

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Кафедра статистической физики

РУМЯНЦЕВ Александр Юрьевич

УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОФИЛЕЙ СИДЯЧИХ КАПЕЛЬ
НА ЧАСТИЧНО СМАЧИВАЕМОЙ
ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Диссертация на соискание степени магистра

Научный руководитель: к. ф.-м. н., доцент Д. В. Татьяненко

Рецензент: к. ф.-м. н., старший преподаватель А. А. Лезова

Санкт-Петербург

2012

Введение

Помещённая на твёрдую подложку жидкость может полностью покрывать её, образуя устойчивый толстый слой, может образовывать устойчивую полимолекулярную плёнку, либо не образовывать даже и плёнки. Первый случай называют полным смачиванием подложки жидкостью, второй — частичным смачиванием, в третьем случае говорят о полном несмачивании) [1]. Частичное смачивание твёрдых поверхностей, наряду с полным смачиванием, распространено в природе и технических приложениях. Смачиваемость поверхности влияет на динамику растекания жидкости по поверхности [1]. В технических приложениях этой жидкостью может быть лак, краситель, смазка или чернила. Способность жидкости проникать в пористую среду зависит от смачиваемости поверхности твёрдого материала среды этой жидкостью. Характер роста новой фазы при гетерогенной конденсации также определяется смачиванием поверхности внесённого твёрдого тела образующимся конденсатом. Так, на плоской полностью смачиваемой поверхности конденсат образует равномерно растущую по толщине плёнку, а на частично смачиваемой поверхности после образования первоначальной тонкой плёнки дальнейший рост происходит посредством формирования сидячих капель, образующими краевой угол с поверхностью [2]. «Запотеваяющее» стекло — это наблюдаемый в быту эффект конденсационного образования сидячих капель на частично смачиваемой поверхности.

В макроскопическом описании сидячих капель используют такие величины, как радиус кривизны капли r , радиус кривизны линии трёхфазного контакта r и краевой угол θ (см. рис. 1). Основными используемыми соотношениями при этом являются формула Лапласа

$$p^\alpha - p^\beta = \frac{2\sigma^{\alpha\beta}}{R}. \quad (1)$$

и уравнение Юнга

$$\sigma^{\alpha\beta} \cos \theta = \sigma^{\beta\gamma} - \sigma^{\alpha\gamma}. \quad (2)$$

Здесь через σ обозначено поверхностное натяжение, двойные греческие индексы означают соответствующую межфазную границу. Фазы обозначены на рис. 1. Для очень малых капель существенным оказывается учёт линейного натяжения, связанного с линией трёхфазного контакта, которое влияет на величину краевого угла. В этом случае вместо уравнения Юнга (2) используют обобщённое уравнение Юнга [3].

Можно использовать и другое, более детальное описание системы. Одним из самых простых подходов такого рода является описание сидячей капли как плёнки переменной толщины, свойства которой определяются

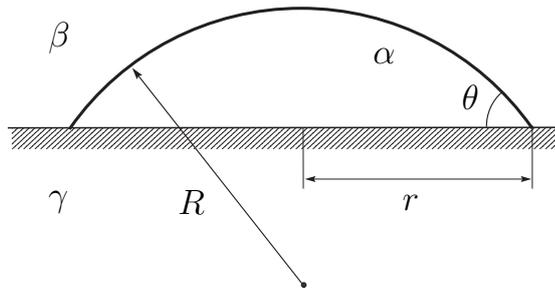


Рис. 1: Жидкая сидячая капля (фаза α) в равновесии с другой жидкостью или газом (фаза β), частично смачивающая поверхность плоской твёрдой подложки (фаза γ) и образующая краевой угол θ .

изотермой расклинивающего давления [4] или связанным с ней межповерхностным потенциалом. Суть подхода будет изложена в последующих двух параграфах. Равновесная форма (профиль толщины) капли получается минимизацией функционала соответствующего термодинамического потенциала. Как правило, в построениях такого рода не производится анализ устойчивости полученного решения по отношению к малым возмущениям.

Вопрос об устойчивости капли чаще рассматривается в рамках макроскопического описания [5–8], особый интерес возникает, когда линейное натяжение отрицательно [9, 10], т.к. устойчивость капли к возмущениям формы линии трёхфазного контакта в этом случае неочевидна.

В рамках подхода с использованием расклинивающего давления вопрос об устойчивости также поднимался. В частности, в работе [11] методами вариационного исчисления анализируется устойчивость переходной зоны между тонкой «подстилающей» плёнкой и мениском капли. При этом профиль капли считается квазиодномерным, т. е. обладающим трансляционной симметрией. Более общий случай произвольной размерности рассматривается в работе [12], в которой анализируется устойчивость критической капли при распаде перегретой метастабильной тонкой плёнки, когда система уже является полностью смачиваемой, т. е. устойчивым является состояние с толстым слоем жидкости на поверхности подложки. Было показано, что помимо очевидных безразличных мод, соответствующих простым сдвигам критической капли вдоль поверхности подложки, существует ещё некоторое количество неустойчивых радиальных мод, соответствующих росту (или уменьшению) капли. Утверждается, что это должна быть единственная мода, однако показать это удаётся лишь для частных случаев, например, опять в случае одномерной подложки. Все остальные моды являются устойчивыми, т. е. отклонение по ним ведёт к возврату капли к исходной форме. Таким образом, критическая капля является седловой точкой в функциональном пространстве профилей. Это находится в согла-

сии с общей многомерной теорией нуклеации Лангера [13].

В настоящей работе анализируется устойчивость аксиально-симметричного профиля капли на частично смачиваемой поверхности. Для простоты сами рассматриваемые возмущения также считаются имеющими аксиальную симметрию, т. е. исследуется только радиальная устойчивость. Рассматриваемая система представляет собой жидкую каплю, находящуюся в контакте с паром того же вещества в открытой системе с заданным химическим потенциалом. Ожидаемый результат аналогичен тому, что получен в работе [12], т. к. капля является критической.

1 Расклинивающее давление в тонких пленках

Тонкие пленки по своим свойствам могут существенно отличаться от объемной жидкости. Причиной этого является влияние прилегающих макроскопических фаз на состояние вещества в пленке, взаимодействие этих макроскопических фаз через пленку. Часто в случае жидких пленок говорят о перекрытии поверхностных слоев, имея в виду, что, в отличие от толстого слоя жидкости, характерные области изменения свойств жидкости у поверхностей с двух сторон пленки перекрываются, а значения величин так и не выходят на их объемные значения.

Одним из таких свойств является тензор давления \hat{p} . Будучи диагональным с равными компонентами в объемной жидкости, он изменяется при приближении к поверхностному слою. В декартовой системе координат с одной из осей, направленной по нормали к межфазной поверхности, тензор остается диагональным, однако две равных между собой тангенциальных компоненты отличаются по величине от нормальной. Такая же картина наблюдается в тонких пленках. Отличие $\Pi \equiv p_n - p^\alpha$ нормальной компоненты p_n от значения давления в объемной фазе p^α в том же термодинамическом состоянии называют *расклинивающим давлением*. Название возникло из-за того, что в первых экспериментах с тонкими пленками жидкости между твердыми телами, где оно было обнаружено, величина этого давления была положительной, и тем самым оно выступало в роли дополнительного давления в пленке, стремившегося увеличить ее толщину, «расклинить» зазор между твердыми телами. Значение расклинивающего давления зависит от толщины пленки. Зависимость $\Pi(h)$ расклинивающего давления от толщины пленки h при заданной температуре называют *изотермой расклинивающего давления* [4].

