КОНВЕКЦИЯ В МАЛОЙ ПОЛУСФЕРИЧЕСКОЙ КАПЛЕ БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ: АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ И ПРИЛОЖЕНИЯ

© 2025 г. П. В. Лебедев-Степанов*

Отделение Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва *e-mail: lebstep.p@crys.ras.ru

> Поступила в редакцию 31.03.2025 г. После доработки 10.05.2025 г. Принята к публикации 19.05.2025г.

Предложено новое аналитическое решение линеаризованных уравнений Навье– Стокса и уравнения диффузии, которое позволяет связать интенсивность потока Марангони с градиентом поверхностного натяжения в капле бинарного растворителя и исследовать связанный с этим массоперенос и самоорганизацию сольватов (наночастиц, молекул). При выводе уравнений предполагалась малость числа Рейнольдса, что отвечает малости размера капли и скорости течения жидкости. Испарение предполагалось достаточно медленным, чтобы было справедливым квазистационарное приближение. Так же была принята малость числа Пекле, что отвечает относительно небольшим скоростям конвективных потоков по отношению к скорости диффузионного переноса примеси. При этом число Марангони может иметь величину от единицы до значения порядка нескольких десятков. Модель апробирована на системах вода-этанол и октанол-пероксид водорода. Построены линии тока конвективных течений, проанализированы условия их возникновения.

Ключевые слова: капля на горизонтальной подложке, бинарный растворитель, потоки Марангони, конвекция, диффузия, испарение, уравнения Навье–Стокса, микрофлюидика, ламинарный поток

CONVECTION IN A SMALL HEMISPHERICAL DROP OF BINARY SOLVENT: ANALYTICAL SOLUTION AND APPLICATIONS © 2025 г. Р. V. Lebedev-Stepanov

A new analytical solution of the linearized Navier–Stokes equations and the diffusion equation is proposed that allows to relate the intensity of Marangoni flow to the surface tension gradient in a droplet of binary solvent and to study the associated mass transfer and selforganization of solvated solutes (nanoparticles, molecules). When deriving the equations, the smallness of the Reynolds number was assumed, which corresponds to the smallness of the drop size and the liquid flow velocity. Evaporation was assumed to be slow enough for the quasistationary approximation to be valid. The smallness of the Peclet number was also accepted, which corresponds to relatively small velocity of convective flow in relation to the velocity of diffusion transfer of the impurity. In this case, the Marangoni number can have a value in the range from 1 to several tens. The model was tested on water-ethanol and ethanol-hydrogen peroxide systems. The streamlines of convective flows were visualized, and the conditions for their occurrence were considered.

Keywords: sessile droplet, binary solvent, Marangoni flow, convection, diffusion, evaporation, Navier–Stokes equations, microfluidics, laminar flow.

ВВЕДЕНИЕ

Тепломассоперенос в каплях, содержащих микрочастицы, установленных на твердых подложках, интенсивно изучается благодаря практическим применениям, включая струйную печать [1], самосборку частиц [2], испарительную литографию [3], тонкопленочные покрытия [4], медицинскую диагностику [5, 6], и т.д. Большинство исследований сосредоточено на однокомпонентных растворителях, выявляя радиальный гидродинамический поток, возникающий при испарении капли за счет перемещения жидкости к закрепленной контактной линии [7, 8]. Однако во многих приложениях капли содержат два и более жидких компонентов с различной летучестью, что требует детального понимания механизмов переноса вещества [9, 10]. На поверхности такой капли возникает градиент поверхностного натяжения за счет неоднородности концентрации раствора, а вместе с ним – концентрационная конвективная неустойчивость (solutal Marangoni convection), которая проявляется в тороидальных потоках Марангони.

Существуют многочисленные экспериментальные исследования гидродинамических потоков в испаряющейся капле бинарного растворителя типа водаэтанол и ему подобных в широком диапазоне концентраций [11–13]. Известно, что при комнатной температуре спирт испаряется из раствора в несколько раз быстрее, чем вода. Поэтому испарение капли сопровождается понижением средней концентрации спирта. При этом, поскольку уход спирта в атмосферу происходит через поверхность, в приповерхностном слое возникает область пониженной концентрации спирта. Как правило, это понижение не является однородным по поверхности капли – возле подложки оно иное, чем на вершине капли. Если поверхностное натяжение бинарного растворителя зависит от его концентрации, то имеет место градиент поверхностного натяжения, приводящий к конвекции жидкости.

Эксперимент позволяет выделить три основных стадии эволюции гидродинамических потоков в описанных выше системах, в зависимости от концентрации спирта. В работе [14] эти стадии обозначены как: 1) хаотическая, 2) конвективная и 3) стадия радиальных потоков к периферии капли.

Первая стадия отвечает высокой концентрации спирта, когда она соизмерима с концентрацией воды. Течение является турбулентным, т.е. имеют место хаотические пульсации скорости и гидродинамического давления около некоторых средних значений.

Вторая стадия отвечает малой концентрации, когда спирт может рассматриваться как примесь. При этом имеет место квазистационарное течение Марангони в виде тороидального вихря.

Третьей стадии отвечает практически нулевая (азеотропическая) концентрация спирта, так что растворитель может считаться однокомпонентным. Течение жидкости является медленным, практически стационарным. Оно приводит к так называемому эффекту кофейного кольца, если раствор содержит твердые микро- или наночастицы. Такое течение впервые описано в работе Р. Дигана и соавторов [15]. Оно имеет место на всех рассмотренных стадиях, но на первой и второй стадиях маскируется более сильным течением Марангони.

Данная работа посвящена рассмотрению второй стадии испарения капли – когда концентрация более летучего компонента растворителя невелика и процесс можно описывать квазистационарно, т.е. можно применить линеаризованные стационарные уравнения Навье–Стокса. Получены уравнения, описывающие скорость конвективного гидродинамического течения, проведен его расчет для конкретных бинарных систем: водаэтанол и октанол-пероксид водорода.

Чтобы рассмотреть потоки Марангони в чистом виде, использована упрощенная модель, которая исключает неустойчивость Рэлея, связанную с зависимостью плотности

раствора от концентрации бинарного растворителя. Модель характеризуется следующими допущениями. Будем полагать, что вязкость η и плотность раствора ρ практически не зависят от концентрации бинарного растворителя *с* (под которой будем принимать относительную массовую концентрацию примеси, т.е. более летучего компонента, который расходуется на испарение во время второй вышеописанной стадии):

$$\rho = \rho_1 + \rho_2, \ \rho = \text{const}, \tag{1}$$

где плотности обоих компонентов растворителя определяются соотношениями

$$\rho_1 = M_1 n_1, \tag{2}$$

$$\rho_2 = M_2 n_2, \tag{3}$$

где M_1 и M_2 – молекулярные массы примеси и основного компонента бинарного растворителя соответственно, причем

$$\rho_1 = c\rho, \tag{4}$$

$$\rho_2 = (1 - c)\rho. \tag{5}$$

Отсюда объемная концентрация примеси дается формулой

$$n_1 = \frac{c\rho}{M_1}.$$
 (6)

Полагаем, что испарение летучего компонента с концентрацией *с* происходит много быстрее, чем основного компонента растворителя с концентрацией *с*–1, так что испарением нелетучего компонента можно пренебречь.

