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90423-4). — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979777904234>.
185. *Shmyrov A., Mizev A., Shmyrova A., Mizeva I.* Capillary wave method: An alternative approach to wave excitation and to wave profile reconstruction // *Physics of Fluids.* — 2019. — T. 31, № 1. — C. 012101.
186. *Shmyrova A., Shmyrov A., Mizeva I., Mizev A.* Registration of high-frequency waves on the surface by the interference methods // *EPJ Web of Conferences.* T. 213. — EDP Sciences. 2019. — C. 02075.
187. *Zhukov A. V.* Structure of the interface between magnetic and conventional fluids: Model of immiscible phases // *Fluid Dynamics.* — 2016. — ЯНВ. — T. 51, № 1. — C. 18–28. — DOI: [10.1134/S0015462816010038](https://doi.org/10.1134/S0015462816010038). — URL: <https://doi.org/10.1134/S0015462816010038>.

Список рисунков

- 2.1 (а) Общая схема эксперимента. Распределение температуры вдоль границы раздела происходит из-за поглощения неоднородного светового потока, который создается с помощью лампы и оптической системы. Частичное загрязнение поверхности раздела происходит из-за нерастворимого ПАВ. (б) Подробная схема оптической системы: SM — сферическое зеркало ($f = 2$ см), F — нить накала лампы, L_1, L_2, L_3 — три идентичные сферические линзы ($f=8$ см), CL — цилиндрическая линза ($f=9$ см), D — полуплоскостная диафрагма, WS — плоскость поверхности воды. Распределение интенсивности света, падающего на поверхность, показано схематически. (в) — Распределение температуры, создаваемое на неподвижной поверхности за счет поглощения неоднородного светового потока, формируемого оптической схемой. Участок $a - b$ с линейным температурным профилем был спроецирован на поверхность воды, чтобы создать постоянный температурный градиент на поверхности жидкости. 49
- 2.2 Поверхностное давление π для слоя олеиновой кислоты как функция относительной поверхностной концентрации Γ/Γ_e (Γ_e обозначает концентрацию насыщенного монослоя), измеренную при 20°C . Символы обозначают: 1 - экспериментальные данные, полученные в этом исследовании, 2 - данные, взятые из справочника [99]. Пунктирная линия представляет кусочно-линейную аппроксимацию уравнения состояния. 55
- 2.3 Температурный профиль вдоль границы раздела (верхний ряд), структура потока (второй ряд), вертикальный профиль горизонтальной скорости жидкости (третий ряд) для трех случаев: а - поверхность воды, свободная от молекул ПАВ, т.е. $\Gamma_0 = 0$, б - сильно загрязненная поверхность воды ($\Gamma_0 = 0,6$), когда застойная зона распространяется на всю границу раздела, в - двухзонная структура течения, $\Gamma_0 = 0.1$ 57

- 2.4 Временная зависимость локальной разности температур, измеренной на двух участках поверхности, расположенных вблизи горячей кромки (1) и в центре границы раздела (2). Температурный градиент, приложенный к межфазной границе, постепенно увеличивается с течением времени. t^* - это время, когда появляется зона чистая от ПАВ. 60
- 2.5 (а) Зависимость $\Delta\sigma_T^*$ от начальной концентрации олеиновой кислоты Γ_0/Γ_e . Изотерма поверхностного давления для олеиновой кислоты $\pi = f(\Gamma_0/\Gamma_e)$ (пунктирная линия) представлена для сравнения. Кривая, рассчитанная по (2.4), показана сплошной линией. Схематическое представление распределения поверхностно-активного вещества вдоль границы раздела по мере увеличения градиента температуры вдоль границы раздела для случаев, когда слой остается в газообразном фазовом состоянии (б) и когда часть поверхностно-активного вещества, расположенная вблизи холодного края, находится в жидко-расширенном фазовом состоянии (в). Кривые в (б) и (в) соответствуют случаям: 1 - начальное распределение поверхностно-активного вещества в отсутствие нагрева, 2 - температурный градиент достаточно мал, чтобы обеспечить появление чистой зоны, 3 - распределение поверхностно-активного вещества при появлении чистой зоны. 61
- 2.6 Безразмерное положение застойной зоны x_c/L в зависимости от числа упругости E для начальной концентрации ПАВ $\Gamma_0/\Gamma_e = 0.1$. Открытые круги соответствуют экспериментам с олеиновой кислотой. Пунктирная линия - это биссектриса $x_c/L = 1 - E$. Сплошная линия представляет аналитический результат [31], полученный для случая линейного уравнения состояния слоя ПАВ. 66
- 2.7 Сравнение аналитических (сплошные линии) и экспериментальных (точки) результатов. Безразмерное положение застойной точки x_c в зависимости от числа упругости E для трех различных значений начальной концентрации поверхностно-активного вещества Γ_0/Γ_e : 1 - 0.1; 2 - 0.18; 3 - 0.26 68