В смачивающих пленках $\Pi(h)$ может быть как положительным при любой толщине пленки, так и иметь отрицательные участки [4]. Положитель-

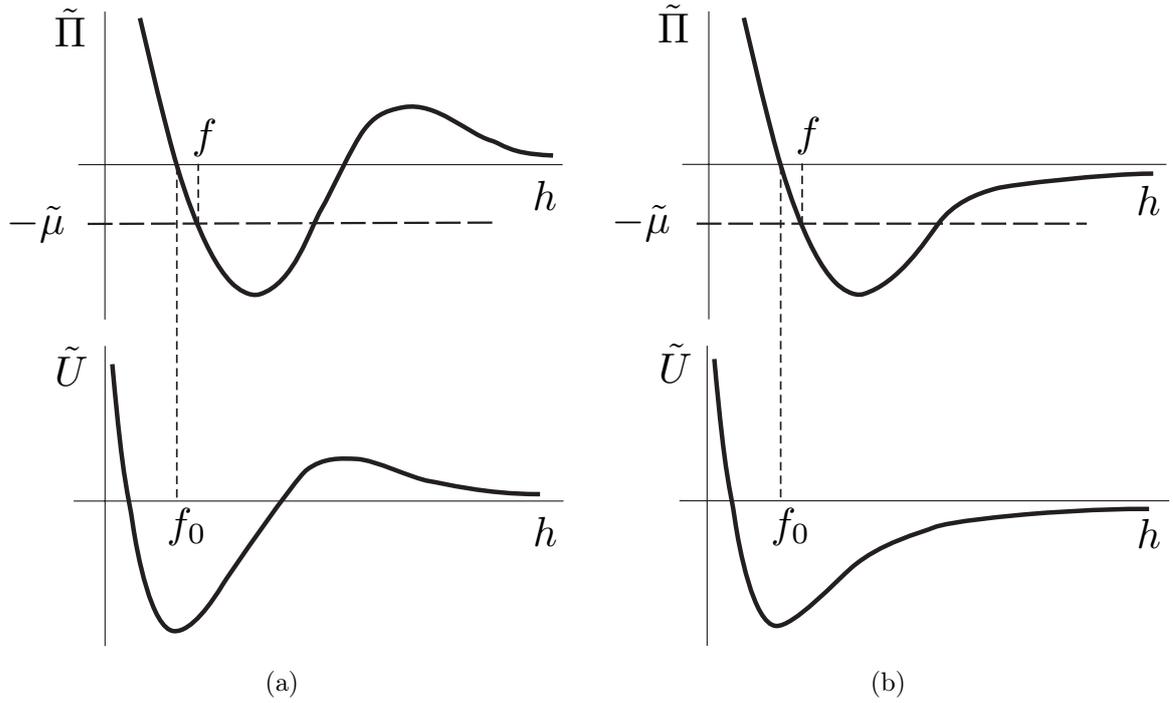


Рис. 2: Схематическое изображение типичных изотерм расклинивающего давления $\tilde{\Pi}(h)$ для частично смачиваемых поверхностей и соответствующих им межповерхностных потенциалов $\tilde{U}(h)$. Асимптотически, как правило, $\tilde{\Pi}(h) \propto h^{-a}$, показатель степени a обычно равен 3 или 4.

но определенная функция $\Pi(h)$ соответствует полному смачиванию. В случае, когда у $\Pi(h)$ есть отрицательные участки, система может демонстрировать как полное, так и частичное смачивание.

Нередко используют также так называемый *межповерхностный потенциал*, связанный с расклинивающего давления соотношением

$$U(h) = \int_h^{\infty} \Pi(\zeta) d\zeta. \quad (3)$$

Типичные формы изотермы расклинивающего давления и межповерхностного потенциала изображены на рис. 4.

2 Описание сидячей капли в рамках метода функционала профиля толщины пленки

Перейдем теперь к описанию сидячих капель как пленок переменной толщины. Пусть $l(\mathbf{x})$ — профиль толщины пленки на плоской поверхности подложки, радиус-вектор \mathbf{x} задает положение точки на поверхности. Введенное первоначально для плоских пленок, расклинивающее давление также может применяться и для пленок переменной толщины при условии,

что локальный наклон профиля $l(\mathbf{x})$ мал [4]. Для определения равновесной формы капли необходимо записать соответствующий термодинамический потенциал как Функционал $l(\mathbf{x})$, а затем найти его экстремаль. Конкретный выбор термодинамического потенциала зависит от условий, в которых рассматривается система. Так, если система материально открытая с фиксированным объемом, т. е. рассматривается в большом каноническом ансамбле, то минимизировать следует большой термодинамический потенциал Ω . Если рассматривается капля с фиксированным числом молекул, то минимизировать следует свободную энергию F при дополнительном условии постоянства числа молекул.

Функционал большого термодинамического потенциала (а точнее его варьируемая часть) записывается в нашей системе в виде

$$\Omega[l(\mathbf{x})] = \sigma^{\alpha\beta} \int \left[\sqrt{1 + (\nabla l)^2} + \tilde{U}(l(\mathbf{x})) - \tilde{\mu}l(\mathbf{x}) \right] d^2\mathbf{x}, \quad (4)$$

где $\tilde{U} \equiv U/\sigma^{\alpha\beta}$. Слагаемое $\sigma^{\alpha\beta} \sqrt{1 + (\nabla l)^2}$ описывает поверхностный вклад — площадь поверхности $\alpha\beta$, умноженная на ее поверхностное натяжение (площади остальных поверхностей не варьируются). Слагаемое $U(l(\mathbf{x}))$ — межповерхностный потенциал — это специфический для тонких пленок вклад. Последнее слагаемое $\tilde{\mu}l(\mathbf{x})$ возникает из члена $-\mu N$ в определении большого термодинамического потенциала (где μ — химический потенциал флюида, N — число молекул флюида в системе). В случае несжимаемой жидкости намного более плотной, чем ее пар, величина $\tilde{\mu}$ имеет смысл отклонения химического потенциала от его значения при сосуществовании макроскопических фаз α и β , деленного на $\sigma^{\alpha\beta}$ и умноженного на плотность числа молекул в фазе α . Будем ограничиваться для простоты системой с нерастворимым недеформируемым твердым телом и однокомпонентным флюидом (т. е. жидкой каплей, находящейся в контакте с собственным паром).

При рассмотрении капли с фиксированным числом молекул минимизировать следует функционал свободной энергии, варьируемая часть которого имеет вид

$$F[l(\mathbf{x})] = \sigma^{\alpha\beta} \int \left[\sqrt{1 + (\nabla l)^2} + \tilde{U}(l(\mathbf{x})) \right] d^2\mathbf{x}. \quad (5)$$

Минимизация при выполнении дополнительного условия фиксированного числа молекул в капле $\int l(\mathbf{x}) d^2\mathbf{x}$ приводит опять к задаче минимизации функционала вида (4), где $\tilde{\mu}$ играет роль неопределенного множителя Лагранжа [18], значение которого определяется из дополнительного условия, что найденное решение задает нужный объем капли.

Будем рассматривать только аксиально-симметричные профили в цилиндрической системе координат с радиусом x . Тогда функционал (4) переписывается в виде

$$\Omega[l(x)] = 2\pi\sigma^{\alpha\beta} \int_0^\infty \left[\sqrt{1+l_x^2} + \tilde{U}(l(x)) - \tilde{\mu}l(x) \right] x dx. \quad (6)$$

Введем обозначение

$$\omega(x, l, l_x) \equiv x\sqrt{1+l_x^2} + x\tilde{U}(l(x)) - \tilde{\mu}xl(x), \quad (7)$$

так что

$$\Omega[l(x)] = 2\pi\sigma^{\alpha\beta} \int_0^\infty \omega(x, l, l_x) dx. \quad (8)$$

Аналогично введем обозначение

$$f(x, l, l_x) \equiv x\sqrt{1+l_x^2} + x\tilde{U}(l(x)), \quad (9)$$

так что

$$F[l(x)] = 2\pi\sigma^{\alpha\beta} \int_0^\infty f(x, l, l_x) dx. \quad (10)$$

Введенные функции связаны простым соотношением $\omega(x, l, l_x) = f(x, l, l_x) - \tilde{\mu}xl(x)$.