Радиус капли *R* считается малым, так что можно пренебречь искажением ее формы гравитационными силами. Практически речь может идти о каплях, радиус которых порядка 0.5 мм и меньше.

Число Рейнольдса в рассматриваемой системе имеет вид:

$$\operatorname{Re} = \frac{VR\rho}{\eta}.$$
(7)

Из Re <<1 следует ограничение на скорость течения жидкости

$$V \ll \frac{\eta}{R\rho}.$$
 (8)

Кроме того, предполагается, что связанный с испарением растворителя градиент температуры на поверхности капли не приводит к заметной на фоне исследуемого концентрационного эффекта термокапиллярной конвекции.

Таким образом, целью работы является получение аналитического решения, описывающего потоки Марангони на второй из вышеперечисленных стадий испарения капли, исследовать конфигурацию и мощность потоков в зависимости от средней концентрации примеси.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Линеаризованные стационарные уравнения Навье–Стокса для несжимаемой жидкости (уравнения Стокса) в сферической системе координат имеют вид [16]:

$$\nabla^2 V_r - \frac{2V_r}{r^2} - \frac{2}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta \sin \theta) = \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial r} p, \qquad (9)$$

$$\nabla^2 V_{\theta} - \frac{V_{\theta}}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} V_r = \eta^{-1} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} p, \qquad (10)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 V_r) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(V_{\theta}\sin\theta) = 0, \qquad (11)$$

где п – динамическая вязкость, лапласиан

$$\nabla^{2} = \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^{2} \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \tag{12}$$

компоненты скорости $V_r(r,\theta)$ и $V_{\theta}(r,\theta)$, а также давление $p(r,\theta)$ не зависят от азимутального угла ϕ (Рис. 1).

Здесь формула (11) есть явное представление уравнения непрерывности

$$(\nabla \cdot \mathbf{V}) = \mathbf{0}.\tag{13}$$

Чтобы найти граничные условия на поверхности капли, рассмотрим плотность потока примеси. Внутри жидкости поток летучего компонента складывается из диффузионной и конвективной частей

$$\mathbf{j} = c\mathbf{V} - D\nabla c,\tag{14}$$

где *D* – коэффициент диффузии молекул примеси в жидкости.

Рис. 1. Геометрия сферической системы координат (r, θ, ϕ) , описывающая каплю на

плоской подложке.

Стационарный поток удовлетворяет соотношению непрерывности, аналогичному (13):

$$(\nabla \cdot \mathbf{j}) = \nabla \cdot (c\mathbf{V}) - D\nabla^2 c = 0.$$
(15)

С учетом (1) имеем

$$\nabla \cdot (c\mathbf{V}) = (\mathbf{V}, \nabla)c + c(\nabla \cdot \mathbf{V}) = (\mathbf{V}, \nabla)c.$$
(16)

Подставляя (16) в (15), получаем закон диффузии летучего компонента в жидкости с конвекцией, имеющий общепринятую форму [17]

$$(\mathbf{V}, \nabla)c = D\nabla^2 c. \tag{17}$$

Испарение с полусферической поверхности создает плотность потока летучего компонента, определяемую формулой [18]

$$J = \frac{D_{\rm g} n_{\rm g}}{R} \tag{18}$$

где $D_{\rm g}$ и $n_{\rm g}$ – коэффициент диффузии и объемная концентрация летучей примеси в воздухе непосредственно над сферической поверхностью капли. Связь концентрации примеси в паре над каплей и внутри капли непосредственно под ее поверхностью можно установить с помощью закона Генри:

$$p = k_{\rm H} y, \tag{19}$$

где *p* – давление пара примеси над бинарным растворителем, *k*_н – постоянная Генри для данной пары веществ, *y* – молярная концентрация примеси в растворителе. Более удобно использовать объемные концентрации вещества в газовой фазе и в растворителе. При этом вместо (19) будем иметь:

$$n_{\rm g} = k_{\rm H}^* n_{\rm l},\tag{20}$$

где

$$k_{\rm H}^* = \frac{k_{\rm H}}{R_{\rm o}T}.$$
 (21)

Здесь *R*_g – универсальная газовая постоянная. Подставляя (20) в (18) и принимая во внимание (6), получаем

$$J = \frac{D_{\rm g} k_{\rm H}^* n_{\rm l}}{R} = \frac{D_{\rm g} k_{\rm H}^* \rho c}{M_{\rm l} R}.$$
 (22)

Со стороны жидкости возле интерфейса жидкость-газ этот поток в соответствии с (14) обеспечивается диффузией и конвекцией:

$$J = V_r(R,\theta)n_1 - D\frac{\partial n_1}{\partial r}.$$
(23)

Приравнивая (22) и (23), получаем

$$\frac{D_{g}k_{H}^{*}n_{1}}{R} = V_{r}(R,\theta)n_{1} - D\frac{\partial n_{1}}{\partial r}$$
(24)

или, с учетом (6)

$$\frac{D_{\rm g}k_{\rm H}^*}{R} = V_r(R,\theta) - D\frac{\partial \ln c}{\partial r}.$$
(25)

Это уравнение баланса примеси: испаряющаяся примесь подводится конвекцией и диффузией.

Кроме того, существует чисто гидродинамическое условие: нужно учесть баланс жидкости с учетом сценария поведения контактной линии при испарении капли. Потеря объема жидкости за счет испарения примеси в единицу времени с учетом (22) определяется соотношением:

$$W = 2\pi R^2 \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} J\sin\theta d\theta = \frac{2\pi R D_{\rm g} k_{\rm H}^* \rho}{M_1} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} c(R,\theta) d\cos\theta.$$
(26)

Молекулы примеси вырываются при испарении, диффузия в жидкости замещает их, а гидродинамическое течение выравнивает поверхность капли в соответствии с граничными условиями для скорости течения. Будем далее рассматривать граничные условия, отвечающие закрепленной контактной линии, которая не смещается при испарении капли. При этом происходит уплощение капли по мерее ее испарения. Испаряемый в единицу времени объем (26) перераспределяется, причем, очевидно, должно выполняться равенство

$$W = 2\pi R^2 \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} U(\theta) \sin \theta d\theta.$$
 (27)

где $U(\theta)$, некоторая гладкая функция, которая обеспечивает выполнение граничных условий для жидкости при испарении, причем скорость жидкости на поверхности определяется соотношением:

$$V_r(R,\theta) = \frac{J}{n_1} + U = \frac{D_g k_H^*}{R} + U.$$
 (28)

ВЫЧИСЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПОТОКА

Общее решение уравнений (9)–(11) для внутренней задачи для компонент скорости, давления и функции тока $\Psi(r, \theta)$ имеет вид [19]

$$V_{r} = \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1) \left\{ \frac{a_{l}}{4l+6} \left(\frac{r}{R}\right)^{l+1} + c_{l} \left(\frac{r}{R}\right)^{l-1} \right\} P_{l},$$
(29)

$$V_{\theta} = \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ a_l \frac{l+3}{4l+6} \left(\frac{r}{R} \right)^{l+1} + c_l (l+1) \left(\frac{r}{R} \right)^{l-1} \right\} P_l^1,$$
(30)

$$\Psi(r,\theta) = -R^{2}\sin\theta\sum_{l=1}^{\infty}\left\{\frac{a_{l}}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+3} + c_{l}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1}\right\}P_{l}^{1},$$
(31)

где a_l и c_l – неопределенные коэффициенты, P_l и P_l^1 – полином Лежандра и присоединенная функция Лежандра первого рода соответственно [20]. При определении функции тока используются обычные соотношения [16]

$$V_r = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} , \ V_{\theta} = -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial r}.$$
(32)

Непроницаемость подложки для жидкости описывается граничным условием

$$V_{\theta}(r, \frac{\pi}{2}) = 0. \tag{33}$$

Подставляя (30) в (33), получаем

$$P_{l}^{1}(\cos\frac{\pi}{2}) = 0. \tag{34}$$

Соотношение (34) выполняется, если [20]

$$l = 2k, \ k = 1, 2, 3, \dots$$
 (35)

Условие (35) требует приравнять нулю все нечетные коэффициенты, входящие в компоненты скорости. При этом нечетные коэффициенты должны быть равны нулю:

$$a_{2k-1} = c_{2k-1} = 0, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$
 (36)

Вернемся к соотношению (28). Можно показать (см. Приложение 1), что с учетом (30) и (36), следующее из сопоставления (26) и (27) соотношение

$$\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} V_r(R,\theta) \sin \theta d\theta = 0$$
(37)

действительно всегда выполняется. В частности, если $\frac{J}{n_1} = -U$, т.е. текущая поверхность капли локально отслеживает убыль объема за счет испарения, то

гидродинамическая скорость жидкости на поверхности равна нулю.

Сопоставляя (28) с (25), получаем

$$U = D \frac{\partial \ln c}{\partial r} \bigg|_{r=R}.$$
(38)

С учетом того, что, как следует из (29) и (35)-(36),

$$V_r(R,\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} 2k(2k+1) \left\{ \frac{a_{2k}}{8k+6} + c_{2k} \right\} P_{2k},$$
(39)

а также, принимая во внимание (28) и (38), получаем

$$D\frac{\partial \ln c}{\partial r}\Big|_{r=R} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k(2k+1) \left\{ \frac{a_{2k}}{8k+6} + c_{2k} \right\} P_{2k} - \frac{D_g k_H^*}{R}.$$
 (40)

Будем далее рассматривать частное решение, полагая, что все коэффициенты для *k*=2, 3,4,5…равны нулю. Тогда

$$\left. D \frac{\partial \ln c}{\partial r} \right|_{r=R} = 6 \left\{ \frac{a_2}{14} + c_2 \right\} P_2 - \frac{D_g k_{\rm H}^*}{R}.$$
(41)

Если при испарении капли контактная линия не смещается по подложке (пиннинг), должно выполняться условие:

$$U(\frac{\pi}{2}) = D \left. \frac{\partial \ln c}{\partial r} \right|_{\substack{r=R\\ \theta = \frac{\pi}{2}}} = 0.$$
(42)

Тогда

$$6\left\{\frac{a_2}{14} + c_2\right\} P_2(\cos\frac{\pi}{2}) = \frac{D_g k_{\rm H}^*}{R}$$
(43)

или, т.к. $P_2(\cos \frac{\pi}{2}) = -\frac{1}{2}$ [20], то

$$\frac{a_2}{14} + c_2 = -\frac{U_0}{3},\tag{44}$$

где введено обозначение

$$U_{0} = \frac{D_{g}k_{H}^{*}}{R}.$$
 (45)

Тогда

$$\left. \frac{\partial \ln c}{\partial r} \right|_{r=R} = -\frac{U_0}{D} \left(1 + 2P_2 \right), \tag{46}$$

$$V_r(R,\theta) = 6\left\{\frac{a_2}{14} + c_2\right\} P_2 = -2U_0 P_2,$$
(47)

$$V_r(R,\theta) = 6\left\{\frac{a_2}{14} + c_2\right\} P_2 = -2U_0 P_2,$$
(48)

ГРАДИЕНТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Другое граничное условие на свободной поверхности имеет вид [21-22]:

$$\sigma_{r\theta} = \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} \bigg|_R + \frac{\partial V_{\theta}}{\partial r} \bigg|_R - \frac{V_{\theta}(R,\theta)}{r} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} = 0$$
(49)

или

$$\frac{\partial V_r}{\partial \theta}\Big|_R + R \frac{\partial V_{\theta}}{\partial r}\Big|_R - V_{\theta}(R,\theta) = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta}.$$
(50)

Производя подстановку (29) и (30) с учетом (35)–(36), получаем (Приложение 2):

$$\sum_{k=1}^{\infty} \left\{ a_{2k} k \frac{2k+2}{4k+3} + c_{2k} (4k^2 - 1) \right\} P_{2k}^1 = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta}.$$
 (51)

Отсюда для k = 1 имеем

$$\left\{\frac{4}{7}a_2 + 3c_2\right\}P_2^{\rm l} = \frac{k_{\sigma}}{2\eta}\frac{\partial c}{\partial \theta}\Big|_{r=R},\tag{52}$$

где

$$k_{\sigma} = \frac{\partial \sigma}{\partial c} \tag{53}$$

есть некоторая константа в рассматриваемой модели, характеризующая компоненты растворителя. Подставляя (44) в (53), получаем

$$\left. \frac{\partial \ln c}{\partial \theta} \right|_{r=R} = -\frac{2\eta}{k_{\sigma}} \left\{ \frac{8U_0}{3} + 5c_2 \right\} P_2^{\rm l}.$$
(54)

Расписывая левую часть уравнения диффузии с конвекцией (17), получаем

$$V_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{V_{\theta}}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D\nabla^2 c$$
(55)

или

$$cV_r\left(D\frac{\partial\ln c}{\partial r}\right) + cV_{\theta}\left(\frac{D}{r}\frac{\partial\ln c}{\partial\theta}\right) = D^2\nabla^2 c.$$
(56)

Согласно (23) и (25), вектор $D\nabla \ln c$ описывает скорость диффузионного дрейфа примеси. Порядок величины этой скорости может быть соизмерим с скоростью течения жидкости. Заметим, что левая часть уравнения (56), если судить по $V_r(R,\theta)$, согласно формуле (47), имеет вблизи поверхности капли порядок U_0^2 , тогда как правая часть – порядок $D^2 R^{-2}$. Однако, как далее будет показано, вообще конвективная скорость имеет порядок $|Ma|U_0$, где |Ma| – модуль числа Марангони (см. формулу (76)).

