

КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ИСПАРЕНИЕ МАЛОЙ КАПЛИ ЖИДКОСТИ НА ПЛОСКОЙ ПОДЛОЖКЕ: АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ В БИПОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

© 2022 г. О. А. Савенко¹, П. В. Лебедев-Степанов^{1, 2} *

¹Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”
Российской академии наук, Ленинский проспект 59, Москва, 119333 Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
Каширское шоссе 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: lebstep.p@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

После доработки 08.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Исследование испаряющейся капли жидкости, нанесенной на плоскую поверхность, имеет большое значение для физико-химических, технических и медицинских приложений. Предложены новые аналитические выражения для плотности пара, плотности потока испарения и полного потока испарения в единицу времени для медленно испаряющейся малой осесимметричной капли, установленной на плоскую подложку с произвольным значением контактного угла в диапазоне от 0 до 180°. При выводе использовалось известное в электростатике решение уравнения Лапласа для плоского клина, преобразованное методом инверсии на сфере в решение для линзы в биполярных координатах. Новые выражения математически эквивалентны формулам в тороидальных координатах, предложенным ранее [Yu. O. Popov, Phys. Rev. E. 71 (2005), 036313], однако плотность потока испарения в биполярных координатах имеет более простую форму однократного интеграла от комбинации элементарных функций, что дает преимущества с вычислительной точки зрения. Предложено также новое выражение плотности потока испарения в *полярных координатах* и выполнены графические построения зависимости плотности потока испарения от полярного угла при разных значениях контактного угла капли.

DOI: 10.31857/S0023291222030119

ВВЕДЕНИЕ

Испаряющаяся на плоской подложке капля жидкости – важный объект как теоретического моделирования (динамика испарения, гидродинамика, самоорганизация растворенного вещества и др.) [1–4], так и многочисленных приложений (технологии печати, функционализированные покрытия, медицинская диагностика и т.д.) [5–12]. Можно выделить три основные задачи при описании испаряющейся капли раствора: [13–14]: 1) испарение растворителя с поверхности капли в окружающий воздух (внешняя задача), 2) гидродинамические течения в объеме капли (внутренняя задача), 3) динамика частиц (молекулярных или коллоидных) в капле с учетом межчастичных взаимодействий, взаимодействия частица-поверхность, частица-растворитель. Первая из этих задач, испарение, имеет первостепенное значение, поскольку является исходной движущей силой процесса самоорганизации вещества в капле.

Равновесная форма капли на плоской подложке, характерный размер которой (высота) много меньше капиллярной постоянной $\lambda_c = \sqrt{\eta/\rho g}$ (η – коэффициент поверхностного натяжения, ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения), приблизительно описывается шаровым сегментом [14]. Капиллярная постоянная для большинства жидкостей имеет порядок нескольких мм.

Согласно Дж.К. Максвеллу, медленное (квазистационарное) испарение капли жидкости в воздушную среду определяется диффузией пара с поверхности капли в окружающий воздух. При этом концентрация пара n описывается уравнением Лапласа

$$\nabla^2 n = 0, \quad (1)$$

причем концентрация пара на поверхности капли удовлетворяет условию $n = n_s$, где n_s – концентрация насыщенного пара (которая в модели Максвелла считается много меньшей, чем концентрация молекул воздуха), а вдали от капли

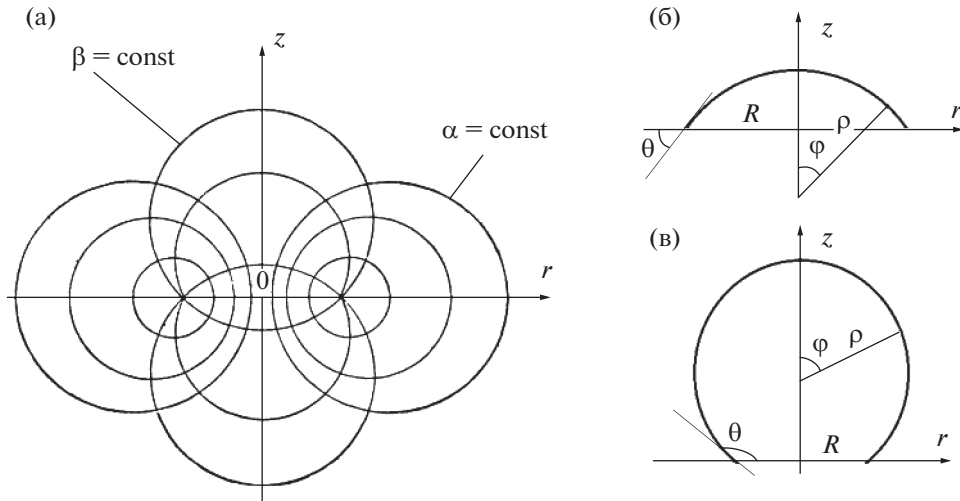


Рис. 1. (а) Тороидальные координаты (α, β) . Геометрия капель с контактными углами $\theta < 90^\circ$ (б) и $\theta > 90^\circ$ (в).

концентрация пара принимает некоторое асимптотическое значение $n = n_\infty$. В данной модели также предполагается, что температурные градиенты, связанные с испарением, пренебрежимо малы.

Такая постановка задачи позволяет воспользоваться электростатической аналогией. Действительно, электростатический потенциал проводящей (металлической) поверхности постоянен, а вне поверхности, где нет зарядов, удовлетворяет уравнению Лапласа.