Уравнение Эйлера — Лагранжа, решение которого дает экстремаль, для функционала вида (8) имеет вид [18]

$$\omega_l - \frac{d}{dx}\omega_{l_x} = 0, \quad (11)$$

где $\omega_l \equiv \partial\omega/\partial l$, $\omega_{l_x} \equiv \partial\omega/\partial l_x$.

Для нашего функционала (6) оно примет вид

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x} \right) \frac{l_x}{\sqrt{1+l_x^2}} = -\tilde{\Pi}(l(x)) - \tilde{\mu}, \quad (12)$$

где $\tilde{\Pi} \equiv \Pi/\sigma^{\alpha\beta}$. В левой части этого уравнения стоит локальная средняя кривизна двумерной поверхности $l(\mathbf{x})$. Как видим, она зависит от текущего значения $l(\mathbf{x})$ весьма сложным образом.

Граничные условия задачи задаются из условий вариационной задачи на концах. В нашем случае концы не закреплены и могут свободно двигаться по вертикали. Это приводит к условиям [18]

$$\omega_{l_x}|_{x=0} = 0, \quad \omega_{l_x}|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (13)$$

Условие на правом конце, по-видимому, более корректно получается предельным переходом $x_{\max} \rightarrow \infty$ из аналогичного условия для правого конца,

расположенного в конечной точке x_{\max} . В применении к функционалу (6) условия (13) принимают вид

$$\frac{x l_x}{\sqrt{1 + l_x^2}} = 0 \quad (14)$$

при $x = 0$ и при $x \rightarrow \infty$. На правом конце это дает условие $l_x \rightarrow 0$, на левом же конце это дает лишь условие $x l_x / \sqrt{1 + l_x^2} \rightarrow 0$, что может выполняться даже при расходящейся производной l_x . Однако, учитывая, что $l(x)$ задает радиальный профиль реальной фигуры вращения, требование гладкости поверхности $l(\mathbf{x})$ даст условие $l_x = 0$ при $x = 0$. Таким образом, граничные условия для задачи выглядят следующим образом:

$$l_x|_{x=0} = 0, \quad l_x|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (15)$$

Уравнение (12) с граничными условиями (15), очевидно, имеет тривиальное решение $l(x) = f = \text{const}$. На этом решении кривизна равна нулю, и уравнение (12) превращается в алгебраическое

$$\tilde{\Pi}(f) = -\tilde{\mu}. \quad (16)$$

На рис. 4 изображено схематически положение решения на изотерме $\tilde{\Pi}(h)$. При положительном $\tilde{\mu}$ (а именно при таком знаке $\tilde{\mu}$ образуется мениск, выпуклый вверх) таких решений обычно два. Однако, как показано в [4], пленки такой толщины, что $\Pi'(h) > 0$ внутренне неустойчивы, т. е. распадаются на пленки, состоящие из участков разной толщины. В дальнейшем рассмотрении мы это тоже увидим. Таким образом, при положительном $\tilde{\mu}$ есть только одно устойчивое решение — тонкая смачивающая пленка.

В пределе большой толщины пленки слагаемое $\tilde{\Pi}(l)$ становится пренебрежимо малым, и кривизна становится постоянной и равной $-\tilde{\mu}$. Это верхняя часть достаточно большой сидячей капли, имеющая форму, очень близкую к сферическому сегменту, а уравнение (12) при этом переходит в формулу Лапласа (1). В пределе малой толщины — в нижней части сидячей капли — кривизна уменьшается до нуля, и решение вновь выходит на «подстилающую» пленку постоянной толщины f , определяемой уравнением (16). В переходной зоне между «подстилающей» пленкой и мениском расклинивающее давление проходит все свои значения в диапазоне толщин от f до высоты капли (часто макроскопической величины).

Таким образом, нетривиальное решение уравнения (12) представляет собой «холм» или мениск, сидящий на «подстилающей» пленке толщины f . Высота этого холма зависит от $\tilde{\mu}$: она расходится как $\tilde{\mu}^{-1}$ при его уменьшении, уменьшается с ростом $\tilde{\mu}$, стремясь к толщине подстилающей пленки

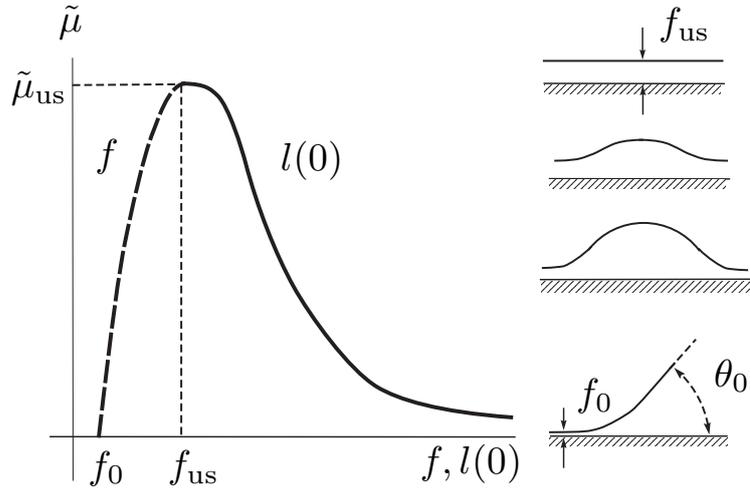


Рис. 3: Слева: толщина f «подстилающей» пленки (пунктир) и «высота» профиля $l(0)$ критического зародыша (сплошная линия) как функции $\tilde{\mu}$. Справа: схематическое изображение профилей, соответствующих критическим зародышам, при различных значениях химического потенциала от $\tilde{\mu} = 0$ (внизу) до $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{us}$ (вверху).

при стремлении $\tilde{\mu}$ к некоторому значению $\tilde{\mu}_{us}$, соответствующему минимуму изотермы расклинивающего давления $\tilde{\Pi}(h)$. Толщина пленки f при этом растет от значения f_0 при $\tilde{\mu} = 0$ до некоторого f_{us} при $\tilde{\mu} = \tilde{\mu}_{us}$ (см. рис. 3). Значение $\tilde{\mu}_{us}$ лежит на так называемой *верхней поверхностной спинодали* — пределе существования метастабильной тонкой пленки в пересыщенном паре [14, 15]. При больших значениях химического потенциала не существует даже метастабильного состояния в виде тонкой пленки на поверхности подложки, и образование жидкой фазы на поверхности подложки происходит безбарьерным образом [16, 17].

3 Анализ радиальной устойчивости профиля капли методами вариационного исчисления

Решение уравнения Эйлера — Лагранжа (12) с граничными условиями дает профиль, первая вариация которого равна нулю. Это, однако, не означает устойчивости такого профиля. Чтобы узнать, устойчиво ли полученное решение по отношению к малым отклонениям, можно изучить поведение второй вариации функционала соответствующего термодинамического потенциала. В вариационном исчислении для этого используют различные методы, необходимые и достаточные условия слабого или сильного экстремума. Мы ограничимся таким анализом квадратичного функционала второй вариации, который позволяет сделать выводы о поведении функционала в *слабой окрестности* экстремали [18], т. е. в такой окрестности, где не только профиль, но и его производная мало отличаются от их зна-

чений на экстремали.