Отношение $|Ma|U_0$ и DR^{-1} есть отношение интенсивностей конвективного и молекулярного переноса, что описывается числом Пекле:

$$\operatorname{Pe} = |\operatorname{Ma}| \frac{U_0 R}{D}.$$
(57)

С учетом формул (44) и (25), выражение (57) может быть переписано в виде

$$Pe = |Ma| \frac{D_g k_H}{D} = |Ma| \frac{D_g k_H}{DR_g T}.$$
(58)

Будем полагать, что Pe² << 1, так что можно пренебречь конвективным членом по сравнению с диффузионным в уравнении (56) и в данном приближении рассмотреть вместо (56) уравнение Лапласа, приближенно описывающего распределение концентрации

$$\nabla^2 c = 0. \tag{59}$$

Уравнение Лапласа (59) в осесимметричном случае имеет вид

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial c}{\partial\theta}\right) = 0,$$
(60)

а его решение [20]

$$c(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \left(\frac{r}{R}\right)^l P_l(\cos\theta) + \sum_{l=0}^{\infty} B_l \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} P_l(\cos\theta).$$
(61)

Для соответствия граничным условиям требуется оставить ненулевыми следующие члены из суммы (61):

$$c(r,\theta) = A_0 + A_2 \left(\frac{r}{R}\right)^2 P_2(\cos\theta) + \frac{B_0 R}{r}.$$
(62)

При этом полагаем, что

$$A_0 >> |A_2| \le A_0 >> |B_0|.$$
(63)

Заметим, что условие непроницаемости подложки, которое записывается в виде,

$$\left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_{\theta = \frac{\pi}{2}} = 0, \tag{64}$$

с учетом свойств полиномов Лежандра, очевидно, выполняется.

На свободной поверхности капли имеем

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} = 2A_2 P_2 \left(\cos \theta \right) + B_0 \tag{65}$$

или, с учетом (63),

$$\left. \frac{\partial \ln c}{\partial r} \right|_{r=R} \approx \frac{2A_2 P_2 (\cos \theta) - B_0}{A_0 R}.$$
(66)

Подставляя в (65) ранее полученное условие (46), получаем

$$-\frac{U_0}{D}(1+2P_2) = \frac{2A_2P_2 - B_0}{A_0R}.$$
(67)

Приравнивая свободные члены, будем иметь

$$B_0 = \frac{U_0 A_0 R}{D}.$$
 (68)

Приравнивая члены при полиноме Лежандра, имеем

$$A_2 = -\frac{U_0 A_0 R}{D} = -\frac{\text{Pe}A_0}{|\text{Ma}|}.$$
 (69)

Отсюда следует, что для выполнения условия (63) должно выполняться соотношение

$$\frac{\mathrm{Pe}}{|\mathrm{Ma}|} << 1.$$
(70)

Как ранее было показано, справедливость приближения, в котором концентрация примеси описывается уравнением (59), обеспечивается выполнением условия Pe²<<1. В дальнейших оценках примем, что при этом для первой степени числа Pe достаточно потребовать более слабое ограничение: Pe<1. Тогда для выполнения условия (70) нужно потребовать

$$|Ma|>1.$$
 (71)

Выполнение условий (63) означает, что коэффициент *A*₀ характеризует среднюю концентрацию спирта в капле:

$$c_0 \approx A_0. \tag{72}$$

Далее, дифференцируя (62) по в, находим

$$\left. \frac{\partial c}{\partial \theta} \right|_{r=R} = A_2 P_2^1 \left(\cos \theta \right). \tag{73}$$

или, с учетом (69) и (72), получаем

$$\frac{\partial \ln c}{\partial \theta}\Big|_{r=R} \approx \frac{1}{c_0} \frac{\partial c}{\partial \theta}\Big|_{r=R} = -\frac{U_0 R}{D} P_2^1.$$
(74)

Подставляя (74) в (54), будем иметь

$$c_{2} = \frac{U_{0}}{5} \left(\frac{k_{\sigma}R}{2\eta D} - \frac{8}{3} \right) = \frac{U_{0}}{5} \left(\frac{\mathrm{Ma}}{2} - \frac{8}{3} \right), \tag{75}$$

где алгебраическое число Марангони определено формулой

$$Ma = \frac{k_{\sigma}c_{0}R}{\eta D} = \frac{\partial\sigma}{\partial c}\frac{c_{0}R}{\eta D}.$$
(76)

Заметим, что определение алгебраического числа Марангони по формуле (76), если брать по модулю, совпадает с обычным определением этого числа [14], однако может отличаться от него знаком в случае, если $k_{\sigma} < 0$.

Подставляя (75) в (44), получаем

ВИД

$$a_{2} = \frac{14}{5} \left(1 - \frac{k_{\sigma}R}{2\eta D} \right) U_{0} = \frac{14}{5} \left(1 - \frac{Ma}{2} \right) U_{0}.$$
(77)

Тогда компоненты скорости жидкости (29)–(30) с учетом (35)–(36) при k = 1 имеют

$$V_r(R,\theta) = 6\left\{\frac{a_2}{14}\left(\frac{r}{R}\right)^3 + c_2\frac{r}{R}\right\}P_2 = \frac{6}{5}\left\{\left(1 - \frac{Ma}{2}\right)\left(\frac{r}{R}\right)^3 + \left(\frac{Ma}{2} - \frac{8}{3}\right)\frac{r}{R}\right\}U_0P_2, \quad (78)$$

$$V_{\theta}(R,\theta) = \left\{\frac{5}{14}a_2\left(\frac{r}{R}\right)^3 + 3c_2\frac{r}{R}\right\}P_2^1 = \left\{\left(1 - \frac{\mathrm{Ma}}{2}\right)\left(\frac{r}{R}\right)^3 + \left(\frac{3\mathrm{Ma}}{10} - \frac{8}{5}\right)\frac{r}{R}\right\}U_0P_2^1,$$
(79)

а соответствующая функция тока (31) определяется выражением

$$\Psi(r,\theta) = -\frac{U_0 R^2 \sin \theta}{5} \left\{ \left(1 - \frac{\mathrm{Ma}}{2}\right) \left(\frac{r}{R}\right)^5 + \left(\frac{\mathrm{Ma}}{2} - \frac{8}{3}\right) \left(\frac{r}{R}\right)^3 \right\} P_2^{\mathrm{l}}.$$
 (80)

Полиномы в формулах (78)–(80) имеют вид [20]:

$$P_2 = \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1), P_2^1 = -3\cos \theta \sin \theta.$$
(81)

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОТОКОВ

Уравнения (78)–(79) показывают, что масштаб скорости конвекции определяется произведением $|Ma|U_0$. Действительно, если градиента концентрации на поверхности нет, то Ma = 0, так что конвекция Марангони отсутствует. Это имеет место, если поверхностное натяжение примеси и основной жидкости очень близки. Скорость U_0 определяет масштаб потоков Дигана, ответственных за так называемый эффект кофейного кольца [15].