Используя общее решение электростатической задачи, предложенное в монографии Н.Н. Лебедева [15], Р.Д. Диган с соавторами [1], Х. Хью и Р. Ларсон [16], а также О.Ю. Попов [2], воспользовавшись аналогией с электростатикой, получили выражение для концентрации пара в пространстве около капли в тороидальных координатах (α, β) (рис. 1а):

$$n(\alpha, \beta) = n_\infty + (n_s - n_\infty) \sqrt{2(\text{ch}\alpha - \cos\beta)} \times \int_0^\infty \frac{\text{ch}\theta\tau \text{ch}(2\pi - \beta)\tau}{\text{ch}\pi\tau \text{ch}(\pi - \theta)\tau} P_{-1/2+i\tau}(\text{ch}\alpha) d\tau, \quad (2)$$

где θ – контактный угол (рис. 1б, 1в), $P_{-1/2+i\tau}(\text{ch}\alpha) = \frac{2}{\pi} \text{ch}\pi\tau \int_0^\infty \frac{\cos t\tau}{2(\text{ch}t + \text{ch}\alpha)} d\tau$ – сферическая функция Лежандра [2, 15]. Тороидальные координаты (α, β) связаны с цилиндрическими координатами r и z (рис. 1б и 1в) в соответствии с формулами

$$r = \frac{R \text{sh}\alpha}{\text{ch}\alpha - \cos\beta}, \quad z = \frac{R \sin\beta}{\text{ch}\alpha - \cos\beta}. \quad (3)$$

Заметим, что в случае капли с контактным углом, большим 90° (рис. 1в), преобразование (3) не является однозначным: может существовать два

значения z для одного и того же r на поверхности капли. Поэтому более удобно использовать полярные координаты (ρ, φ) , в которых такой неоднозначности не возникает.

Плотность потока испарения (среднее количество молекул, покидающее единицу площади поверхности капли за единицу времени в направлении, нормальном к поверхности в данной точке) при этом определяется формулой [2]

$$J(\alpha) = D \frac{n_s - n_\infty}{R} \times \left[\frac{\sin\theta}{2} + \sqrt{2}(\text{ch}\alpha + \cos\theta)^{3/2} \times \int_0^\infty \frac{\text{ch}\theta\tau}{\text{ch}\pi\tau} \text{th}[(\pi - \theta)\tau] P_{-1/2+i\tau}(\text{ch}\alpha) \tau d\tau \right], \quad (4)$$

где D коэффициент диффузии пара в окружающем воздухе. Здесь тороидальная координата α изменяется в интервале значений от 0 (вершина капли) до ∞ (контактная линия).

Аналитическое решение для интегральной скорости испарения капли (количество молекул, покидающее каплю в единицу времени) предложено О.Ю. Поповым [2]

$$W = \pi R D (n_s - n_\infty) \times \left[\frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta} + 4 \int_0^\infty \frac{1 + \text{ch}2\theta\tau}{\text{sh}2\pi\tau} \text{th}[(\pi - \theta)\tau] d\tau \right]. \quad (5)$$

Оно получено интегрированием потока (4) по поверхности капли. Наряду с этим, широко используется приближенная формула, предложенная Р. Пикнеттом и Р. Бэксеном [17]

$$W = 2\pi D (n_s - n_\infty) C = 2\pi r D (n_s - n_\infty) g(\theta), \quad (6)$$

где “емкость” капли $C = g(\theta)\rho$ определяется формулой

$$g(\theta) = 0.6366\theta + 0.09591\theta^2 - 0.06144\theta^3, \quad 0 \leq \theta \leq 0.175;$$

$$g(\theta) = 0.00008957 + 0.6333\theta + 0.1160\theta^2 - 0.08878\theta^3 + 0.01033\theta^4, \quad 0.175 \leq \theta \leq \pi. \quad (7)$$

Ошибка приближения (7) не превышает 0.2%.

Из (4) следует, что плотность потока испарения пленки в виде диска радиуса R , лежащей на плоской поверхности, определяется формулой

$$J(r) = D \frac{\partial n}{\partial z} = \frac{2D(n_s - n_\infty)}{\pi R} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{-1/2}. \quad (8)$$

Интегрируя поток (8) по кругу радиуса R , получаем полную скорость испарения:

$$W = 4DR(n_s - n_\infty). \quad (9)$$

Результат (9) был получен другим способом Н.А. Фуксом [18].

Для полусферы ($\theta = 0.5\pi$) имеем $W = 2\pi D \times (n_s - n_\infty)\rho$ (здесь ρ – радиус шарового сегмента, отвечающий капле (рис. 1б, 1в), а для сферы, установленной на подложку ($\theta = \pi$), скорость испарения дается формулой $W = 4\pi D(n_s - n_\infty)\rho \ln 2$.

Существует еще одно аналитическое решение задачи (1), опирающееся на формулу Г.М. Макдональда для электростатического потенциала плоского проводящего клина [19] и метод инверсии на сфере Дж.К. Максвелла [20], позволяющий преобразовать решение для клина в решение, соответствующее проводящей линзе. Этот путь в общем виде был рассмотрен Г.А. Гринбергом в монографии [21]. В препринте [22] одним из авторов этой статьи данный подход впервые применен к задаче об испаряющейся капле с учетом электростатической аналогии, а также опубликован в материалах Droplets 2021 [23].

В следующей части представлен вывод выражения для потока испарения капли в биполярных координатах. Показано, что этот поток можно выразить как явную функцию полярного угла φ (рис. 1б, 1в), имеющую вид однократного интеграла от выражения, состоящего только из элементарных функций, тогда как выражение (4) представляет фактически двукратный интеграл (с учетом интегрального представления функции Лежандра), зависящий от тороидальной координаты α , неудобной для непосредственного использования и требующей пересчета в цилиндрическую систему по уравнениям (3).