Рассмотрим профиль $l(x) + h(x)$, удовлетворяющий граничным условиям (15), где $h(x)$ — некоторая гладкая функция. Запишем отклонение значения функционала большого термодинамического потенциала от его значения на экстремали

$$\delta\Omega \equiv \Omega[l(x) + h(x)] - \Omega[l(x)]. \quad (17)$$

С учетом того, что первая вариация (отклонение, содержащее в подынтегральном выражении первую степень $h(x)$) равна нулю на экстремали, это отклонение будет во втором порядке по $h(x)$ равно второй вариации функционала. Для функционала (8) вторая вариация имеет вид [18]

$$\delta^2\Omega = 2\pi\sigma^{\alpha\beta} \int_0^\infty [P(x)h^2(x) + R(x)h_x^2(x)] dx, \quad (18)$$

где

$$P = \frac{1}{2} \left(\omega_{ll} - \frac{d}{dx} \omega_{lx} \right), \quad R = \frac{1}{2} \omega_{l_x l_x}. \quad (19)$$

Подставляя выражение для (7), получаем

$$P = -\frac{x}{2} \tilde{\Pi}'(l(x)), \quad R = \frac{x}{2(1 + l_x^2)^{3/2}}, \quad (20)$$

где $\tilde{\Pi}'(l) \equiv d\tilde{\Pi}/dl$. Таким образом, вторая вариация функционала большого термодинамического потенциала имеет вид

$$\delta^2\Omega = \pi\sigma^{\alpha\beta} \int_0^\infty \left[-\tilde{\Pi}'(l(x))h^2(x) + (1 + l_x^2)^{-3/2}h_x^2(x) \right] x dx. \quad (21)$$

В случае $|l_x| \ll 1$, который может реализовываться при малых краевых углах, выражения (20) упрощаются до:

$$P = -x\tilde{\Pi}'(l(x))/2, \quad R = x/2, \quad (22)$$

а вторая вариация принимает вид

$$\delta^2\Omega = \pi\sigma^{\alpha\beta} \int_0^\infty \left[-\tilde{\Pi}'(l(x))h^2(x) + h_x^2(x) \right] x dx. \quad (23)$$

Функции $l(x)+h(x)$, как и профили $l(x)$ исходной задачи, могут свободно двигаться по вертикальным прямым, что дает граничные условия на $h(x)$, аналогичные (15):

$$h_x|_{x=0} = 0, \quad h_x|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (24)$$

Знакоопределенность полученного квадратичного функционала (21) очевидна лишь при $\tilde{\Pi}' < 0$ во всем диапазоне толщины пленки, приходящемся

на экстремаль. В частности, видим, что решение в виде пленки постоянной толщины f действительно устойчиво (по крайней мере, локально) при $\tilde{\Pi}'(f) < 0$, т.к. малое возмущение профиля всегда увеличивает значение большого термодинамического потенциала системы.

Также видим, что решение в виде сидячей капли устойчиво к малым возмущениям, локализованным в асимптотической области убывания $l(x)$ к значению f при больших x . Еще одно интересное наблюдение: в случае, когда у изотермы расклинивающего давления есть положительная ветвь для пленок большой толщины (см. рис. 2(a)), капля также устойчива к возмущениям, локализованным в области мениска (большой толщины пленки).

Следует также отметить, что $R(x) \geq 0$ на всём интервале, а значит выполнено одно из необходимых условий минимума функционала — необходимое условие Лежандра [18].

В общем же случае необходимо анализировать, какие значения может принимать квадратичный функционал (21). При анализе, как правило, выясняют, какое минимальное (или максимальное) значение принимает исследуемый функционал на единичной сфере в функциональном пространстве профилей, т. е. на множестве профилей $h(x)$, удовлетворяющих условию

$$J \equiv \int_0^\infty h^2(x) dx = 1. \quad (25)$$

Для решения этой задачи исследуют функционал (21) на экстремум при дополнительном условии (25). Последнее может быть учтено методом неопределенных множителей Лагранжа, что сводит задачу к стандартной для функционала $\delta^2\Omega - \pi\sigma^{\alpha\beta}\lambda J$. Здесь λ — множитель Лагранжа, а коэффициент $\pi\sigma^{\alpha\beta}$ введен для удобства. Уравнение Эйлера — Лагранжа для этого функционала будет иметь вид

$$P(x)h - \frac{d}{dx}(R(x)h_x) = \frac{\lambda}{2}h, \quad (26)$$

или, с учетом (20),

$$-x\tilde{\Pi}(l(x))h - \frac{d}{dx}\left(\frac{xh_x}{(1+l_x^2)^{3/2}}\right) = \lambda h. \quad (27)$$

Это линейное дифференциальное уравнение второго порядка. Для него заданы однородные граничные условия второго типа (24). Полученная задача есть задача Штурма — Лиувилля. Она имеет нетривиальное решение не при всех значениях λ . Те значения, при которых задача имеет нетривиальное решение, называются *собственными значениями* задачи, а такие нетривиальные решения — *собственными функциями* задачи.

Рассматриваемая задача является сингулярной, т.к. уравнение задано на полубесконечном интервале $[0, +\infty)$. На практике, однако, можно ограничиться конечным интервалом. Спектр собственных значений задачи Штурма — Лиувилля на конечном интервале является вещественной возрастающей последовательностью, не имеющей конечных точек сгущения. Соответственно, он может содержать лишь конечное число отрицательных значений. Исследование положительной определенности нашего квадратичного функционала сводится к изучению возможных знаков λ . Если весь спектр λ лежит в положительной области, функционал также будет положительно определенным.

При неизвестном явном виде изотермы расклинивающего давления $\tilde{P}(l)$, решить поставленные задачи в квадратурах не представляется возможным. По-видимому, для явно записанных модельных изотерм это тоже не удастся в силу сложности функции $\tilde{P}(l)$ и получающихся уравнений. Решение следует искать численно для заданного модельного потенциала.

4 Методы численного решения задачи

Для решения задачи Штурма — Лиувилля (27) необходимо знать профиль $l(x)$ критической капли, который, в свою очередь, является решением уравнения Эйлера — Лагранжа (12) с граничными условиями (15). Для решения этой задачи был использован метод стрельбы: решалась начальная задача для уравнения Эйлера — Лагранжа (12), т. е. задача с начальными условиями вида

$$l(0) = l_0, \quad l_x|_{x=0} = 0, \quad (28)$$

при этом значение l_0 подбиралось таким образом, чтобы удовлетворить условию на другом конце интервала: $l_x|_{x \rightarrow \infty} = 0$.

Для решения начальной задачи использовалась аппроксимация задачи системой конечно-разностных уравнений на равномерной сетке, которые решались методом Рунге — Кутты 4-го порядка [19], дающим высокую точность (4-го порядка по шагу сетки).

При реализации численного алгоритма решения начальной задачи (задачи Коши) для модельных межповерхностных потенциалов $U(h)$ характерной для частичного смачивания формы были обнаружены следующие особенности поведения решения. При выборе начального значения высоты профиля l_0 выше точного значения решение при достаточно больших x осциллирует. При этом с приближением l_0 к точному значению характерный период осцилляций неограниченно растет, так что положение первого минимума решения устремляется к бесконечности, а сам этот минимум — к

значению f толщины подстилающей пленки. При выборе l_0 ниже точного значения решение, начиная с некоторого значения x резко спадает, становясь меньше f . С приближением l_0 к точному значению положение точки, в которой решение становится меньше f , удаляется к бесконечности.

Описанное поведение означает, что задача является некорректно поставленной по Адамару, так как поведение решения на правом конце интервала ($x \rightarrow \infty$) не зависит непрерывно от начальных условий. Однако, такая задача может быть легко регуляризована ограничением длины отрезка до некоторого x_{\max} . Такая регуляризация имеет физический смысл. Реальные системы всегда ограничены в размерах. Кроме того, при больших значениях x решение быстро убывает к f с некоторой характерной длиной ξ .

Действительно, при малом отличии $l(x)$ от f функцию $\tilde{\Pi}(l)$ в уравнении (12) можно линеаризовать: $\tilde{\Pi}(l) \approx \tilde{\Pi}(f) + \tilde{\Pi}'(f)(l(x) - f) = -\tilde{\mu} + \tilde{\Pi}'(f)(l(x) - f)$. Поскольку локальный наклон профиля в этой области стремится к нулю, левую часть уравнения (12) также можно линеаризовать. Переходя к новой искомой функции $l(x) \equiv l(x) - f$, получаем тогда

$$l_{xx} + l_x/x = -\tilde{\Pi}'(f)l(x). \quad (29)$$

Поскольку $\tilde{\Pi}'(f) < 0$, коэффициент в правой части уравнения положителен. Решением этого уравнения, убывающим при $x \rightarrow \infty$, является $l(x) = C_1 K_0(|\tilde{\Pi}'(f)|^{1/2}x)$, где K_0 — модифицированная функция Бесселя второго рода (функция Макдональда) порядка 0, C_1 — произвольная постоянная. При $x \rightarrow \infty$ асимптотическое поведение такого решения имеет вид $l(x) \propto x^{-1} \exp(-|\tilde{\Pi}'(f)|^{1/2}x)$, т. е. характерной длиной убывания решения является $\xi = |\tilde{\Pi}'(f)|^{-1/2}$. Эта величина мала при всех значениях химического потенциала $\tilde{\mu}$ за исключением малой непосредственной окрестности точки $\tilde{\mu}_{\text{нс}}$ — порогового значения $\tilde{\mu}$, при котором происходит переход к безбарьерному механизму зародышеобразования на поверхности.