Как ранее было найдено, справедливость рассматриваемого приближения обеспечивается условиями Pe<1 и |Ma|>1. Объединяя это с (58), получаем

$$|<|Ma| < \frac{DR_g T}{D_g k_H}.$$
(82)

Подставляя (76) и выражая c_0 , будем иметь

$$c_{\min} < c_0 < c_{\max}, \tag{83}$$

где

$$c_{\min} = \frac{\eta D}{R} \left| \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right|^{-1}, \tag{84}$$

$$c_{\max} = \frac{D^2 \eta R_g T}{D_g k_H R} \left| \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right|^{-1} = c_{\min} \frac{D R_g T}{D_g k_H}.$$
(85)

Условие (83) выполнимо, если $c_{\max} > c_{\min}$ или

$$\frac{DR_{\rm g}T}{D_{\rm g}k_{\rm H}} > 1.$$
(86)

Уменьшение радиуса капли, как следует из (84) и (85), приводит к пропорциональному увеличению диапазона допустимых концентраций c_{\min} и c_{\max} , но, как следует из (82), диапазон чисел Марангони при этом не меняется.

Согласно уравнениям (78)–(79), а также формулам (45) и (76), скорость конвективного потока имеет порядок

$$V = |\mathbf{M}\mathbf{a}|U_0 = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right| \frac{D_g k_H c_0}{D\eta R_g T},\tag{87}$$

т.е. не зависит от радиуса капли и определяется свойствами бинарного растворителя и концентрацией. Число Рейнольдса, определяемое формулой (7) при этом имеет вид

$$\operatorname{Re} = \frac{|\operatorname{Ma}|U_{0}R\rho}{\eta} = \left|\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right|\frac{D_{g}R\rho k_{H}c_{0}}{D\eta^{2}R_{g}T}.$$
(88)

Рассмотрим конкретные примеры. Предположим, что примесью является этанол, а основным растворителем является вода. Параметры данных веществ и их смеси представлены в Табл. 1. Вычисление для капли радиусом 0.5 мм дает диапазонконцентраций от $c_{\min} = 5.6 \cdot 10^{-8}$ до $c_{\min} = 1.8 \cdot 10^{-7}$, что отвечает небольшим отрицательным числам Марангони в диапазоне от Ma= –1.1 до Ma = –3.3. Характерная скорость конвекции (87) при этом имеет порядок 20 мкм/с, так что Re<<1 заведомо выполняется.

В случае, если рассматривается система с неводным основным растворителем, то под константой Генри понимается ее очевидный аналог, т.е. должен быть сделан пересчет на этот неводный растворитель.

Рассмотрим далее бинарную систему 1-октанол-пероксид водорода (Табл. 1). Здесь октанол является основным растворителем, а более летучий пероксид – малой примесью. Для расчета отношения концентраций этанола в воздухе и в жидком октаноле воспользуемся LogPow пероксида водорода (десятичному логарифму равновесного отношения концентраций этанола в воде и октаноле) и его константой Генри [23]. При этом для расчета отношения концентраций пероксида между воздухом и октанолом нужно

константу Генри пероксида разделить на 10^{LogPow} ≈ 0,044 и подставить эту величину в соответствующие формулы.

Вычисление для капли радиусом 0.5 мм дает диапазон концентраций от $c_{\min} = 3 \cdot 10^{-7}$ до $c_{\min} = 5 \cdot 10^{-6}$, что отвечает положительным числам Марангони в диапазоне от Ma= 1 до Ma = 17. Характерная скорость конвекции (87) при этом имеет порядок 2 мкм/с.

На Рис. 2 и Рис. 3 представлена визуализация линий тока с помощью программы Python 3.13 для рассмотренных примеров вода-этанол и октанол-пероксид водорода соответственно.

Рис. 2. Визуализация линий тока при отрицательных числах Марангони Ма = -1.1 (слева) и Ма = -3.3 (справа).

Свойство (<i>T</i> =25 °С)	Значение	Литература
Давление насыщенного пара воды, КПа	3.17	[14], [24]
Давление насыщенного пара этанола, КПа	7.87	[14], [24]
Давление насыщенного пара октанола, КПа	0.02	[25]
Давление насыщенного пара пероксида водорода, КПа	0.25	[26]
Плотность воды, кг/м ³	997.1	[14], [24]
Плотность этанола, кг/м ³	785.8	[14], [24]
Плотность октанола, кг/м ³	827	[25]
Поверхностное натяжение воды, мН/м	72.1	[24], [25]
Поверхностное натяжение этанола, мН/м	22.1	[24], [25]
Поверхностное натяжение октанола, мН/м	27.5	[25]

Таблица 1. Свойства воды, этанола, 1-октанола, пероксида водорода и смесей

Поверхностное натяжение пероксида, мН/м	80	[27]
LogPow пероксида водорода	-1.36	[28]
Константа Генри примеси этанола в воде, $k_{\rm H}$, Па/(моль/м ³)	0.743	[29]
Константа Генри примеси пероксида в воде, $k_{\rm H}$, Па/(моль/м ³)	7.04 10 ⁻⁴	[30]
Коэффициент диффузии молекулы этанола в воде, <i>D</i> , м ² /с	10 ⁻⁸	[31],
		оценка
Коэффициент диффузии молекулы этанола в воздухе, $D_{ m g}{ m m}^2/{ m c}$	10 ⁻⁵	[31],
	10	оценка
Коэффициент диффузии молекулы пероксида в октаноле, D	10 ⁻⁹	[31],
м ² /с		оценка
Коэффициент диффузии молекулы пероксида в воздухе, $D_{\rm g}$	10 ⁻⁵	[31],
m ² /c		оценка
Вода-этанол $k_{\sigma} = \frac{\partial \sigma}{\partial c}$, Н/м	-0.36	[32]
Октанол-пероксид водорода $k_{\sigma} = \frac{\partial \sigma}{\partial c}$, Н/м	0.05	[25]
Динамическая вязкость воды, η, Па с	0.001	[24]
Динамическая вязкость этанола, η, Па с	0.0011	[25]
Динамическая вязкость октанола, η, Па с	0.0075	[25]
Динамическая вязкость пероксида водорода, η, Па с	0.0018	[33]

Рис. 3. Визуализация линий тока при положительных числах Марангони Ма = 1 (слева) и

Ма =17 (справа).

На Рис. 4 изображены некоторые характерные конфигурации потоков, различающиеся величиной и знаком числа Марангони, введенного согласно формуле (76).

Рис.4. Характерные структуры линий тока для ряда чисел Марангони.