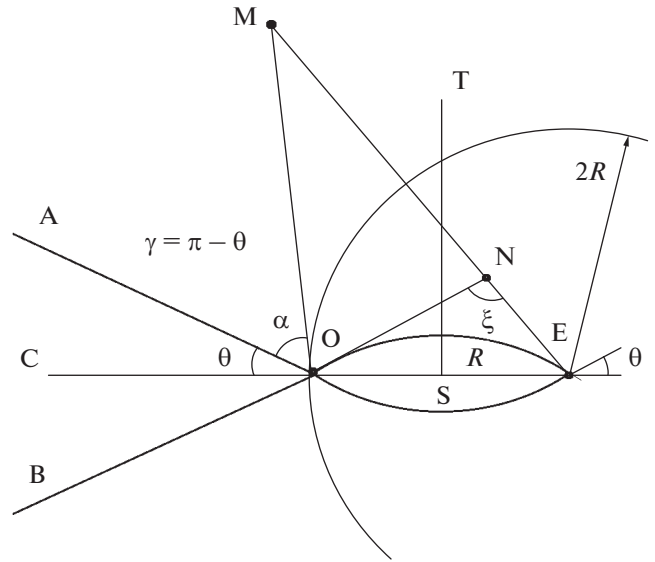


Рис. 2. Проводящий клин АОВ, преобразуемый инверсией в проводящую линзу ОЕ.

ПОТОК ИСПАРЕНИЯ В БИПОЛЯРНЫХ И ПОЛЯРНЫХ КООРДИНАТАХ

Рассмотрим следующую задачу электростатики. Пусть АО и ВО две пересекающиеся проводящие плоскости, перпендикулярные плоскости рис. 2. Они образуют клин с внутренним углом 2θ . Заряд e помещен в точку Е, находящуюся на расстоянии $2R$ от ребра клина О на продолжении биссектрисы угла АОВ. Требуется найти потенциал. Точка М характеризуется цилиндрическими координатами $(r, \alpha, 0)$ с центром в точке О, где $r = |OM|$, а полярный угол отсчитывается от луча ОА вправо. Ось z проходит нормально плоскости данного рисунка. Потенциал проводящей поверхности данного рисунка постоянен, и его можно принять равным нулю. Требуется найти потенциал ϕ вне клина в произвольной точке (r, α, z) . Согласно Г.М. Макдональду, решение имеет вид [19]:

$$\phi(r, \alpha, z) = \frac{e}{4\gamma\sqrt{Rr}} \times \int_{\eta}^{\infty} \left[\frac{\text{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma}}{\text{ch} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \cos \frac{\pi(\alpha - \gamma)}{2\gamma}} - \frac{\text{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma}}{\text{ch} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \cos \frac{\pi(\alpha + \gamma)}{2\gamma}} \right] \times \frac{d\zeta}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\eta}}, \quad (10)$$

где $\text{ch}\eta = \frac{4R^2 + r^2 + z^2}{4Rr}$, $\gamma = \pi - \theta$.

Учитывая, что из геометрии имеет место соотношение $\alpha = \gamma - \xi$ (см. рис. 2), так что $\cos \frac{\pi(\alpha - \gamma)}{2\gamma} =$

$= \pm \sin \frac{\pi\alpha}{2\gamma}$, выражение (10) может быть переписано в виде

$$\begin{aligned} \phi(r, \alpha, z) &= \frac{e}{2\gamma\sqrt{Rr}} \sin \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \times \\ &\times \int_{\eta}^{\infty} \operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} \left(\cosh^2 \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \sin^2 \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \right)^{-1} \times \\ &\times \frac{d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\eta}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Сделаем преобразование инверсии относительно центра в точке E для сферы радиусом $2R$. В результате преобразования получена линза OE, геометрия которой показана на рис. 2. Потенциал отраженной системы (эквипотенциальной линзы) в отраженной точке N с координатами $(r', \alpha', 0)$, где $r' = |ON|$, α' – угол AON определяется выражением

$$\psi(r', \alpha', 0) = -\frac{e}{2R} + \frac{2R}{|EN|} \phi(r, \alpha, 0). \quad (12)$$

По определению

$$|EN| \cdot |EM| = 4R^2, \quad (13)$$

где $2R$ – радиус сферы, в которой точка M отражается в точку N.

Учитывая (11), получаем

$$\begin{aligned} \psi(r', \alpha', 0) &= V - \frac{V}{|EN|} \frac{2R^{1.5}}{\gamma\sqrt{r}} \sin \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \times \\ &\times \int_{\eta}^{\infty} \operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} \left(\operatorname{ch}^2 \frac{\pi\zeta}{2\gamma} - \sin^2 \frac{\pi\alpha}{2\gamma} \right)^{-1} \times \\ &\times \frac{d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\eta}}, \end{aligned} \quad (14)$$

где $V = -\frac{e}{2R}$.