Таким образом, на практике всегда можно взять интервал, на котором рассматривается решение задачи, конечным. Описанные выше особенности поведения решения начальной задачи позволяют тогда при заданном значении $\tilde{\mu}$ находить начальное значение $l(0)$ методом стрельбы (подбора этого начального значения) с большой точностью, взяв в качестве критериев заданное очень малое значение производной $l_x(x)$ и заданное очень малое отклонение $l(x)$ от вычисленного из (16) значения толщины f подстилающей пленки на интервале существенно большей длины по сравнению с ξ (например, 10ξ). Это же позволит одновременно найти подходящую правую границу интервала, тем самым сведя исходную задачу к корректно поставленной регуляризованной задаче.

При поиске собственных значений задачи Штурма — Лиувилля воспользуемся методом конечных разностей для получения приближенного решения такой задачи. Перепишем наше уравнение (27) в виде:

$$-\frac{d}{dx} \left(\frac{x h_x}{(1 + l_x^2)^{3/2}} \right) - \left(\lambda h - x \tilde{\Pi}(l(x)) h \right) = 0, \quad (30)$$

Введем обозначения:

$$p(x) = \frac{x}{(1 + l_x^2)^{3/2}}, \quad q(x) = x \tilde{\Pi}(l(x)). \quad (31)$$

В итоге получаем следующее уравнение:

$$-(p(x) h_x)_x - (\lambda + q(x) h) = 0. \quad (32)$$

Так как $p(x)$ и $q(x)$ не имеют разрывов на рассматриваемом нами интервале, то при аппроксимации уравнения (30) следует воспользоваться интегроинтерполяционным методом (методом баланса) [20].

Для выполнения аппроксимации выражение $v(x) = -p(x) h_x(x)$ перепишем в следующем виде $h_x(x) = -v(x)/p(x)$ и проинтегрируем на отрезке $[x_n, x_{n+1}]$, учитывая что $v(x)$ будет непрерывной и непрерывно дифференцируемой в интервале. Получаем:

$$\int_{x_n}^{x_{n+1}} \frac{dh(x)}{dx} dx = h_{n+1} - h_n = - \int_{x_n}^{x_{n+1}} \frac{v(x)}{p(x)} dx \quad (33)$$

Принимая $v(x) \approx v_{n+1/2} = v(n + 1/2) = \text{const}$, можем получить выражение

$$v_{n+1/2} \approx -\tilde{p}_{n+1/2} \frac{h_{n+1} - h_n}{\delta_{n+1/2}}, \quad (34)$$

где

$$\frac{1}{\tilde{p}_{n+1/2}} = \frac{1}{\delta_{n+1}} \int_{x_n}^{x_{n+1}} \frac{dx}{p(x)}.$$

Таким же образом можно найти и $v_{n-1/2}(x)$. Пользуясь центральной конечной разностью в узле x_n , а также только полученным уравнением (34), построим аппроксимацию искомого выражения

$$\begin{aligned} (p(x) h_x(x))|_{x=x_n} = -v(x)|_{x=x_n} &\approx -\frac{v_{n+1/2} - v_{n-1/2}}{\delta_n} \approx \\ &\approx \tilde{p}_{n+1/2} \frac{h_{n+1} - h_n}{\delta_{n+1/2}} + \tilde{p}_{n-1/2} \frac{h_{n-1} - h_n}{\delta_{n-1/2}}. \end{aligned}$$

Выбор сетки разумно делать в привязке к сетке из задачи поиска профиля сидячей капли. Можно брать подсетку с шагом, достаточным для

поиска интересующих собственных значений. В данной работе была взята сама исходная сетка, что дает минимально возможный шаг. Таким образом, заданием равномерной сетки $n = 0..N$ отрезок $[0, x_{\max}]$ оказывается разбит на N малых отрезков с шагом $\delta = x_{\max}/N$. Так как мы используем равномерное разбиение, то рассматриваемому уравнению (30) будет соответствовать следующие разностные уравнения [20]

$$-a_n h_{n-1} + (b_n - \lambda) h_n - c_n h_{n+1}, \quad n = 1..N, \quad (35)$$

где приняты в соответствии с методом баланса

$$\frac{1}{c_n} = \frac{1}{a_{n+1}} = \delta \int_{x_n}^{x_{n+1}} \frac{dx}{p(x)}, \quad b_n = a_n + c_n + \frac{1}{\delta} \int_{x_n - \delta/2}^{x_n + \delta/2} q(x) dx, \quad n = 1..N - 1. \quad (36)$$

Кроме того, важно дополнительно определить значения для элементов с учетом граничных условий на концах отрезка:

$$\frac{1}{a_1} = \delta \int_0^\delta \frac{dx}{p(x)}, \quad b_N = \int_{l-\delta/2}^l q(x) dx. \quad (37)$$

Полученное уравнение (35) дает нам систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных узловых значений $h_n, n = 0..N$. Можем перейти к матричной записи $\mathbf{A}\mathbf{h} - \lambda\mathbf{I}\mathbf{h} = \mathbf{0}$, где $\mathbf{h} = (h_1, h_2, \dots, h_n)$ — вектор узловых значений, \mathbf{I} — единичная матрица размерности N , \mathbf{A} — трехдиагональная матрица порядка N :

$$\mathbf{A} \equiv \begin{pmatrix} b_1 & -c_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -a_2 & b_2 & -c_2 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -a_3 & b_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b_{N-1} & -c_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -a_N & b_N \end{pmatrix}. \quad (38)$$

Существование нетривиального решения будет диктоваться равенством нулю детерминанта $\det(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})$. Учитывая, что $a_{n+1} = c_n$ при $n = 1..N - 1$, то матрица \mathbf{A} будет симметричной, а это в свою очередь дает право утверждать, что она имеет вещественные собственные значения. Отметим, что, перейдя к (35), мы сможем найти приближенно только N собственных значений λ_m уравнения (30).

Попытка поиска собственных значений через поиск собственных значений характеристического полинома будет неэффективной в нашем случае, так как размерность системы линейных алгебраических уравнений будет

очень велика и приведет к большому времени счета и уменьшению точности.

Рассматривалось несколько методов нахождения значений λ_n . Первым был алгоритм Якоби, приводящий матрицу к диагональной форме ортогональными преобразованиями, которые уменьшают элементы за пределами главной диагонали, а на главной диагонали увеличивают. Естественным результатом этого процесса является матрица, у которой внедиагональные элементы равны нулю, а на диагонали находятся собственные значения. Алгоритм Якоби прост в реализации, но неэффективен, поскольку осуществляет операции над полной матрицей A , даже тогда, когда большинство ее элементов уже сошлись к нулю. Но так как у нас уже есть трехдиагональная матрица, то и наиболее быстрым на данный момент был бы Multiple Relatively Robust Representation (MRRR) алгоритм, который дал бы ускорение получения результата в несколько десятков раз. Данный алгоритм также реализован для параллельного вычисления и вычисления на компьютерных кластерах. Но из-за более высокой сложности в реализации, отсутствия выигрыша в точности счета, а так же не отсутствием критической необходимости малого времени машинных вычислений. В итоге выбор пал на семейство алгоритмов основанных на QL/QR-итерации, применяемой к трехдиагональной матрице [21–23].

