

УДК 532.568:532.59

© 2007 г. А.В. ДОЛГИХ, Д.Л. ДОРОФЕЕВ, Б.А. ЗОН

## КАПИЛЛЯРНЫЕ ВОЛНЫ КОНЕЧНОЙ АМПЛИТУДЫ С НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ ТОЛМЕНА

Методом конформных отображений проведен численный анализ капиллярных волн конечной амплитуды на поверхности жидкости с учетом нелинейности Толмена, отражающей зависимость коэффициента поверхностного натяжения от кривизны поверхности. Проанализированы зависимости волнового профиля и скорости волны от длины Толмена.

*Ключевые слова:* капиллярные волны, нелинейность Толмена.

Нелинейность Толмена представляет собой зависимость коэффициента поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности. Впервые эта зависимость рассматривалась в классических работах [1, 2], но в явной форме была получена для сферической капли в [3]

$$\alpha(R) = \alpha(\infty) \left( 1 - \frac{2\delta}{R} \right) \quad (0.1)$$

где  $R$  – радиус капли,  $\alpha(\infty)$  – коэффициент поверхностного натяжения плоской поверхности ( $R \rightarrow \infty$ ), а параметр  $\delta$  носит название длины Толмена ([4] и имеющиеся там ссылки). В настоящее время имеется большое число работ, в которых рассматриваются масштабные (размерные) зависимости поверхностного натяжения [5–16] и, в частности, производятся оценки длины Толмена как теоретическими, так и экспериментальными методами.

В указанных работах дается оценка величины  $\delta$  порядка  $0.1a_m - 0.5a_m$ , где  $a_m$  – характерный радиус молекулы для различных жидкостей. Для несферических поверхностей величина  $1/R$  в (0.1) должна быть заменена средней кривизной [9, 17, 18].

Естественно предположить, что зависимость (0.1) будет наиболее выражена для волн с длинами порядка нескольких  $\delta$ . Такие длины волн характерны для тепловых флуктуаций поверхности жидкости, известных как термокапиллярные волны.

Описание поверхности жидкости в терминах термокапиллярных волн впервые было предложено в [19] еще в 1913 г. Позднее этот подход был развит в [20, 21]. В последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в теории жидких поверхностей. Во многом это развитие обязано методам квантовой теории конденсированного состояния (см. [22] и имеющиеся там ссылки). Полученные в этой области результаты широко используются при интерпретации экспериментальных данных, например по рассеянию рентгеновского излучения на жидкой поверхности [23–25] или при непосредственном наблюдении длинных термокапиллярных волн на поверхностях раздела в коллоидно-полимерных средах [26].

Впервые явные выражения для профиля и скорости капиллярных волн конечной амплитуды при постоянном поверхностном натяжении были получены в [27], а также было определено максимальное значение отношения амплитуды волны к ее длине  $\epsilon_{cr} = 0.73$ .

В ряде вышеуказанных работ при исследованиях статистических свойств жидких поверхностей были рассчитаны некоторые размерные поправки для свободной энергии поверхности. Тем не менее, влияние зависимости (0.1) на свойства отдельной капиллярной волны до сих не изучалось.

В предыдущей статье [18] исследовались капиллярные волны бесконечно малой амплитуды с нелинейностью Толмена. В настоящей работе это исследование распространяется на случай волн конечной амплитуды. С этой целью используется метод конформных отображений, ранее применявшийся для капиллярных волн с постоянным поверхностным натяжением [27], численный аналог которого был развит для капиллярно-гравитационных волн в [28, 29].

**1. Постановка задачи.** Будем считать жидкость идеальной, а течение потенциальным. Ограничимся рассмотрением двумерного случая, когда скорость частицы зависит только от двух координат и времени  $(x, y, t)$ . Невозмущенная жидкость расположена в области  $y < 0$ . Будем рассматривать периодические бегущие волны с длиной волны  $\lambda$ , распространяющиеся в положительном направлении оси  $x$ . Везде далее используется система отсчета, движущаяся вместе с волной. В этой системе волновой профиль будет установившимся, а поток жидкости – стационарным.