ОБСУЖДЕНИЕ

Знак числа Марангони, заданного формулой (76), определяется знаком производной $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$. Сравнение структур потоков, изображенных на Рис. 4, отличающихся только знаком числа Ма, показывает, что они различаются не только направлением скорости, но и общей конфигурацией линий тока. Это связано с тем, что скорость течения является суммой скоростей двух потоков: Дигана и Марангони. Первый из них, перемещающий жидкость к периферии капли, не зависит от поверхностного натяжения, а направление второго определяется знаком производной $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$. Поэтому компоненты скорости суммарного течения не симметричны относительно смены знака числа Марангони.

Мы видим, что структуры течений при изменении числа Марангони от нуля (Ma = 0) в положительную или отрицательную стороны в конце концов дают почти одну и ту же картину линий, различающуюся только направлением течения (см. на Рис. 4 изображения для Ma = 50 и при Ma = -50). Однако при стремлении Ma от 0 к 50 и от 0 к -50 течения проходят различные промежуточные формы: так, структуры течения для Ma = 10 и для Ma = -10 существенно различаются. При росте числа Ma от нуля в область положительных значений вихревой поток вначале формируется на дне капли и постепенно заполняет весь ее объем. При изменении числа Ma от нуля в область отрицательных значений тороидальная структура вихря, напротив, начинает формироваться вблизи поверхности капли. Рассмотрим соответствие полученных результатов ранее опубликованным экспериментальным и теоретическим исследованиям. Структуры течений, подобные изображенным на Рис. 4, в зависимости от величины числа Марангони приведены, например, в обзоре [34], Рис. 36.

Экспериментально установленное направление потоков Марангони в капле бинарного растворителя вода-спирт в приповерхностной области капли соответствует перемещению жидкости от вершины к периферии и далее - возвратному движению от периферии к центру капли вблизи подложки, с последующим вертикальным подъемом к вершине [14, 35–37]. Такое направление в терминах проведенного здесь исследования отвечает отрицательным числам Марангони, определенным согласно формуле (76), т.е. отрицательному значению производной натяжения по концентрации примесной жидкости $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$. Для системы вода-этанол, где примесью является этанол, рост содержания этанола понижает натяжение, так что знак производной отрицателен и числа Марангони, соответственно, тоже. Этому отвечает направление потоков на Рис. 3 и структуры, приведенные на Рис. 4, которые соответствуют отрицательным числам Марангони. Мы видим, что рассчитанное направление потоков именно такое, как в экспериментах.

Если знак производной $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ положительный, то положительно и число Марангони

(76). При этом направление потоков Марангони противоположно вышеописанному случаю. Такое направление должно иметь место, если натяжение, отвечающее компоненту, выполняющему роль малой примеси, превышает натяжение основной жидкости. К такому роду систем относится рассмотренный здесь бинарный растворитель октанол-пероксид водорода, где октанол является основным растворителем, а более летучий пероксид – малой примесью. К тому же типу растворителей относится, например, система метоксипропанол-вода, рассмотренная в работе [36], где показано, что направление потока Марангони здесь

противоположно тому, что имеет место в системе этанол-вода. Это направление отвечает построениям с положительными числами Марангони, изображенным на Рис. 4, как и должно быть.

Для больших чисел Марангони, при которых, согласно формуле (57), может нарушаться условие Pe < 1, направление потока Марангони не изменяется, но нарушается справедливость пренебрежения конвекцией в уравнении диффузии с конвекцией (56). При этом, поскольку конвективное выравнивание градиента концентрации примеси на поверхности становится недооцененным, то, напротив, переоцененным становится величина градиента. Следовательно величина скорости течения Марангони будет тоже переоценена. Итак, при нарушении условия Pe < 1 рассматриваемая модель завышает скорость течения.

Рассматривая аналитические и численные подходы к расчету конвективных потоков в каплях, можно выделить много интересных исследований. Современные численные методы и вычислительные ресурсы позволяют рассчитывать бинарные системы в широком диапазоне параметров. Так, в работе [9] проведено детализированное численное исследование течения Марангони в капле бинарного растворителя глицерин-вода в широком диапазоне контактных углов.

Однако, преимущество аналитических моделей, которые не опираются на коммерческие специализированные пакеты программ, являющиеся до некоторой степени «черными ящиками» для своих пользователей, поскольку детальные алгоритмы их работы могут не разглашаться разработчиками, состоит в возможности гибкого контроля параметров, универсальных оценок и контролируемого улучшения качества приближения. Кроме того, такие модели, исходящие из первых принципов, имеют фундаментальное значение, способствуя поиску новых решений основных уравнений математической физики.

Заметим, что существует ряд частных случаев, когда аналитические исследования могут быть проведены с помощью относительно простых математических построений. Прежде всего это случай плоской капли (малые контактные углы), что позволяет воспользоваться так называемым приближением смазки (lubrication approximation). Анализ этого приближения применимо к исследованиям потоков Марангони в испаряющихся каплях дан в работе [7]. Другим замечательным случаем применения аналитических методов является возможность использования уравнений Навье–Стокса и диффузии в сферической системе координат. Рассмотренный объект – полусферическая капля бинарного растворителя – является здесь примером.

Хотя целенаправленное аналитическое исследование полусферических испаряющихся капель не раз проводилось (например, в работе [8] рассчитывается потенциальное радиальное течение, обусловленное испарением), рассмотрение концентрационной конвекции Марангони в бинарной системе в данной работе изложено впервые.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены гидродинамические течения в испаряющейся полусферической капле бинарного растворителя с малым содержанием более летучего компонента на конвективной стадии испарения [14]. Капля установлена на плоскую твердую горизонтальную подложку. Чтобы каплю можно было рассматривать как шаровой сегмент, в частности, полусферу, должно выполняться условие малости числа Бонда, т.е. Во = $h\rho a^{-2} <<1$, где $a = (2\sigma)^{\frac{1}{2}}(\rho g)^{-\frac{1}{2}}$ капиллярная постоянная. Капиллярная постоянная для воды составляет около 3.8 мм. Если диаметр капли не превышает 1 мм, то данное условие приблизительно выполняется [38– 39].

Впервые разработана модель, позволяющая аналитически рассчитывать конвективные гидродинамические потоки, обусловленные градиентом поверхностного натяжения на поверхности такой испаряющейся полусферической капли. Предполагается, что компоненты бинарного растворителя существенно отличаются по скорости испарения.

Модель позволяет связать скорость конвективного потока с параметрами бинарного растворителя, один из компонентов которого более летучий и имеет небольшую концентрацию. Модель апробирована на системах вода-этанол и октанол-пероксид водорода. Построены линии тока конвективных течений, проанализированы их характерные структуры и условия возникновения.

При выводе уравнений предполагалась малость числа Рейнольдса, что отвечает малости размера капли и скорости течения жидкости. Это позволило использовать линеаризованные уравнения Навье–Стокса. Испарение предполагалось достаточно медленным, чтобы было справедливым квазистационарное приближение. Так же была принята малость числа Пекле, что отвечает относительно небольшим скоростям конвективных потоков по отношению к скорости диффузионного переноса примеси. При этом число Марангони может иметь величину от единицы до значения порядка нескольких десятков.