Основная идея алгоритма QR заключается в том, что любая вещественная матрица может быть представлена в форме $A = QR$, где Q — ортогональная, а R — верхняя треугольная матрица. Тогда матрица сформированная в обратном порядке будет записана в следующем виде $A' = RQ$, а учитывая ортогональность Q , получим $A' = Q^T A Q$, являющуюся ортогонализированной матрицей A . Сам алгоритм состоит из цепочки ортогональных преобразований $A_s = Q_s R_s$, $A_{s+1} = L_s Q_s (= Q_s^T A_s Q_s)$ и основывается на следующей теореме.

Теорема 1

(i) Если A имеет собственные значения, различные по модулю $|\lambda_i|$, то A_s стремится к нижней треугольной форме при неограниченном возрастании $s \rightarrow \infty$. Собственные значения на диагонали при этом появляются в порядке возрастания модуля.

(ii) Если A имеет собственное значение $|\lambda_i|$ кратности p , то A_s стремится к нижней треугольной форме при $s \rightarrow \infty$, за исключением блока размерности p , примыкающего к диагонали, собственные значения этого блока стремятся к λ_i .

Однако, если элементы A сильно различаются по порядку величины,

вычитание большого k_s (любая константа, необходимая для реализации метода сдвига) из диагональных элементов может привести к потере точности для собственных значений с небольшой величиной. Эта трудность обходится переходом к QL-алгоритму с неявными сдвигами. Неявный QL-алгоритм математически эквивалентен исходному, однако при вычислениях не используется явное вычитание $k_s \mathbf{1}$ из A . Алгоритм основан на следующей лемме:

Лемма 1 Пусть A — симметричная невырожденная матрица и $B = Q^T A Q$, где Q ортогональна, а B трехдиагональна с положительными внедиагональными элементами. Тогда Q и B полностью определяются на основании только последней строки Q^T .

Эту лемму на практике можно применить следующим образом:

$\tilde{A}_{s+1} = \tilde{Q}_s^T \tilde{A}_s \tilde{Q}_s$, где \tilde{Q}_s^T — ортогональна и ее последняя строка совпадает с последней строкой матрицы Q_s^T из оригинального QL-алгоритма. Тогда будем иметь $\tilde{Q}_s = Q_s$ и $\tilde{A}_{s+1} = A_{s+1}$. Далее, из оригинального алгоритма видно, что последняя строка Q_s^T совпадает с последней строкой $\mathbf{P}_{n-1}(s)$. Где $\mathbf{P}_{n-1}(s)$ — является плоской ротацией Якоби для обнуления элемента $(n-1, n)$ матрицы $A - k_s \mathbf{1}$. В результате несложных вычислений получаем параметры матрицы для преобразования Якоби:

$$c = \frac{d_n - k_s}{\sqrt{e_n^2 + (d_n - k_s)^2}}, \quad s = \frac{-e_{n-1}}{\sqrt{e_n^2 + (d_n - k_s)^2}}, \quad (39)$$

где d_n и e_n являются элементами главной диагонали и поддиагональными элементами исходной матрицы.

Матрица $\mathbf{P}_{n-1}(s) A_s \mathbf{P}_{n-1}^T(s)$ является трехдиагональной с двумя дополнительными элементами. Далее восстанавливаем трехдиагональную форму преобразованиями Хаусхолдера или Гивенса. Для матрицы данного типа преобразование Гивенса эффективнее. Производим поворот в плоскости $(n-2, n-1)$ для обнуления элемента $(n-2, n)$. Трехдиагональная форма сохраняется за исключением дополнительных элементов $(n-3, n-1)$ и $(n-1, n-3)$. Эти в свою очередь обнуляются поворотом в плоскости $(n-3, n-2)$ и т. д. Таким образом, требуется последовательность $(n-2)$ трансформаций Гивенса. Будем иметь в итоге следующий результат: $Q_s^T = \tilde{Q}_s^T = \tilde{\mathbf{P}}_1^{(s)} \cdot \tilde{\mathbf{P}}_2^{(s)} \dots \tilde{\mathbf{P}}_{n-2}^{(s)} \cdot \mathbf{P}_{n-1}^{(s)}$, где $\tilde{\mathbf{P}}$ — матрицы трансформаций Гивенса, а \mathbf{P}_{n-1} — плоская ротация из оригинального алгоритма. По значению Q_s^T находим значение A на новой итерации. Заметим, что сдвиг k_s производится неявно при вычислении параметров c и s . Вычислительная сложность диагонализации составляет порядка $\sim 30n^2$ операций, а точность составляет порядка $O(\delta^2)$. Для повышения точности при интерполяции численного

дифференцирования при нахождении собственных значений можно увеличивать количество узлов, пытаться писать метод конечных разностей до более высокого порядка, но это будет приводить к увеличению количества вычислений, усложнению оценки точности численной схемы и накоплению вычислительной погрешности. Наиболее эффективными в случае фиксированного числа узлов будет метод Рунге — Ромберга. Он состоит в том, что проводятся повторные расчеты по одной формуле с различными шагами. С помощью проведенной серии расчетов строят уточненное решение в совпадающих при разных расчетах узлах. Метод задается формулой Рунге:

$$F(x) = f(x, \delta) + \frac{f(x, \delta) - f(x, k\delta)}{k^n - 1} + O(k^{n+1}), \quad (40)$$

которая дает на один порядок более точный результат, чем исходная точность аппроксимации производных.

Интегралы в формуле (37) были подсчитаны по методу Симпсона для интервала разбитого на n отрезков. Использовалась следующая формула приближенного интегрирования:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{6n} (f(a) + f(b) + 4(f_1 + f_3 + \dots + f_{2n-1}) + 2(f_2 + f_4 + \dots + f_{2n+2})).$$

Использование этого метода позволяет получить четвертый порядок точности при численном интегрировании.

5 Результаты вычислений

Для вычислений был взят модельный короткодействующий межповерхностный потенциал вида [24]

$$\tilde{U}(h) = A \exp(-h) + B \exp(-2h) + C \exp(-3h), \quad (41)$$

соответствующий структурным и электростатическим (при наличии экранировки) силам [4]. Толщина взята в безразмерных единицах. Следуя [24], были взяты следующие значения параметров: $A = 3, 3$, $B = -7, 0$, $C = 3, 5$. Потенциал $\tilde{U}(h)$ изображен на рис. 4(a), типичный профиль сидячей капли, рассчитанный для этого потенциала приведен на рис. 4(b). Пороговое значение химического потенциала $\tilde{\mu}$ для этого потенциала будет равно $\tilde{\mu}_{\text{us}} = 0, 970322$, ему соответствует толщина пленки $f_{\text{us}} = 1, 28898$.

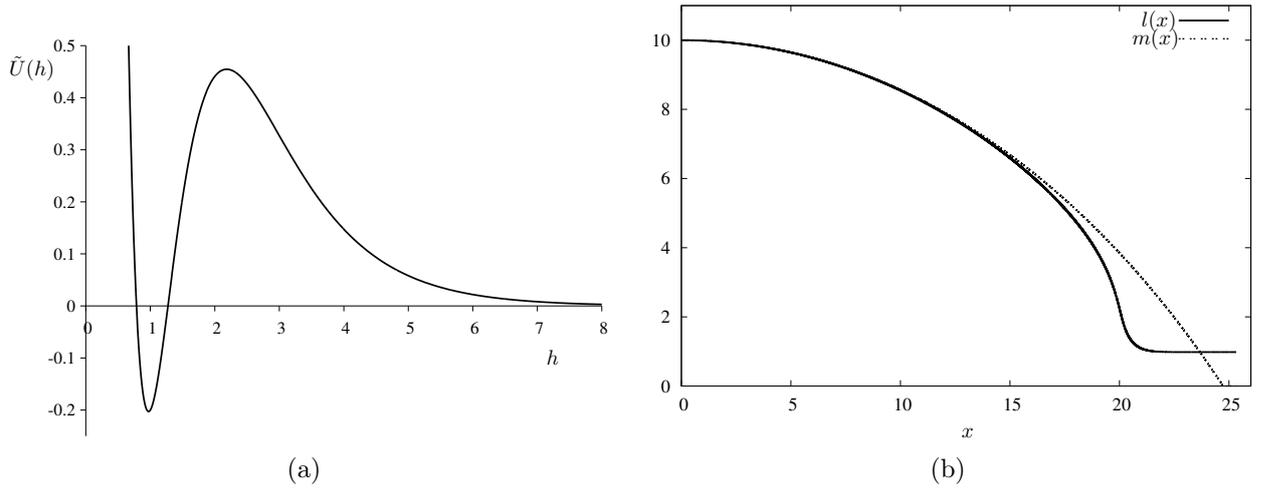


Рис. 4: (a) Модельный межповерхностный потенциал (41). (b) Вычисленный профиль капли $l(x)$ (сплошная линия) при $\tilde{\mu} = 0,056$.