Для решения поставленной задачи воспользуемся методом конформных отображений [27–29]. Введем комплексный потенциал течения:

$$\omega(z) = \varphi(z) + i\psi(z), \quad z = x + iy$$

где  $\varphi(z)$  – потенциал скоростей,  $\psi(z)$  – функция тока. Используя комплексный потенциал, можно записать комплексную скорость течения в виде:

$$v_x + iv_y = \frac{d\omega}{dz} \quad (1.1)$$

Комплексный потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta\omega = 0 \quad (1.2)$$

В качестве граничного условия на поверхности жидкости для уравнения (1.2) возьмем интеграл Коши-Лагранжа. В используемой здесь системе отсчета, связанной с волной, он переходит в уравнение Бернулли:

$$\frac{|v|^2}{2} + \frac{p}{\rho} = \frac{c^2}{2}, \quad p = \frac{\alpha(R)}{R} = \frac{\alpha(\infty)}{R} \left(1 - \frac{\delta}{R}\right) \quad (1.3)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $c$  – скорость волны,  $p$  представляет собой давление под искривленной поверхностью жидкости;  $R$  – радиус кривизны поверхности, который считается положительным (отрицательным), когда центр кривизны лежит под (над) поверхностью.

Выбирая  $\lambda/2\pi$  в качестве единицы длины, а скорость инфинитезимальной волны [30]  $c = (2\pi\alpha(\infty)/\rho)^{1/2}$  в качестве единицы скорости, перепишем уравнение (1.3) в безразмерной форме

$$\frac{|v|^2}{2} + \frac{1}{R} - \frac{\delta}{R^2} = \frac{c^2}{2} \quad (1.4)$$

Положение граничной поверхности  $\psi(z) = 0$  не задано, а должно быть определено в ходе решения.

Для решения задачи конформно отображаем полуполосу с шириной, равной одной длине волны и ограниченную сверху поверхностью жидкости, на внутренность единичного круга. Поверхность жидкости при этом переходит в единичную окружность  $|\xi| = 1$ .

Следовательно, каждая точка единичной окружности  $\xi = \cos\theta + i\sin\theta$  в плоскости конформного отображения соответствует точке исходного волнового профиля  $z(\theta) = x(\theta) + iy(\theta)$ ,  $0 \leq \theta < 2\pi$ . Таким образом, волновой профиль в исходной плоскости может быть описан двумя функциями  $x(\theta)$  и  $y(\theta)$ ,  $0 \leq \theta < 2\pi$ . Поскольку волновой профиль симметричен, ограничимся рассмотрением интервала  $\theta \in [0, \pi]$ . Для определенности будем считать, что  $\theta = 0$  соответствует минимуму волнового профиля, тогда как  $\theta = \pi$  – максимуму. После описанного конформного отображения уравнение Бернулли (1.4) принимает вид [28]:

$$\left(\frac{1}{x'^2 + y'^2} - 1\right) + \frac{1}{c^2} \left(\frac{1}{R} - \frac{\delta}{R^2}\right) = 0, \quad \frac{1}{R} = \frac{x'y'' - y'x''}{(x'^2 + y'^2)^{3/2}} \quad (1.5)$$

Здесь штрих означает дифференцирование по  $\theta$ . Поскольку комплексный потенциал  $\omega(z)$  удовлетворяет уравнению Лапласа (1.2), функции  $x'(\theta)$  и  $y'(\theta)$  линейно связаны между собой преобразованием Гильберта:

$$x'(\theta) = -1 + \frac{1}{2\pi} V.p. \int_0^\pi y'(\varphi) \left[ \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) + \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\theta}{2}\right) \right] d\varphi$$

где символ *V.p.* обозначает интеграл в смысле главного значения. В итоге уравнение (1.5) приобретает вид нелинейного интегро-дифференциального уравнения относительно неизвестной функции  $y(\theta)$ .