Введем биполярные координаты (ξ, ω) с центрами в точках O и E (рис. 2), так что точка N имеет координаты:

$$\xi = \angle ONE, \quad \omega = \ln \frac{|ON|}{|EN|}. \quad (15)$$

Уравнение (13) переписывается в виде

$$\frac{|EN|}{2R} = \frac{2R}{|EM|}. \quad (16)$$

Отсюда следует, что треугольники OME и NOE подобны: один угол общий, две стороны пропорциональны. Тогда $\angle MOE = \xi$. Следовательно

$$\alpha = \gamma - \xi \text{ и } r = 2Re^{\omega}. \quad (17)$$

По теореме косинусов

$$\frac{1}{|EN|^2 r} = \frac{\operatorname{ch}\omega - \cos\xi}{4R^3}. \quad (18)$$

Если $z = 0$, то $\operatorname{ch}\eta = \frac{4R^2 + r^2}{4Rr} = \operatorname{ch}\rho$ (19)

отсюда $\eta = \pm\omega$.

С учетом этого потенциал определяется выражением

$$\begin{aligned} \psi(\omega, \xi) &= V - \frac{2V}{\gamma} (\operatorname{ch}\omega - \cos\xi)^{1/2} \cos \frac{\pi\xi}{2\gamma} \times \\ &\times \int_{\omega}^{\infty} \left(\operatorname{ch} \frac{\pi\zeta}{\gamma} - \cos \frac{\pi\xi}{\gamma} \right)^{-1} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2\gamma} d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\omega}}. \end{aligned} \quad (20)$$

Поверхностная плотность заряда на поверхности линзы

$$\sigma = -\frac{\operatorname{ch}\omega - \cos\xi}{R} \frac{\partial \psi(\omega, \xi)}{\partial \xi}. \quad (21)$$

Подчеркнем, что области определения потенциала (20) и поверхностной плотности заряда (21) отличаются: первый определен во всем пространстве вне линзы и на ее поверхности, а вторая – только на поверхности линзы.

Обозначим как P произвольную точку на поверхности линзы (рис. 3). По аналогии с точкой N на рис. 2, см. формулу (15), она характеризуется биполярными координатами (ξ, ω) с центрами в точках O и E:

$$\xi = \angle OPE, \quad \omega = \ln \frac{|OP|}{|EP|}. \quad (22)$$

Угол ξ на поверхности линзы имеет одну и ту же величину для всех точек дуги окружности с данным контактным углом θ . Рассматривая равнобедренный треугольник OQS (рис. 3), легко показать, что на поверхности линзы равенство (17) приобретает вид:

$$\xi = \gamma, \text{ где } \gamma = \pi - \theta. \quad (23)$$

Принимая во внимание формулы (20)–(22), получаем

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{\pi V}{2(\pi - \theta)^2 R} (\operatorname{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^{3/2} \times \\ &\times \int_{\omega}^{\infty} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\operatorname{ch}^2 \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}} \frac{d\zeta}{\sqrt{\operatorname{ch}\zeta - \operatorname{ch}\omega}}, \end{aligned} \quad (24)$$

или

$$\sigma(\omega) = \frac{V}{(\theta - \pi)R} (\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^{3/2} \times \int_{\zeta=\omega}^{\infty} \frac{d \operatorname{sech} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}} \quad (25)$$

Имеют место следующие соотношения для φ , ω и ξ (рис. 3):

$$r = \frac{R \operatorname{sh}\omega}{\text{ch}\omega - \cos\xi}, \quad (26)$$

$$z = \frac{R \sin\xi}{\text{ch}\omega - \cos\xi}, \quad (27)$$

$$\text{ch}\omega = \frac{\sin^2\theta}{\cos\varphi - \cos\theta}, \quad (28)$$

$$\omega(\varphi) = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \cos(\theta + \varphi)}{1 - \cos(\theta - \varphi)}, \quad \text{где } \varphi \in [0, \theta]. \quad (29)$$

Используя (26)–(29), можно определить координату ω , соответствующую произвольной точке P, характеризуемой полярным углом φ на поверхности сегмента. Тогда поверхностная плотность заряда в данной точке поверхности сегмента может быть определена по формуле (24). Таким образом, можно найти явную зависимость σ от φ (рис. 1б, 1в):

$$\sigma(\varphi) = \frac{\pi V}{(\pi - \theta)^2 R \cos\varphi - \cos\theta} \times \int_{\varphi}^{\theta} \frac{(1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} - (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}}}{\left((1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} + (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} \right)^2} \times \frac{(\cos\beta - \cos\theta)^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)} - \frac{1}{2}} d\beta}{\sqrt{\cos\varphi - \cos\beta}} \quad (30)$$

Полный заряд на выпуклой поверхности сегмента дается формулой

$$Q = 2\pi R^2 \int_1^{\infty} \frac{\sigma \operatorname{sh}\omega}{(\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^2} d\omega, \quad (31)$$

откуда

$$Q = \frac{\pi^2 R V}{(\pi - \theta)^2} \int_{\omega=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sh}\omega}{\sqrt{\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta)}} \times \left[\int_{\omega}^{\infty} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\text{ch}^2 \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)} \sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}} d\zeta \right] d\omega. \quad (32)$$

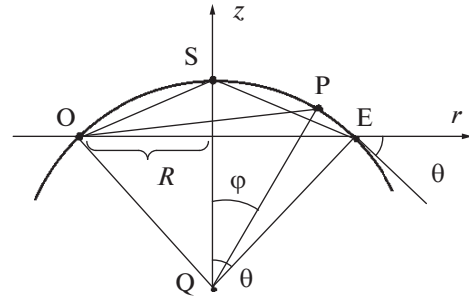


Рис. 3. Геометрия сферического сегмента, отвечающая верхней части линзы OE (см. также рис. 2) с заданным контактным углом θ .