Принятая область ограничений отвечает небольшим числам Марангони, однако модель может быть использована и за пределами этого ограничения для полуколичественных оценок. В этом случае будет недооценен вклад конвекции, которая приводит к дополнительному выравниванию градиента концентрации. Это, в свою очередь приводит к завышению скорости конвекции. Но общая структура потоков в целом будет описана верно и в этом случае.

Полученные результаты могут быть использованы для оценок скорости и структуры конвективного течения для управления процессом самосборки и кристаллизации

растворенного вещества в испаряющейся микрокапле путем выбора оптимального состава бинарного растворителя.

Дальнейшее развитие модели предполагает рассмотрение случая больших чисел Пекле и Марангони, учет нестационарности потоков, а также рассмотрение капли с произвольным контактным углом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения Государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

1. Hoath S.D. Fundamentals of Inkjet Printing. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, Germany, 2016.

2. *Lebedev-Stepanov P., Vlasov K.* Simulation of self-assembly in an evaporating droplet of colloidal solution by dissipative particle dynamics // Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2013. V. 432. P. 132–138.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.012

3. *Kolegov K., Barash L.* Applying droplets and films in evaporative lithography // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 285. P. 102271.

https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102271

4. Layani M., Gruchko M., Milo O., Balberg I., Azulay D., Magdassi S. Transparent conductive coatings by printing coffee ring arrays obtained at room temperature // ACS Nano. 2009. V. 3. № 11. P. 3537–3542.

https://doi.org/10.1021/nn901239z

 Kokornaczyk M.O., Bodrova N.B. Baumgartner S. Diagnostic tests based on pattern formation in drying body fluids – A mapping review // Colloids Surf. B Biointerfaces. 2021.
 V. 208. P. 112092.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112092

6. Lebedev-Stepanov P.V., Buzoverya M.E., Vlasov K.O., Potekhina, Yu. P. Morphological analysis of images of dried droplets of saliva for determination the degree of endogenous intoxication // J. Bioinform. Genom. 2018. V. 4. № 9. P. 1.

https://doi.org/10.18454/jbg.2018.4.9.2

7. *Barash L. Yu.* Marangoni convection in an evaporating droplet: Analytical and numerical descriptions // Int. J. Heat Mass Transf. 2016. V. 102. P. 445–454.

https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.042

8. *Tarasevich Yu*. Simple analytical model of capillary flow in an evaporating sessile drop // Phys. Rev. E 2005. V. 71. P. 027301

https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.027301

9. Diddens C., Li Y., Lohse D. Competing Marangoni and Rayleigh convection in evaporating binary droplets // J. Fluid Mech. 2021. V. 914. P. A23.

https://doi.org/10.1017/jfm.2020.734

10. *Gurrala P., Balusamy S., Banerjee S., Sahu K C.* A Review on the evaporation dynamics of sessile drops of binary mixtures: Challenges and opportunities // Fluid Dynamics & Materials Processing. 2021. V. 17. № 2. P. 253–284.

https://doi.org/10.32604/fdmp.2021.014126

11. Sefiane K., Tadrist L., Douglas M. Experimental study of evaporating Water-Ethanol mixture sessile drop: influence of concentration // Int. J. Heat Mass Transfer. 2003. V. 46. № 23.
P. 4527–4534.

https://doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00267-9

12. Cheng A.K., Soolaman D.M., Yu H.-Z. Evaporation of microdroplets of ethanol-water mixtures on gold surfaces modified with self-assembled monolayers // J. Phys. Chem. B. 2006.
V. 110. № 23. P. 11267–11271.

https://doi.org/10.1021/jp0572885

13. *Christy J. R. E., Hamamoto Y., Sefiane K.* Flow transition within an evaporating binary mixture sessile drop // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 205701.

https://doi.org/10.1103/physrevlett.106.205701

14. Edwards A.M.J., Atkinson P.S., Cheung C.S., Liang H., Fairhurst D.J., Ouali F.F.Density-driven flows in evaporating binary liquid droplets // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121.P. 184501.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.184501

15. *Deegan R.D.* Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops // Nature. 1997 V. 389. P. 827–829.

https://doi.org/10.1038/39827

16. *Batchelor G.K.* An introduction to fluid dynamics. Cambridge University Press. Cambridge. 2000.

17. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. Изд. 3-е, испр. и доп. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2016.

18. *Лебедев-Степанов П.В.* Введение в самоорганизацию и самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУ МИФИ, 2015.

19. P. Lebedev-Stepanov, Appendix in: ArXiv:2411.15853 [physics.flu-dyn].

20. Arfken G.B., Weber H.-J., Harris F.E. Mathematical methods for physicists: a comprehensive guide. Elsevier, 2012.

21. *Barash L*. Influence of gravitational forces and fluid flows on the shape of surfaces of a viscous fluid of capillary size // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. P. 025302.

22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.

23. *Meylan W.M., Howard P.H.* Estimating octanol–air partition coefficients with octanol– water partition coefficients and Henry's law constants // Chemosphere 2005. V. 61. № 5. P. 640– 644.

24. *Lide D.R.*, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition. CRC Press, Boca Raton, FL, 2004.

25. *Smallwood I*. Handbook of organic solvent properties. Arnold Halsted Press. London.1996.

26. *Daubert, T.E., R.P. Danner*. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals data compilation. Washington, D.C.: Taylor and Francis, 1989.

27. *Larranaga M.D., Lewis R.J. Sr., Lewis R.A.* Hawley's Condensed Chemical Dictionary 16th Edition. 2016. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken.

28. ILO-WHO International Chemical Safety Cards (ICSCs)

https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p version=2&p card id=0164

29. Yaws C.L., Hopper J.R., Sheth S.D., Han M., Pike R.W. Solubility and Henry's law constant for alcohols in water // Waste Management. 1997. V. 17 № 8. P. 541–547.

30. Betterton E.A.; Gaseous Pollutants. 1992. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc.

31. Григорьев И.С. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат 1991.

32. Vazquez G., Alvarez E., Navaza J.M. Surface tension of alcohol+water from 20 to 50°C

// J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 3. P. 611–614.

https://doi.org/10.1021/je00019a016

33. Goor G et al., Hydrogen Peroxide. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.7th ed. 2017. New York, NY: John Wiley & Sons.

34. Zang D., Tarafdar S., Tarasevich Yu. Yu., Choudhury M.D., Dutta T. Evaporation of a droplet: from physics to applications // Physics Reports. 2019. V. 804. P. 1–56.

https://doi.org/10.1016/J.PHYSREP.2019.01.008

35. *Christy J.R.E., Sefiane K., Munro E.* A study of the velocity field during evaporation of sessile water and water/ethanol drops // Journal of Bionic Engineering. 2010. V. 7. P. 321–328.

https://doi.org/10.1016/S1672-6529(10)60263-6

36. *Talbot E., Berson A., Yang L., Bain C.* Internal flows and particle transport inside picoliter droplets of binary solvent mixtures. NIP & Digital Fabrication Conference. 2013.