Численные алгоритмы получения профиля сидячей капли и поиска собственных значений были реализованы на языке программирования C++. В качестве шага сетки для разностной схемы при поиске собственных чисел был выбран шаг вывода данных из программы расчета профиля. Для оптимизации вычислений были использованы более длинные интервалы заполнения матрицы, но все члены входящие в элементы матрицы считались по основной сетке. Это допустимо, так как количество λ_n все равно останется большим, порядка нескольких тысяч.

Для малых критических капель, соответствующих значениям $\tilde{\mu}$ близким к пороговому $\tilde{\mu}_{\text{us}}$ был получен ожидаемый результат: одно отрицательное собственное число λ_0 и множество положительных λ_n , $n > 0$. При уменьшении значения $\tilde{\mu}$ и соответствующем увеличении размера капли собственные числа с малыми номерами (в т. ч. λ_0) сильно уменьшаются по абсолютному значению и становятся сопоставимыми с погрешностью вычислений. Это приводит к тому, что, начиная с некоторого размера капель, найденные значения первых собственных чисел уже нельзя использовать, так как они получены ниже вычислительной точности алгоритма. Чтобы оценить устойчивость больших капель, необходимо повышать точность вычислений. На рис. 5 приведены спектры собственных чисел $\{\lambda_n\}$ для различных значений химического потенциала $\tilde{\mu}$. На рис. 6 показана зависимость абсолютного значения $|\lambda_0|$ отрицательного собственного числа от абсолютного значения отклонения $|\tilde{\mu} - \tilde{\mu}_{\text{us}}|$ химического потенциала от его порогового значения. Видим, что при $\tilde{\mu} \rightarrow \tilde{\mu}_{\text{us}}$ величина $|\lambda_0|$ растет. По-видимому, предельное значение $|\lambda_0|$ остается конечным.

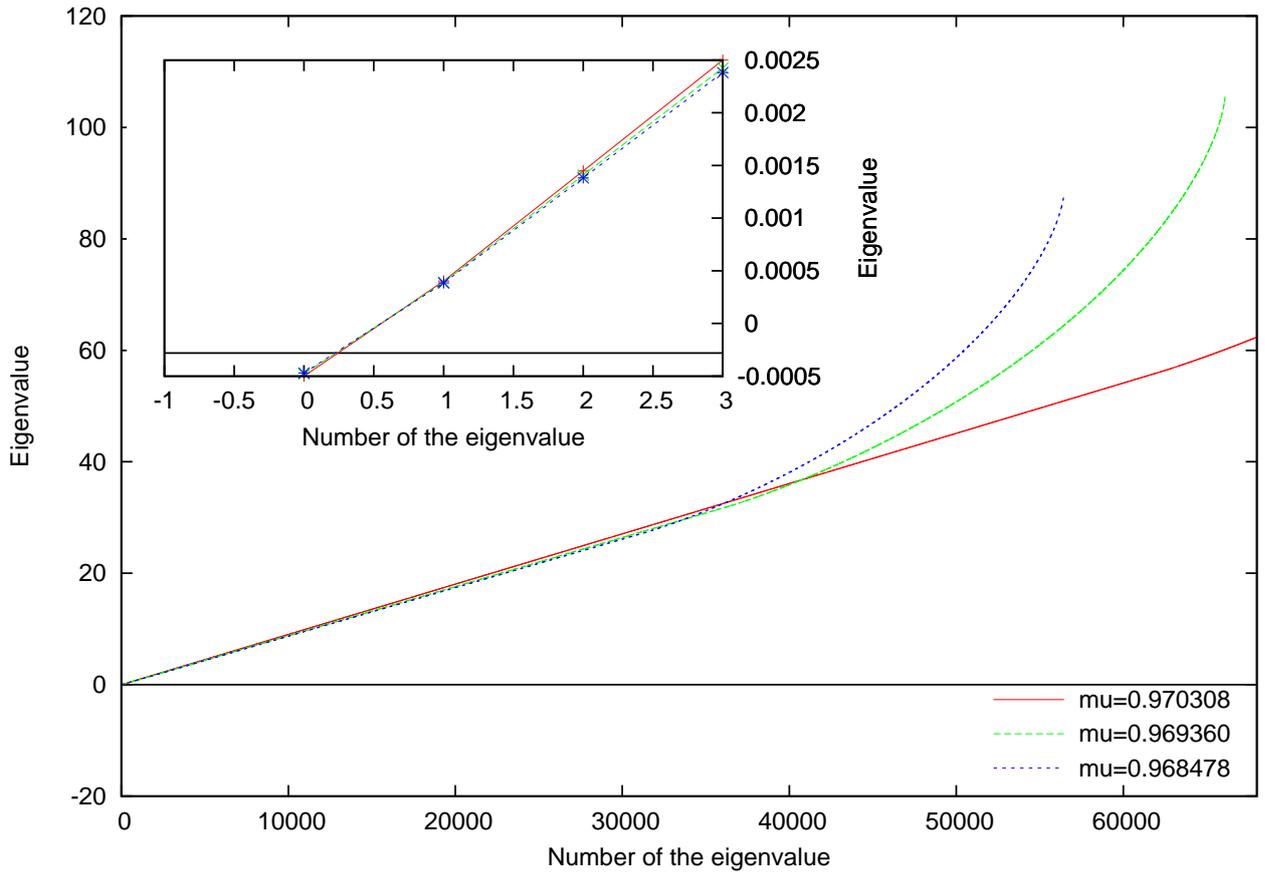


Рис. 5: График собственных чисел $\{\lambda_n\}$ задачи Штурма — Лиувилля (27) с модельным потенциалом (41) для трёх разных значений $\tilde{\mu}$.

Заключение

Исследование устойчивости сидячей капли на частично смачиваемой поверхности в большом каноническом ансамбле (т. е. в условиях заданного химического потенциала флюида) анализом второй вариации функционала большого термодинамического потенциала можно свести к поиску собственных чисел задачи Штурма — Лиувилля. Полученное уравнение (27) можно решить численно для модельного потенциала, предварительно также решив численно уравнение Эйлера — Лагранжа (12) для функционала большого термодинамического потенциала. Общие свойства спектра задачи Штурма — Лиувилля дают основание утверждать, что рассматриваемая капля может иметь лишь конечное число неустойчивых мод, соответствующих отрицательным собственным числам.