Введем относительную амплитуду волны

$$\varepsilon = \frac{y(\pi) - y(0)}{2\pi} \quad (1.6)$$

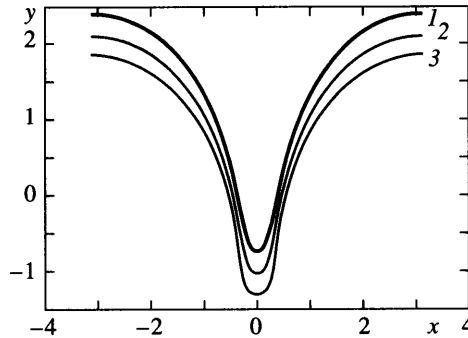
Окончательная формулировка задачи выглядит следующим образом: для фиксированного значения относительной амплитуды  $\varepsilon$  необходимо найти такое значение скорости волны  $c$ , для которого решение уравнения (1.5) с граничным условием (1.6) существует, и получить это решение.

**2. Численный алгоритм.** Для численного решения поставленной задачи перейдем к конечно-разностной записи уравнений (1.5), (1.6). С этой целью возьмем  $N$  точек  $\theta_i$  на интервале  $\theta \in [0, \pi]$  и будем рассматривать  $y_i = y(\theta_i)$  как независимые переменные. Все производные в (1.5), (1.6) заменяем пятиточечными конечно-разностными формулами. После дискретизации уравнения (1.5), (1.6) переходят в систему  $N$  нелинейных алгебраических уравнений для  $N$  переменных  $y_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ . Однако имеется еще одна неизвестная величина – скорость волны  $c$ . Следовательно, для того, чтобы система была разрешима, необходимо добавить еще одно уравнение. В качестве этого уравнения используем уравнение (1.6). В итоге получаем систему  $N + 1$  нелинейных алгебраических уравнений для  $N + 1$  неизвестных  $y_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$  и  $c$ .

Решение этой системы производилось с помощью метода доверительных интервалов, основанного на алгоритме Ньютона [31], и метода сопряженных градиентов [32].

Выбор начального приближения для волн с различными значениями  $\delta$  выполнялся на основе итерационного алгоритма, аналогичного использовавшемуся в работе [28]: в качестве начального приближения для волны с наименьшим ненулевым  $\delta$  выбиралось решение [27], затем использовалось решение, полученное для этого  $\delta$ , как начальное приближение для следующего значения  $\delta$  и т.д.

Описанная схема работает достаточно хорошо для волн без нелинейности Толмена. Учет нелинейности Толмена приводит к нестабильности алгоритма. Для преодоления



Фиг. 1. Волновые профили для относительной амплитуды  $\epsilon = 0.5$  и различных значений длин Толмена  $\delta = -0.07, 0, 0.1$  (кривые 1–3)

этой трудности применялось соотношение, известное в теории рядов Фурье [33] и используемое для вычисления преобразования Гильберта:

$$\begin{aligned}
 x'(\theta) &= -1 + \frac{1}{2\pi} V.p. \int_0^\pi y'(\varphi) \left[ \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) + \operatorname{ctg}\left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\theta}{2}\right) \right] d\varphi = \\
 &= 2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_0^\pi y'(\varphi) \left[ \sin\left(n\frac{\varphi}{2} - n\frac{\theta}{2}\right) + \sin\left(n\frac{\varphi}{2} + n\frac{\theta}{2}\right) \right] d\varphi
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Обрывая ряд (2.1) после некоторого числа членов  $M$ , можно добиться требуемой точности. Оптимальный выбор  $M$  и  $N$  зависит от  $\epsilon$  и  $\delta$ . Так, например, для  $\epsilon \leq 0.6$  и  $\delta \leq 0.1$  достаточно взять  $N = 40\text{--}80$  и  $M = 20$ , чтобы получить четыре точных знака в значениях  $x(\theta)$ ,  $y(\theta)$  и  $c^2$ .