Потенциал проводящей линзы $\psi(\omega, \xi)$, определяемый формулой (20), вне линзы удовлетворяет уравнению Лапласа, а на поверхности линзы принимает постоянное значение. Таким образом, такой потенциал формально является решением задачи (1) с учетом замены $\psi(\omega, \xi)$ на $n(\omega, \xi)$. Используя эту аналогию, можно применить уравнение (20) для описания плотности пара

$$n(\omega, \xi) = n_S - \frac{2(n_S - n_{\infty})}{\pi - \theta} \times (\text{ch}\omega - \cos\xi)^{1/2} \cos \frac{\pi\xi}{2(\pi - \theta)} \quad (33)$$

$$\times \int_{\zeta=\omega}^{\infty} \left(\text{ch} \frac{\pi\zeta}{(\pi - \theta)} - \cos \frac{\pi\xi}{(\pi - \theta)} \right)^{-1} \frac{\operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)} d\zeta}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}}.$$

Плотность потока испарения, отвечающая формуле (4), может быть записана с учетом выражений (24), (25) и (30)

$$J(\omega) = \frac{D(n_S - n_{\infty})}{(\pi - \theta)R} (\text{ch}\omega - \cos(\pi - \theta))^{3/2} \times \int_{\zeta=\omega}^{\infty} \frac{d \operatorname{sh} \frac{\pi\zeta}{2(\pi - \theta)}}{\sqrt{\text{ch}\zeta - \text{ch}\omega}} \quad (34)$$

Или, переходя из биполярных в полярные координаты,

$$J(\varphi) = \frac{\pi D(n_S - n_{\infty})}{(\pi - \theta)^2 R} \frac{\sin^3\theta}{\cos\varphi - \cos\theta} \times \int_{\varphi}^{\theta} \frac{(1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} - (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}}}{\left((1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} + (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)}} \right)^2} \times \frac{(\cos\beta - \cos\theta)^{\frac{\pi}{2(\pi - \theta)} - \frac{1}{2}} d\beta}{\sqrt{\cos\varphi - \cos\beta}} \quad (35)$$

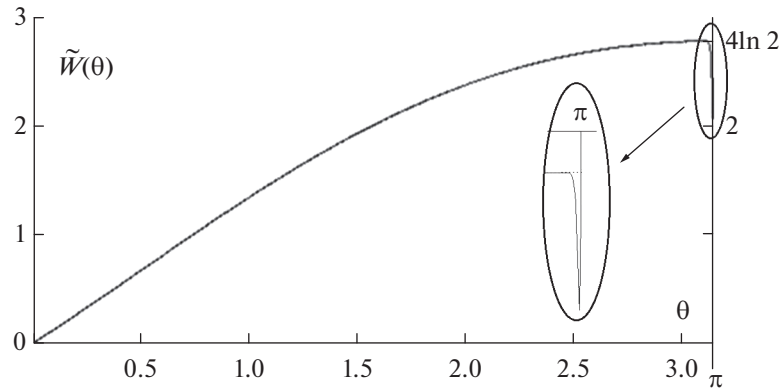


Рис. 4. Графики безразмерной скорости испарения капли (39), вычисленные по формулам Попова (5), Пикнетта и Бэксона (6), а также по новой формуле (36). Вплоть до области около $\theta = \pi$ три графика неразличимы. На врезке дана увеличенная область вблизи $\theta = \pi$, где сплошной линией, резко спадающей от значения $4\ln 2$ до значения 2, представлен график (5), а не имеющий такой особенности пунктир соответствует формулам (6) и (36).

Интегральная скорость испарения, соответствующая формулам (5)–(7), представляющая собой интеграл от плотности потока пара по поверхности капли, имеет вид

$$W = \frac{\pi^2 R D (n_s - n_\infty)}{(\pi - \theta)^2} \int_0^\infty \frac{\text{sh } \omega}{\sqrt{\text{ch } \omega - \cos(\pi - \theta)}} \times \left[\int_\omega^\infty \frac{\text{sh } \frac{\pi \zeta}{2(\pi - \theta)}}{\text{ch}^2 \frac{\pi \zeta}{2(\pi - \theta)}} \frac{d\zeta}{\sqrt{\text{ch } \zeta - \text{ch } \omega}} \right] d\omega \quad (36)$$

Уравнение (35) удобно переписать в виде

$$J(\varphi) = \frac{D(n_s - n_\infty)}{R} f(\varphi), \quad (37)$$

где

$$f(\varphi) = \frac{\pi}{(\pi - \theta)^2} \frac{\sin^3 \theta}{\cos \varphi - \cos \theta} \times \int_\varphi^\theta \frac{(1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}} - (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}}}{\left((1 - \cos(\theta + \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}} + (1 - \cos(\theta - \beta))^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)}} \right)^2} \times \frac{(\cos \beta - \cos \theta)^{\frac{\pi}{2(\pi-\theta)} - \frac{1}{2}} d\beta}{\sqrt{\cos \varphi - \cos \beta}} \quad (38)$$

Напомним, что в этих формулах R – радиус круга, который занимает капля на подложке. Иногда (в случае контактных углов больше 90°) бывает удобнее использовать радиус сегмента, описывающего кривизну поверхности капли: $\rho = R/\sin \theta$.

Таким образом, формула (35) дает поток испарения капли как явную функцию полярного угла

φ (рис. 3), что с вычислительной точки зрения является принципиальным преимуществом этой формулы по сравнению с применявшимся ранее аналитическим выражением (4).

ОБСУЖДЕНИЕ

Введем безразмерную скорость испарения капли в соответствии с формулой

$$\tilde{W}(\theta) = \frac{W(\theta)}{\pi D (n_s - n_\infty) \rho}, \quad (39)$$

и сравним скорости испарения, вычисленные полным в диапазоне контактных углов $\theta \in [0, \pi]$ по формулам Попова (5), Пикнетта и Бэксона (6), а также по формуле (36), впервые предложенной в [22].