- 2.8 (а) Временная эволюция поверхностной скорости в точке с продольной координатой $l/2$ (середина границы раздела) с момента включения лампы. Лампа погасла на пятьдесят седьмой секунде. (б) Временная эволюция поверхностной скорости в середине границы раздела для различной начальной поверхностной концентрации Γ_0/Γ_e : 1 – 0.1, 2 – 0.18, 3 – 0.34, 4 – 0.43. 70
- 2.9 (а) Вертикальный профиль горизонтальной составляющей скорости при $x = l/2$ для двух значений Γ_0/Γ_e : 1 – 0.1, 2 – 0.34. Профили были получены через 20 с после включения лампы. (б) Вертикальный профиль горизонтальной скорости при $x = l/2$ для фиксированного $\Gamma_0/\Gamma_e = 0,1$ в разные моменты времени после включения лампы: 1 – 20 с, 2 – 45 с. Z-координата обезразмерена по вертикальному размеру B ячейки. 71
- 2.10 Равновесная поверхностная скорость в точке с продольной координатой $l/2$ (середина границы раздела) в зависимости от начальной поверхностной концентрации ПАВ. 73
- 2.11 Диаграмма, иллюстрирующая результаты измерений поверхностной диффузии в различных диапазонах поверхностной концентрации, полученные в этом и других исследованиях: (*) – [44–47; 49–51; 57; 110], (**) – [46; 49; 51; 110], (***) – [108; 109]. 75
- 3.1 Эскиз кюветы и конструкция источников разных типов. 82
- 3.2 Структура потока, наблюдаемая на поверхности чистой воды (левая половина) и на поверхности воды, содержащей небольшое количество остаточных примесей (правая половина), время экспозиции $t_{exp}=1$ сек. 84
- 3.3 Поверхностное давление π для олеиновой (1 и 2) и стеариновой (3) кислот в зависимости от относительной поверхностной концентрации Γ/Γ_e (Γ_e обозначает концентрацию насыщенного монослоя). Символы обозначают: 1 - наши результаты, 2,3 - данные, взятые из справочника [99]. 86

- 3.4 (а) Структура течения, наблюдаемая на границе раздела в экспериментах с источником типа M_1 при следующих экспериментальных условиях: I - $q=0.021$ г/с, $C=10\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.075$, время экспозиции $t_{exp}=0.8$ с, II - $q=0.005$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.075$, $t_{exp}=1.7$ с, III - $q=0.023$ г/с, $C=2.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.23$, $t_{exp}=0.8$ с, IV - $q=0.036$ г/с, $C=10\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.45$, $t_{exp}=0.5$ с. (б) Структура течения, наблюдаемая на границе раздела в экспериментах с различными типами источников: тип I - S, $d=1.8$ мм, $h=1.5$ мм, $\Gamma/\Gamma_e=0.35$, $t_{exp}=7$ с, II - V_2 тип, $q=1.27$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.35$, $t_{exp}=3$ с, III - M_1 тип, $q=0.0021$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.23$, $t_{exp}=4$ с. 87
- 3.5 Структура течения, наблюдаемая на границе раздела и под ней в экспериментах с источником типа V_1 при следующих экспериментальных условиях: (а) $q=0.005$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.5$, $t_{exp}=9$ с; (б) $q=0.017$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.5$, $t_{exp}=3$ с. 88
- 3.6 (а) Структура течения, визуализируемая на границе раздела с помощью индикаторов талька (левая половина), $t_{exp}=10$ с, и инфракрасное изображение границы раздела (правая половина), полученное в эксперименте с источником типа M_2 , $P=80$ Вт, $\Gamma/\Gamma_e=0.19$. (б) Температурные профили, измеренные в двух радиальных направлениях, обозначенных на рисунке 3.6(а). (в) Увеличение поверхностного натяжения, вызванное термокапиллярным механизмом, vs поверхностное давление в сжатом слое ПАВ. Красный треугольник обозначает условия для эксперимента, представленные на рисунке 3.6(а). 90