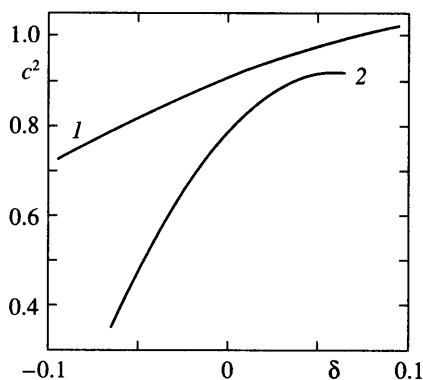
**3. Результаты расчетов.** Расчеты были выполнены для относительных амплитуд в интервале  $0.1 \leq \epsilon \leq 0.6$  и длин Толмена  $|\delta| \leq 0.1$  (в единицах  $\lambda/2\pi$ ).

Нелинейность Толмена в целом слабо изменяет волновые профили (фиг. 1). Тем не менее, имеет место следующая закономерность: при  $\delta < 0$  “долины” волновых профилей сужаются, а гребни расширяются; для  $\delta > 0$  деформации волнового профиля носят обратный характер. Эти деформации становятся более заметными с ростом амплитуды волны.

Такая зависимость волнового профиля от длины Толмена  $\delta$  полностью согласуется с формулой (0.1). В “долинах”  $1/R < 0$ , следовательно, коэффициент поверхностного натяжения увеличивается (для  $\delta > 0$ ), что приводит к росту сил поверхностного натяжения, которые спрямляют волновой профиль в окрестности долин. В окрестности “гребней”  $1/R > 0$  поверхностное натяжение уменьшается (для  $\delta > 0$ ) и приводит к их сужению. Очевидно, что в случае  $\delta < 0$  деформация волнового профиля носит противоположный характер.

Скорость волны растет с увеличением длины Толмена (фиг. 2). В отличие от волнового профиля, скорость существенно изменяется в зависимости от  $\delta$  даже при относительно малых амплитудах  $\epsilon$ .

**Заключение.** Рассмотрены капиллярные волны конечной амплитуды с нелинейностью Толмена. Показано, что нелинейность Толмена оказывает влияние на волновой профиль и скорость волны. Зависимость скорости волны от длины Толмена оказывается существенной и при небольших значениях амплитуды волны. Вид волнового профиля зависит не только от величины, но и от знака длины Толмена.



Фиг. 2. Квадрат относительной скорости как функция длины Толмена для различных значений относительно амплитуды  $\epsilon = 0.3, 0.5$  (кривые 1–2)