Рис. 4 показывает, что три указанные формулы во всем диапазоне изменения контактного угла дают тождественный результат с точностью до погрешности расчета, за исключением узкой области около контактного угла $\theta \rightarrow \pi$ на самом краю области определения, где формула Попова имеет разрыв, не имеющий физического смысла.

Действительно, формула Пикнетта и Бэксона при $\theta = \pi$ дает (рис. 4)

$$\tilde{W}(\pi) = 4\ln 2, \quad (40)$$

как и должно быть согласно точному решению, приведенному в [17]. Формула Попова (5) при $\theta = \pi$ дает

$$\tilde{W}_P(\pi) = 2, \quad (41)$$

что является ложным результатом. Однако на небольшом расстоянии от $\theta = \pi$ в сторону меньших контактных углов (рис. 4) формула Попова имеет правильное значение

$$\lim_{\theta \rightarrow \pi^-} \tilde{W}_P(\theta) = 4\ln 2, \quad (42)$$

совпадающее с (40).

Причина такого поведения формулы (5) связана, очевидно, не с исходной математической моделью, поскольку формулы (6) и (36), основанные той же самой модели, ведут себя плавно вблизи $\theta = \pi$, а с процедурой интегрирования плотности потока (4). Действительно, для получения формулы (5) из (4) необходимо найти интеграл $\int_1^\infty (x + \cos\theta)^{-1/2} P_{-1/2+i\tau}(x) dx$. Попов в своей работе [2], где впервые опубликована формула (5), использует решение (2.17.1.10), приведенное в справочнике [24]. Можно убедиться, что применение указанного решения для взятия вышеприведенного интеграла происходит с нарушением указанных в [24] условий применимости. Это делает формулу (5) в целом не вполне корректной, хотя, как показывают непосредственные расчеты, практически пригодной в широком диапазоне контактных углов, не слишком близких к π .

Таким образом, формула Попова имеет ограничение в применимости со стороны больших контактных углов, и ее область определения должна быть скорректирована исключением области $\theta \rightarrow \pi$ из области определения: $\theta \in [0, \pi]$. Численный расчет по формуле (36) при этом вполне соответствует расчету по выражению (6) во всем диапазоне контактных углов, однако нельзя не признать, что с практической точки зрения формула (6) гораздо удобнее, чем (36).

Дополнительная проверка новых формул может быть проведена расчетом асимптотической плотности потока испарения в пределе $\theta \rightarrow 0$, отвечающем приближению теории смазки (lubrication approximation). При этом уравнение (38) имеет вид

$$f(\varphi) \approx \frac{2\theta}{\pi} (\theta^2 - \varphi^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (43)$$

или, с учетом $r \approx r\varphi$ и $R \approx R\theta$, где r – цилиндрическая координата, отвечающая данному полярному φ (рис. 1), получаем

$$J(r) \approx \frac{2D(n_s - n_\infty)}{\pi R} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{-1/2}, \quad (44)$$

т.е. в точности имеет место соотношение (8), как должно быть в соответствии с формулой (4).

Графики функции (38) для различных значений краевых углов θ , представлены на рис. 5. Поведение этой функции определяет зависимость плотности потока испарения (35) от полярного угла φ , который указан на рис. 1б и 1в. Вид этих кривых эквивалентен соответствующим выражениям [1, 2, 16], но имеет другое формальное представление $J(\varphi)$, более удобное для построения.

Действительно, уравнение (35) содержит явную зависимость плотности потока от полярного угла φ , тогда как формула (4), предлагаемая

О.Ю. Поповым и соавторами, имеет вид $J(\alpha)$ и пересчитывается по формулам (3) в функцию $J(\alpha(r))$, зависящую от цилиндрической координаты r . Это приводит к неоднозначности значений потока в капле с контактным углом, большим 90° , что очевидно из рис. 1б: одному и тому же r могут отвечать две разные точки на поверхности, характеризующиеся двумя разными значениями полярного угла φ .

Поведение плотности потока испарения при контактных углах, меньших 90° , вблизи края капли заслуживает специального обсуждения. Согласно формулам (4) и (3357), дающим эквивалентные результаты, плотность потока испарения на краю капли имеет бесконечное значение. Это следует также и из формулы (44). Данная особенность является интегрируемой, т.е. интеграл плотности потока по поверхности капли при этом имеет конечное значение, что, в частности, удостоверяется рис. 4. Однако, наличие указанной математической особенности плотности потока, полученной в диффузионном приближении, указывает на ограничения этого приближения с физической точки зрения.

Действительно, согласно молекулярно-кинетической теории, максимальная плотность потока испарения при данной температуре лимитируется скоростью испарения с единицы площади поверхности капли в вакуум, определяемой уравнением Герца–Кнудсена:

$$J_{\max} = \frac{p_s}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (45)$$

где $p_s = n_s k_B T$ – давление насыщенного пара, k_B – постоянная Больцмана, T – температура поверхности капли, m – масса молекулы пара.

Из этих же соображений можно оценить минимальный размер капли, который можно рассматривать в диффузионном приближении. Приравняем поток испарения сферической капли радиуса R в газе среднего давления, а именно, величину $W = 4\pi R_0 D n_s$ [14, 18], среднему потоку вещества той же капли, покидающему ее в единицу времени в силу теплового движения молекул на границе капли и окружающей среды $W' = 4\pi R_0^2 J_{\max}$.