Вычисления, проведенные для модельного межповерхностного потенциала (41), продемонстрировали, по крайней мере для малых критических капель, соответствующим значениям химического потенциала вблизи порогового, что существует всего одно отрицательное собственное число, соответствующее, очевидно, неустойчивой моде роста/испарения капли. Это

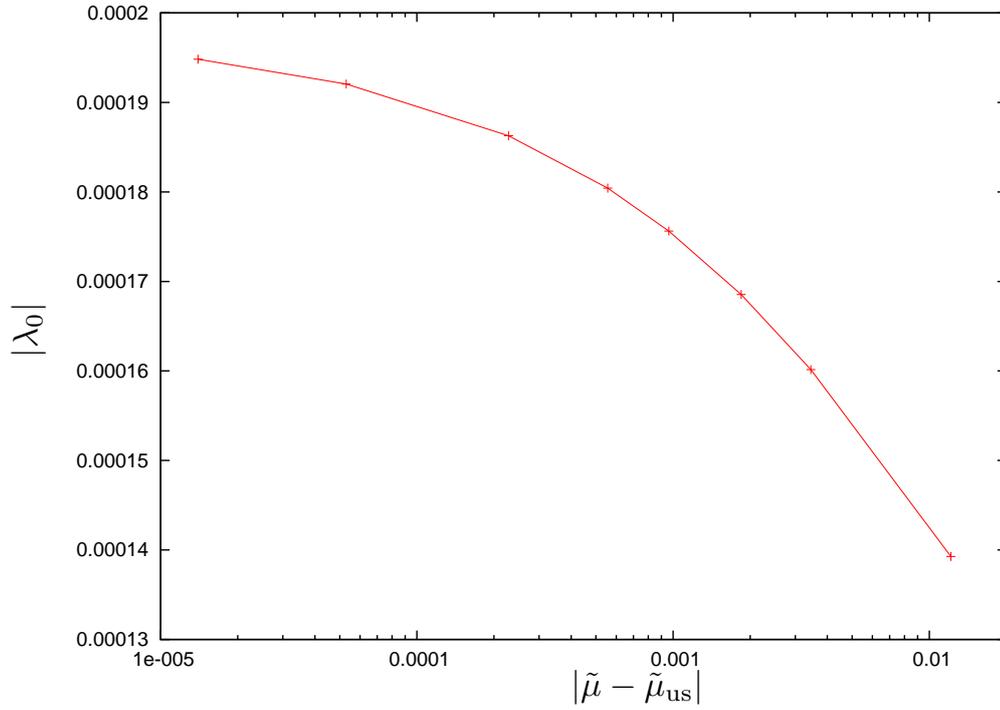


Рис. 6: Абсолютное значение $|\lambda_0|$ отрицательного собственного числа задачи Штурма — Лиувилля (27) с модельным потенциалом (41) в зависимости от абсолютного значения отклонения $|\tilde{\mu} - \tilde{\mu}_{us}|$ химического потенциала от его порогового значения.

вполне соответствует общей многомерной теорией нуклеации Лангера [13] и качественно совпадает с результатом, полученным для критических капель при нуклеации на полностью смачиваемой поверхности в системе с фазовым переходом смачивания первого рода [12]. Показано, что с приближением значения химического потенциала к пороговому (и соответствующим уменьшением размера капли) абсолютное значение отрицательного собственного числа увеличивается.

Реализованный численный алгоритм позволяет не только решать задачи на собственные значения для систем в которых возможны явления бифуркации, резонанса, тепловых взрывов и т. п., но и после небольших изменений получать решения для задач на теплопроводность, перенос вещества или же решать задачи на деформацию [20].

Упоминания

Для расчета и вывода профилей сидячих капель была использована программа `profiler` Д.В. Татьяненко и библиотека динамических массивов, написанная М.С. Кшевецким. Код, реализующий QL-алгоритм с неявными сдвигам, был взят из книги [23]. Автор благодарен М.С. Кшевецкому за консультации и помощь в написании программного кода.

Список литературы

- [1] P.G. de Gennes, *Wetting: statics and dynamics* // Rev. Mod. Phys., 1985, vol. 57, p. 827. П.Ж. де Жен, *Смачивание: статика и динамика* // УФН, 1987, т. 151, № 4, с. 619.
- [2] Б.В. Дерягин и З.М. Зорин, *Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II.* // Журн. физ. химии, 1955, т. 29, №. 10, с. 1755.
- [3] А.И. Русанов, *К теории смачивания упругодеформируемых тел. 5. Сведение эффектов деформации к линейному натяжению* // Коллоид. журн., 1977, т. 39, №. 4, с. 704.
- [4] Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер, *Поверхностные силы.* М.: Наука, 1985. 398 с.
- [5] B. Widom, *Line Tension and the Shape of a Sessile Drop* // J. Phys. Chem, 1995, vol. 99, No. 9, p. 2803.
- [6] R. Rosso and E.G. Virga, *Local stability for a general wetting functional* // J. Phys. A: Math. Gen., 2004, vol. 37, No. 13, p. 3989.
- [7] L. Guzzardi and R. Rosso, *Sessile droplets on a curved substrate: effects of line tension* // J. Phys. A: Math. Theor., 2007, vol. 40, No. 1, p. 19.
- [8] R. Rosso, M. Verani, *Stabilizing Role of a Curvature Correction to Line Tension* // SIAM J. Appl. Math., 2008, vol. 69, No. 2, p. 524.
- [9] D. Li and D.J. Steigmann, *Positive line tension as a requirement of stable equilibrium* // Colloids. Surf. A, 1996, vol. 116, p. 25.
- [10] L. Guzzardi, R. Rosso and E.G. Virga, *Residual stability of sessile droplets with negative line tension* // Phys. Rev. E, 2006, vol. 73, 021602.
- [11] N.V. Churaev, V.M. Starov, B.V. Derjaguin, *The Shape of the Transition Zone between a Thin Film and Bulk Liquid and the Line Tension* // J. Colloid Interface Sci., 1982, vol. 89, No. 1, p. 16.
- [12] R. Bausch and R. Blossey, *Critical Droplets in First-Order Wetting Transitions* // Europhys. Lett., 1991, vol. 14, No. 2, p. 125.
- [13] J.S. Langer, *Statistical Theory of the Decay of Metastable States*, Annals of Physics, 1969, vol. 54, No. 2, p. 258.

- [14] T.J. Sluckin, *Nucleation by supersaturated partially wetting films* // J. Phys. Chem., 1982, vol. 86, No. 21, p. 4089.
- [15] H. Nakanishi, P. Pincus, *Surface spinodals and extended wetting in fluids and polymer solutions* // J. Chem. Phys., 1983, vol. 79, No. 2, p. 997.
- [16] Д.В. Татьянаенко, А.К. Щёкин, *Малые капли при нуклеации на частично смачиваемой подложке: линейное натяжение и адсорбция* // В сб. «Физико-химические аспекты изучения нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.» / под общей редакцией В.М. Самсонова и Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 1. Тверь: Тверской государственный университет, 2009, с. 116
- [17] Д.В. Татьянаенко, А.К. Щёкин, *Зависимость линейного натяжения и краевого угла сидячей капли от размера капли* // В сб. «Физико-химические аспекты изучения нанокластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.» под общей редакцией В.М. Самсонова и Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 2. Тверь: Тверской государственный университет, 2010, с. 149.
- [18] М. Лаврентьев, Л. Люстерник, *Основы вариационного исчисления. Том 1. Часть 2. Функции многих переменных.* М.-Л.: ОНТИ, 1935.
- [19] Н.Н. Калиткин, *Численные методы.* М.: Наука, 1978.
- [20] Е.А. Власова, В.С. Зарубин, Г.Н. Кувыркин, *Приближенные методы математической физики: Учеб. для вузов* / Под ред. В.С. Зарубина, А.П. Крищенко. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. 700 с. (Сер. Математика в техническом университете; Вып. XIII).
- [21] J.H. Wilkinson, and C. Reinsch, *Handbook for Automatic Computation*, vol. ii: *Linear Algebra*. New York: Springer Verlag, 1971.
- [22] B.T. Smith et al., *Matrix Eigensystem Routines — EISPACK Guide*, 2nd ed., vol. 6 of *Lecture Notes in Computer Science*. New York: Springer Verlag, 1976.
- [23] W.H. Press et al., *Numerical recipes: the art of scientific computing*, 3rd ed. Cambridge University Press, 2007.
- [24] H.T. Dobbs, *The Modified Young's Equation for the Contact Angle of a Small Sessile Drop from an Interface Displacement Model* // Int. J. Mod. Phys. B, 1999, vol. 13, No. 27, p. 3255.