Авторы выражают глубокую благодарность Л.А. Минину за большую помощь, оказанную при разработке численного алгоритма. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке CRDF (грант VZ-010) и Министерства образования и науки РФ (грант № 15286).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Ван дер Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936. Ч. 1. 452 с.
3. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 333–337.
4. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 375 с.
5. Nijmeijer M.J.P., Bruin C., van Woerkom A.B., Bakker A.F., van Leeuwen J.M.J. Molecular dynamics of the surface tension of a drop // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 1. P. 565–576.
6. Hays M.J., Bruin C. Molecular dynamics study of the curvature correction to the surface tension // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 1. P. 556–559.
7. Kalikmanov V.I. Semiphenomenological theory of the Tolman length // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 38. P. 3068–3071.
8. Koga K., Zeng X.C., Shchekin A.K. Validity of Tolman's equation: How large should a droplet be? // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 10. P. 4063–4070.
9. van Giessen A.E., Blokhuis E.M., Bukman D.J. Mean field curvature corrections to the surface tension // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 3. P. 1148–1156.
10. Zhukhovitskii D.I. Structural transition in hot small clusters // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 16. P. 7770–7778.
11. Stepanov S.V., Byakov V.M., Stepanova O.P. The determination of microscopic surface tension of liquids with a curved interphase boundary by means of positron spectroscopy // Rus. J. Phys. Chemistry. 2000. V. 74. Suppl. 1. S. 65–S67.
12. Bykov T.V., Zeng X.C. Statistical mechanics of surface tension and Tolman length of dipolar fluids // J. Phys. Chemistry B. 2001. V. 105. № 47. P. 11586–11594.
13. Жуховицкий Д.И. Исследование микроструктуры межфазной поверхности жидкость-газ методом молекулярной динамики // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. № 2. С. 396–405.
14. van Giessen A.E., Blokhuis E.M. Determination of curvature corrections to the surface tension of a liquid-vapor interface through molecular dynamics simulations // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. № 1. P. 302–310.
15. Долгих А.В., Дорофеев Д.Л., Зон Б.А. Поверхностная энергия и длина Толмена кластеров с плотной упаковкой // Журн. хим. физики. 2003. Т. 22. № 11. С. 113–115.
16. Жуховицкий Д.И. Поверхностное натяжение границы раздела пар-жидкость с конечной кривизной // Коллоид. жур. 2003. Т. 65. № 4. С. 480–494.

17. Helfrich W. Elastic properties of lipid bilayers. Theory and possible experiments // Z. Naturforschung, Т. С. 1973. Bd. 28. № 11/12. P. 693–703.
18. Dolgikh A.V., Dorofeev D.L., Zon B.A. Tolman's nonlinearity of capillary waves // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 5. Pt 2. P. 056311.1–056311.5.
19. Мандельштам Л.И. Полное собрание трудов. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 352 с.
20. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
21. Buff F.B. The spherical interface. I. Thermodynamics//J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 12. P. 1591–1594.
22. Mecke K., Dietrich S. Effective Hamiltonian for liquid-vapor interfaces // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. № 6. P. 6766–6784.
23. Mora S., Daillant J., Mecke K., etc. X-Ray synchrotron study of liquid-vapor interfaces at short length scales: effect of long-range forces and bending energies // Phys. Rev. Letters. 2003. V. 90. № 21. P. 216101.1–216101.4.
24. Heilmann R.K., Fukuto M., Pershan P.S. Quenching of capillary waves in composite wetting films from a binary vapor: An x-ray reflectivity study // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 20. P. 205405.1–205405.16.
25. Shpyrko O., Huber P., Grigoriev A., Pershan P.S., Ocko B., Tostmann H., Deutch M. X-ray study of the liquid potassium surface: structure and capillary wave excitations // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 11. P. 115405.1–115405.5.
26. Aarts D.G.A.L., Schmidt M., Lekkerkerker H.N.W. Direct visual observation of thermal capillary waves//Science. 2004. V. 304. № 5672. P. 847–850. 8/.
27. Crapper G.D. An exact solution for progressive capillary wave of arbitrary amplitude//J. Fluid Mech. 1957. V. 2. Pt 6. P. 532–540.
28. Schwartz L.W., Vanden-Broeck J.-M. Numerical solution of the exact equations for capillary gravity waves // J. Fluid Mech. 1979. V. 95. Pt 1. P. 119–139.
29. Schultz W.W., Vanden-Broeck J.-M., Jiang L., Perlin M. Highly nonlinear standing water waves with small capillary Effect // J. Fluid Mech., 1998. V. 369. P. 253–272.
30. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
31. Coleman T.F., Li Y.Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds // SIAM. J. Optimiz. 1996. V. 6. № 2. P. 418–445.
32. Бахвалов Н.С. Численные методы. Т. 1. М.: Наука, 1975. 631 с.
33. Джеффрис Г., Свирлс Б. Методы математической физики. Т. 3. М.: Мир, 1970. 343 с.

Воронеж

Поступила в редакцию  
10.IV.2006