Отсюда получаем выражение для критического радиуса (при котором скорость диффузионного испарения сравнялась бы со скоростью испарения в вакуум):

$$R_0 = D \sqrt{\frac{2\pi m}{k_B T}}. \quad (46)$$

С учетом того, что коэффициент диффузии пара в воздухе

$$D \propto \tilde{\nu} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad (47)$$

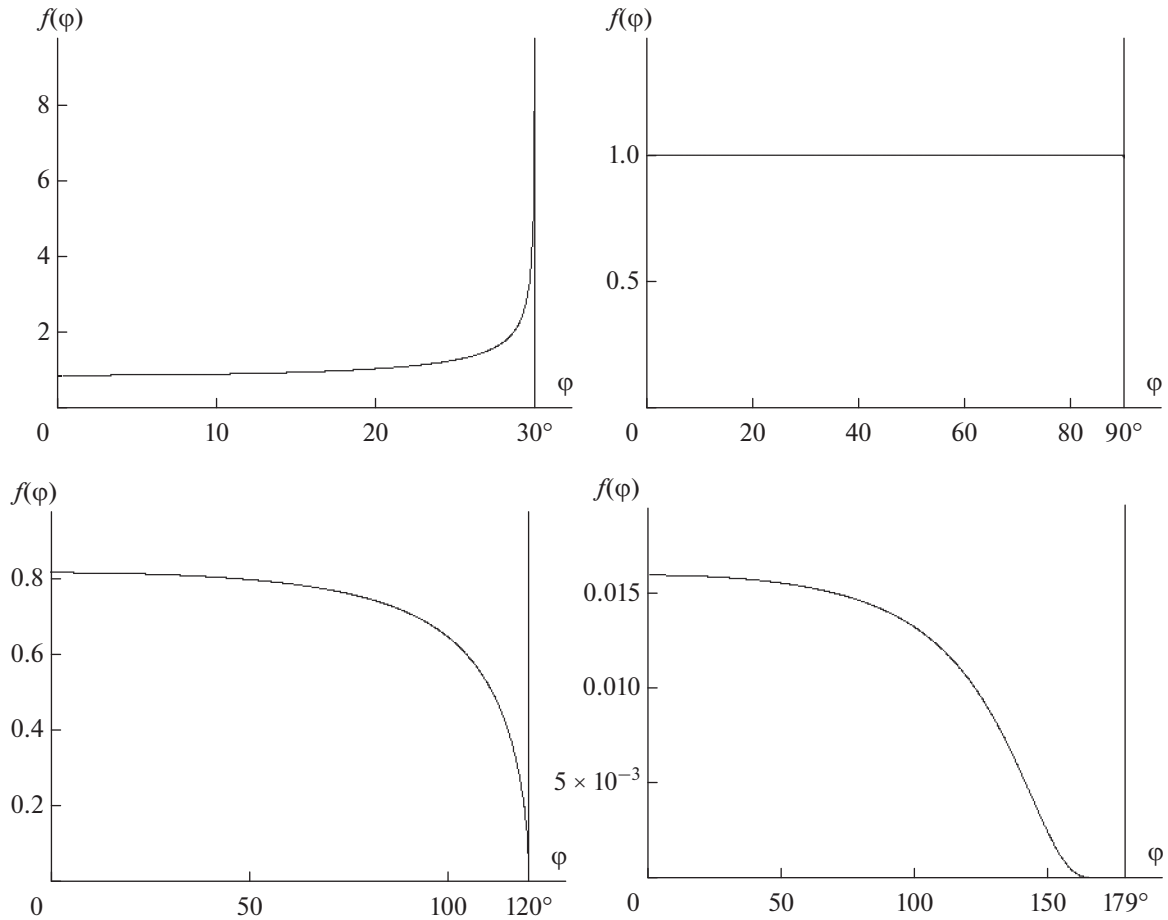


Рис. 5. Графики функции $f(\varphi)$, определяемой формулой (38), при различных значениях контактного угла ($\theta = 30^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 179^\circ$) описывают безразмерную плотность потока испарения с поверхности капли в зависимости от полярного угла φ , который изменяется в пределах от 0° до θ .

где \tilde{l} — средняя длина свободного пробега молекулы пара в воздухе, оценка радиуса приобретает вполне ожидаемый вид: $R_0 \propto \tilde{l}$. Очевидно, что диффузионное приближение справедливо при медленном испарении: $W \ll W'$, т.е. при размерах, много больших чем длина свободного пробега. Отсюда для минимальной длины усреднения в диффузионном приближении L будем иметь:

$$L \gg \tilde{l}. \tag{48}$$

Практически речь идет о длинах, больших 1 мкм. Эта величина устанавливает, в частности, и порядок минимальной дистанции отступа от края капли, на которой плотность потока испарения с поверхности капли при краевом угле, меньшем 90° , в диффузионном приближении все еще имеет достоверные значения.

Строго говоря, обсуждаемая модель применима для капель простых медленно испаряющихся жидкостей, форму которых можно описать шаровым сегментом, т.е. достаточно малых по сравне-

нию с капиллярной постоянной, но и достаточно больших по сравнению с длиной свободного пробега молекулы пара в окружающем воздухе. Описание каплей меньшего размера нарушает диффузионное приближение и требует учета кинетических эффектов [18, 25]. Высокие скорости испарения могут нарушать условие квазистационарности, а также делают необходимым учет температурных градиентов, связанных с теплообменом между каплями и окружающей средой. Наличие высоких градиентов температуры может привести к возникновению термокапиллярных потоков Марангонни [26, 27], влияющих как на теплообмен, так и на форму капли. Рассмотрение бинарных и более сложных растворов жидкостей [28], применение поверхностно активных веществ, модифицирующих свойства поверхности капли [29], требует учета диффузионных, тепловых и конвективных процессов в объеме капли и в окружающей воздушной среде.