- 3.7 (а) Зависимость размера безразмерной застойной зоны от числа упругости для различных типов источников. (б) Зависимость параметра ξ , определяемого уравнением (3.4), от числа упругости для разных типов источников. Пунктирная кривая строится с использованием уравнения (3.4). (в) Азимутальное волновое число многовихревой структуры в зависимости от безразмерного положения застойной линии для различных типов источников. Используя уравнение (3.5), кривые строятся для $m = 1$ (красная сплошная линия) и $m = 2$ (красная пунктирная линия). Символы на всех графиках указывают на различные типы источников: черные треугольники - M_1 , красные квадраты - M_2 , синие круги - V_2 , зеленые ромбы - S. 95
- 3.8 Структура поверхностного течения для $E \geq 1$, (а) $k_\phi=1$, источник типа M_1 : $q=0.003$ г/с, $C=2.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.375$, $t_{exp}=3.2$ с; (б) $k_\phi=2$, источник типа V_1 : $q=0.13$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.43$, $t_{exp}=7$ с; (в) $k_\phi=3$, источник типа V_2 : $q=0.19$ г/с, $\Gamma/\Gamma_e=0.18$, $t_{exp}=7$ с; (г) $k_\phi=4$, источник M_1 тип: $q=0.017$ г/с, $C=1.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.15$, $t_{exp}=4$ с; (д) $k_\phi=2$, переход к $k_\phi=3$, источник типа M_1 : $q=0.011$ г/с, $C=2,5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.2$, $t_{exp}=3.2$ с. 101
- 3.9 (а) Структура потока, визуализируемая на границе раздела с помощью индикаторов (левая половина), и инфракрасное изображение границы раздела (правая половина), оба получены в том же эксперименте с источником типа M_2 для случая $E \geq 1$: $k_\phi=1$, $P=90$ Вт, $\Gamma/\Gamma_e=0.55$, $t_{exp}=15$ с. (б) Температурный профиль, измеренный в радиальном направлении. 102
- 3.10 Структура поверхностного течения, наблюдаемая в экспериментах с барьером, расположенным в объеме жидкости (левая сторона): $q=0.013$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.45$, $t_{exp}=7$ с; или в газовой фазе (правая сторона): $q=0.036$ г/с, $C=5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.35$, $t_{exp}=0.8$ с. 103

- 3.11 Структура течения, наблюдаемая в горизонтальных плоскостях, расположенных на: I - поверхности, $t_{exp}=1.5$ с; II - глубина 0.5 мм, $t_{exp}=5$ с; III - глубина 5 мм, $t_{exp}=0.8$ с, для источника M_1 : $q=0.002$ г/с, $C=2.5\%$, $\Gamma/\Gamma_e=0.15$. IV - схема расположения лазерного ножа (вверху) и структура течения, наблюдаемая в осевом поперечном сечении цилиндрической кюветы (внизу). 105
- 3.12 Структура поверхностного течения, создаваемая источником S-типа ($d=1.8$ мм, $h=1.5$ мм) на границе раздела, занятой молекулами олеиновой кислоты $\Gamma/\Gamma_e=0.33$, $t_{exp}=10$ с (левая сторона) и молекулами стеариновой кислоты $\Gamma/\Gamma_e=0.65$, $t_{exp}=10$ с (правая сторона). 107
- 3.13 Схема формирования застойной зоны под действием однонаправленного течения и размерные управляющие параметры неустойчивости слоя ПАВ. 110
- A.1 Схема экспериментальной установки: 1 - He-Ne лазер, 2 - измерительная ячейка, 3 - дно кюветы, 4 - свободная поверхность, 5 - видеокамера для регистрации интерферограмм, 6 - динамик, 7 - волновод, 8 - верхняя часть кюветы 125
- A.2 Этапы реконструкции формы капиллярной волны. (а) 3D-профиль поверхности, восстановленный из интерферограммы, (б) паразитная крупномасштабная составляющая профиля, (в) профиль капиллярной волны, полученный после вычитания паразитного профиля, используемого в дальнейшем анализе 126
- A.3 (а) Трехмерный профиль поверхности при отсутствии капиллярной волны. (б) Вертикальное поперечное сечение в плоскости $y = 0$ ($x > 0$) шумового поля после вычитания крупномасштабных возмущений (красные треугольники). Горизонтальные красные пунктирные линии указывают $\pm SD$ (стандартное отклонение) этого распределения шума. Синие кружки указывают на распределение шума вдоль радиального направления после азимутального усреднения, а синие горизонтальные линии показывают $\pm SD$ для этой выборки. 128

- А.4 Дисперсионное соотношение, полученное экспериментально (символы) и в расчетах (линии) для воды ($\sigma = 71.8$, дин/см) в традиционных координатах $k = f(\nu)$ (а) и в $k\nu^{-2/3} = f(\nu)$ координатах (б). Синие квадраты и синяя пунктирная линия соответствуют маленькой кювете ($d = 2$ см, $h = 0.03$ см), красные круги и красная пунктирная линия - большой кювете ($d = 9$ см, $h = 0.17$ см), черные треугольники и черные тонкая линия - большая кювета ($d = 9$ см, $h = 0.3$ см). Серая толстая линия соответствует результатам, полученным с использованием формулы Кельвина (А.3) 131
- А.5 Сравнение двух методов измерения поверхностного натяжения. Значения по вертикальной оси получены методом капиллярных волн, а значения по горизонтальной оси измерены методом пластины Вильгельми. Открытый синий круг - вода, красный квадрат - н-декан и черные ромбы - поверхность воды, покрытая молекулами олеиновой кислоты с различной поверхностной концентрацией Γ/Γ_e : 0.85; 0.74; 0.64; 0.45; 0.12. Пунктирная линия указывает на равные значения обоих поверхностных натяжений. Частота возбуждения - 2.5 кГц. 132

Список таблиц

- 1 Коэффициент затухания капиллярных волн на поверхности чистой воды для различных частот возбуждения ν 133