37. *Gurrala P., Balusamy S., Banerjee S., Sahu K. C.* A Review on the evaporation dynamics of sessile drops of binary mixtures: challenges and opportunities // Fluid Dynamics & Materials Processing. 2021. V. 17. № 2. P. 253–284.

https://doi.org/10.32604/fdmp.2021.014126

38. Lebedev-Stepanov P., Savenko O. Evaporation of small sessile drop deposited on a horizontal solid surface: New exact solutions and approximations // Colloids Interfaces 2024. V.
8. № 1. P. 2.

https://doi.org/10.3390/colloids8010002

39. Савенко О.А., Лебедев-Степанов П.В. Квазистационарное испарение малой капли жидкости на плоской подложке: Аналитическое решение в биполярных координатах // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84 № 3. С. 328. <u>https://doi.org/10.31857/S0023291222030119</u> [*Savenko, O.A., Lebedev-Stepanov, P.V.* Quasi-stationary evaporation of a small liquid droplet on a flat substrate: Analytical solution in bipolar coordinates // Colloid J. 2022. V. 84. № 3. Р. 312– 320.

https://doi.org/10.1134/S1061933X22030115]

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Геометрия сферической системы координат (*r*, θ, φ), описывающая каплю на плоской подложке.

Рис. 2. Визуализация линий тока при отрицательных числах Марангони Ма = -1.1 (слева) и Ма = -3.3 (справа).

Рис. 3. Визуализация линий тока при положительных числах Марангони Ma = 1 (слева) и Ma =17 (справа).

Рис. 4. Характерные структуры линий тока для ряда чисел Марангони.



Рисунок 1.



Рисунок 2.



Рисунок 3.



Рисунок 4.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Воспользуемся дифференциальным уравнением для полиномов Лежандра [20]:

$$\frac{d}{dt}\left[(1-t^2)\frac{d}{dt}P_{2k}(t)\right] = -2k(2k+1)P_{2k}(t). \tag{\Pi1.1}$$

Тогда

$$P_{2k}(t) = -\frac{1}{2k(2k+1)} \frac{d}{dt} \left[(1-t^2) \frac{d}{dt} P_{2k}(t) \right]. \tag{II1.2}$$

Отсюда

$$\int_{0}^{1} P_{2k}(t)dt = -\frac{1}{2k(2k+1)} \left[(1-t^{2})\frac{d}{dt}P_{2k}(t) \right]_{0}^{1} = \frac{1}{2k(2k+1)} \left[(1-t^{2})\frac{d}{dt}P_{2k}(t) \right]_{t=0}.$$
(II1.3)

Для дальнейшего преобразования воспользуемся рекуррентной формулой [20]:

$$(1-t^2)\frac{d}{dt}P_{2k}(t) = 2kP_{2k-1}(x) - 2ktP_{2k}(t). \tag{\Pi1.4}$$

Отсюда:

$$\left[(1-t^2)\frac{d}{dt}P_{2k}(t)\right]_{t=0} = 2kP_{2k-1}(0), \qquad (\Pi 1.5)$$

$$\int_{0}^{1} P_{2k}(t)dt = \frac{1}{2k+1} P_{2k-1}(0), \qquad (\Pi 1.6)$$

но

$$P_{2k-1}(0) = 0, \ k = 1, 2, 3, \dots \tag{\Pi1.7}$$

Поэтому при четных полиномах всегда выполняется соотношение

$$\int_{0}^{\frac{\pi}{2}} V_r(\theta, R) \sin \theta d\theta = 0.$$
 (II1.8)

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Рассмотрим производную радиальной компоненты скорости по полярному углу

$$\frac{\partial V_r}{\partial \theta} = \sum_{k=1}^{\infty} 2k(2k+1) \left\{ \frac{a_{2k}}{8k+6} \left(\frac{r}{R}\right)^{2k+1} + c_{2k} \left(\frac{r}{R}\right)^{2k-1} \right\} \frac{\partial P_{2k}}{\partial \theta}, \quad (\Pi 2.1)$$

где

$$\frac{\partial P_{2k}(\cos\theta)}{\partial\theta} = -\sin\theta \frac{\partial P_{2k}(\cos\theta)}{\partial\cos\theta}.$$
 (II2.2)

По определению присоединенной функции Лежандра [20]:

$$P_l^m(x) = (-1)^m (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \tag{II2.3}$$

отсюда

$$P_l^1(x) = -(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dx} P_l(x), \qquad (\Pi 2.4)$$

или

$$\frac{d}{dx}P_{l}(x) = -\frac{P_{l}^{1}(x)}{(1-x^{2})^{\frac{1}{2}}}.$$
(II2.5)

Тогда

$$\frac{\partial P_{2k}(\cos\theta)}{\partial\theta} = P_{2k}^{1}(\cos\theta). \tag{\Pi2.6}$$

Подставляя (П2.6) в (П2.1), получаем

$$\frac{\partial V_r}{\partial \theta}\Big|_R = \sum_{k=1}^{\infty} 2k(2k+1) \left\{ \frac{a_{2k}}{8k+6} + c_{2k} \right\} P_{2k}^1.$$
(II2.7)

Далее находим

$$\frac{\partial V_{\theta}}{\partial r} = \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ a_{2k} (2k+1) \frac{2k+3}{8k+6} \left(\frac{r}{R}\right)^{2k} + c_{2k} (2k-1)(2k+1) \left(\frac{r}{R}\right)^{2k-2} \right\} P_{2k}^{1}, \quad (\Pi 2.8)$$

следовательно

$$\frac{\partial V_{\theta}}{\partial r}\Big|_{R} = \frac{1}{R} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ a_{2k} (2k+1) \frac{2k+3}{8k+6} + c_{2k} (2k-1)(2k+1) \right\} P_{2k}^{1}. \tag{II2.9}$$

Кроме того,

$$V_{\theta}(R,\theta) = \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ a_{2k} \frac{2k+3}{8k+6} + c_{2k}(2k+1) \right\} P_{2k}^{1}. \tag{\Pi2.10}$$

Суммируя коэффициенты (П2.7), (П2.9) и (П2.10) в соответствии с левой частью формулы (50), имеем

$$2k(2k+1)\left\{\frac{a_{2k}}{8k+6}+c_{2k}\right\}+a_{2k}(2k+1)\frac{2k+3}{8k+6}+c_{2k}(2k-1)(2k+1)-a_{2k}\frac{2k+3}{8k+6}-c_{2k}(2k+1)=$$
$$=a_{2k}k\frac{4k+4}{4k+3}+2c_{2k}(4k^2-1).$$

(П2.11)

Отсюда получаем искомое

$$\sum_{k=1}^{\infty} \left\{ a_{2k}k \frac{2k+2}{4k+3} + c_{2k}(4k^2 - 1) \right\} P_{2k}^1 = \frac{1}{2\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial \theta}.$$
 (II2.12)