ВЫВОДЫ

Предложены новые аналитические выражения для плотности пара, плотности потока испарения и полного потока испарения в единицу времени для квазистационарно медленно испаряющейся малой осесимметричной капли на плоской подложке с произвольным значением контактного угла в рамках приближения малости температурных градиентов во всех частях системы. При выводе использовалось известное в электростатике решение уравнения Лапласа для плоского клина, преобразованное методом инверсии на сфере в решение для линзы в биполярных координатах. Новые выражения математически эквивалентны формулам в тороидальных координатах, предложенным ранее, однако плотность потока испарения в биполярных координатах имеет более простую форму однократного интеграла от комбинации элементарных функций, что дает преимущества с вычислительной точки зрения.

Проведена валидация новых формул путем сравнения скорости испарения (36) с ранее предложенными аналогами, а также установлена асимптотика плотности потока испарения (35) при малых контактных углах. Показана эквивалентность новых формул их аналогам.

Новые выражения справедливы для капли с любым контактным углом в диапазоне $\theta \in [0, \pi]$. Показано, что плотность потока испарения, выведенную в биполярных координатах, можно выразить как явную функцию полярного угла φ (рис. 1б, 1в), имеющую вид однократного интеграла от выражения, состоящего только из элементарных функций, тогда как ранее предложенное выражение (4) представляет фактически двукратный интеграл (с учетом интегрального представления для функции Лежандра $P_{-1/2+i\tau}(\sin \alpha)$), зависящий от тороидальной координаты α , неудобной для непосредственного использования и требующей пересчета в цилиндрическую систему.

Таким образом, для исследования плотности потока испарения более удобно использовать новую формулу (35), чем ее аналог (4). Однако если говорить об интегральной скорости испарения, то формула Пикнетта и Бэксона (6), являясь очень точной аппроксимацией аналитического решения, имеет преимущества перед ее аналитическими аналогами (5) и (36), оставаясь непревзойденной в практически значимых расчетах интегральной скорости испарения.

Вклады авторов: П.В. Лебедев-Степанов – вывод основных соотношений и асимптотики, О.А. Савенко – численные расчеты и построение графиков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. // Phys. Rev. E 2000, V. 62. P. 756.
2. Popov Yu.O. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 036313.
3. Brutin D., Starov V. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 558.
4. Schnall-Levin M., Lauga E., Brenner M.P. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 4547.
5. Zang D., Tarafdar S., Tarasevich Yu. Yu., Choudhury M.D., Dutta T. // Phys. Rep. 2019. V. 804. P. 1.
6. Talbot E.L., Yow H.N., Yang L., Berson A., Biggs S.R., Bain C.D. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 3782.
7. Gambaryan-Roisman T. // Eng Math. 2012. V. 73. P. 39.
8. Hamadeh L., Imran S., Bencsik M., Sharpe G.R., Johnson M.A., Fairhurst D.J. // Sci. Rep. 2020. V. 10. P. 3313.
9. Lebedev-Stepanov P.V., Buzoverya M.E., Vlasov K.O., Potekhina Yu.P. // J. of Bioinformatics and Genomics. 2018. V. 4. P. 1.
10. Kolegov K., Barash L. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2020. V. 285. P. 102271.
11. Hoath S.D. Fundamentals of Inkjet Printing. The Science of Inkjet and Droplets. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2016.
12. Kokmaczyk M.O., Bodrova N.B., Baumgartner S. // Coll. and Surf. B: Biointerfaces. 2021. V. 208. P. 112092.
13. Lebedev-Stepanov P., Vlasov K. // Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2013. V. 432. P. 132.
14. Лебедев-Степанов П.В. Введение в самоорганизацию и самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУ МИФИ, 2015.
15. Лебедев Н.Н. Специальные функции и их приложения. М.: Физматгиз, 1963.
16. Hu H., Larson R.G.J. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 1334.
17. R. G. Picknett, R. Bexon, J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 61. P. 336.
18. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
19. Macdonald H.M. // Proc. Lond. Math. Soc. 1895. V. S.1-26(1), P. 156.
20. Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism. V. 1. Oxford: Clarendon Press, 1873.
21. Гринберг Г.А. Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
22. Lebedev-Stepanov P. // arXiv:2103.15582v3. 2021.

23. *Lebedev-Stepanov P.* // Proc. 5th Int. Conf. on Droplets. Darmstadt. 2021. P. 231.
24. *Prudnikov A.P., Brychkov Y.A., Marichev O.I.* Integrals and Series. V. 3. London: Gordon and Breach, 1986.
25. *Vlasov V.A.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2021.V. 178. P 121597.
26. *Hu H., Larson R.G.J.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 14. P.
27. *Lebedev-Stepanov P., Kobelev A., Efimov S.* // Proc. Int. Symposium "Interfacial Phenomena and Heat Transfer" (IPHT 2016). MATEC Web of Conferences. 2016. V. 84. P. 22(1–4).
28. *Бородулин Ю.В., Летушко В.Н., Низовцев М.И., Стерлягов А.Н.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 3. С. 251.
29. *Терехов В.И., Шишкин Н.Е.* // Коллоид. журн. 2021. Т. 83. № 1. С. 107.