DOI: 10.31857/S0023291226050043
УДК 544.72; 532.69; 532.517

Оригинальная статья / Original Article

Тепловая конвекция Марангони в полусферической испаряющейся капле жидкости: аналитическое решение

П.В. Лебедев-Степанов

Отделение Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Российская Федерация
E-mail: petrls@mail.ru

Аннотация. Исследованы квазистационарные гидродинамические потоки в малой медленно испаряющейся капле полусферической формы, установленной на плоскую горизонтальную подложку при наличии пиннинга контактной линии. Получены и визуализированы аналитические решения уравнений Стокса для капиллярного потока, которому отвечает так называемый «эффект кофейного кольца», а также для течения Марангони, возбуждаемого градиентом поверхностного натяжения, связанного охлаждением поверхности капли при ее испарении. Модель потоков отвечает малым числам Рейнольдса и Пекле. Проанализированы граничные условия, связанные с наличием или отсутствием скольжения жидкости возле подложки, которые способствуют или препятствуют возникновению течения Марангони. Предложена гипотеза, что критическое число Марангони отвечает параметрам системы, при которых происходит срыв потока жидкости около подложки и переход его в режим скольжения, когда скорость жидкости в непосредственной близости к подложке отлична от нуля. Полученный результат может использоваться для исследования структуры и оценки мощности течения в испаряющейся микрокапле.

Ключевые слова: капля на горизонтальной подложке, потоки Марангони, конвекция, скольжение, испарение, уравнения Стокса, микрофлюидика

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

Конфликт интересов. Автор данной статьи заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Вклад автора в публикацию. Концепция исследования – ЛПВ; анализ данных литературы и экспериментальных данных – ЛПВ; написание (подготовка оригинального текста, редактирование) – ЛПВ.

Ссылка для цитирования: Лебедев-Степанов П.В. Тепловая конвекция Марангони в полусферической испаряющейся капле жидкости: аналитическое решение. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 5. С. 625–640. https://doi.org/10.31857/S0023291226050043

Thermal Marangoni Convection in a Hemispherical Evaporating Liquid Drop: Analytical Solution

P.V. Lebedev-Stepanov

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation
E-mail: petrls@mail.ru

Abstract. Quasi-steady hydrodynamic flows in a small, slowly evaporating hemispherical droplet deposited on a flat horizontal substrate with a pinned contact line are studied. Analytical solutions to the Stokes equations are obtained and visualized for capillary flow, which corresponds to the so-called "coffee ring effect", as well as for the Marangoni flow, excited by a surface tension gradient associated with the cooling

© Лебедев-Степанов П.В., 2026 / © Lebedev-Stepanov P.V., 2026

of the droplet surface during evaporation. The flow model corresponds to low Reynolds and Peclet numbers. The boundary conditions associated with the presence or absence of liquid slip at the substrate, which facilitate or impede the Marangoni flow, are analyzed. A hypothesis is proposed that the critical Marangoni number corresponds to the system parameters at which the liquid flow near the substrate breaks down and transitions to slip mode, when the liquid velocity in the immediate vicinity of the substrate is nonzero. That result can be used to study the structure and estimate the flow rate in an evaporating microdroplet.

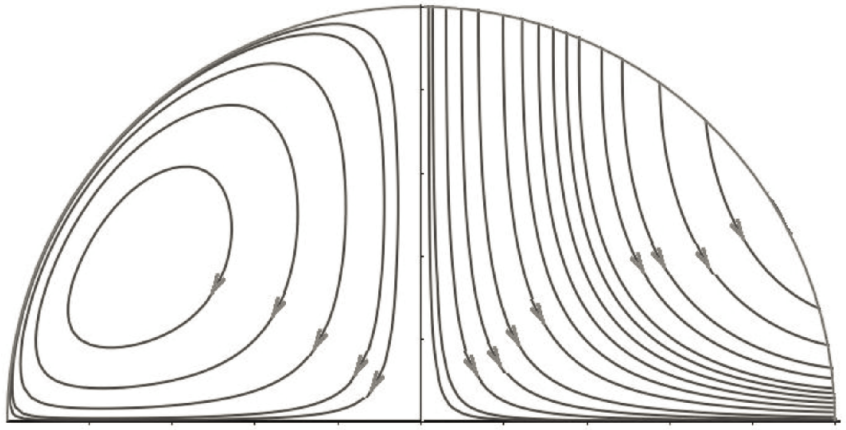
Keywords: droplet on horizontal substrate, Marangoni flows, convection, sliding, evaporation, Stokes equations, microfluidics

Funding. The work was carried out within the framework of the State Assignment of the National Research Center "Kurchatov Institute".

Conflict of interest. The author of this article declares that he has no conflict of interest.

Author's contributions. Conceptualization – LPV; literature and experimental data analysis – LPV; writing (original text preparation and editing) – LPV.

For Citation: Lebedev-Stepanov P.V. Thermal Marangoni Convection in a Hemispherical Evaporating Liquid Drop: Analytical Solution. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(5):625–640. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226050043



ВВЕДЕНИЕ

Исследованию условий возникновения конвекции в капле, установленной на подложке, посвящено много работ [1–8]. Важность этой темы связана с приложениями в струйной печати, литографии, технологиях самосборки [9–10], функционализированных тонкопленочных покрытиях [11], медицинской диагностике [12–13] и т. д. Выделяют три основных типа течения в испаряющейся капле, установленной на подложке: капиллярное течение в сторону контактной линии, ответственное за характерное кольцеобразное распределение растворенного вещества («эффект кофейного кольца»), впервые описанное Диганом и соавторами [5]; конвективное течение Марангони (или Марангони–Бенара), обусловленное градиентом поверхностного натяжения той или иной природы [2–4]; и течение Рэлея (или Рэлея–Бенара) [6], связанное с градиентом плотности жидкости, который может быть обусловлен перепадом температур или концентраций компонентов сложного растворителя.

Поверхностные эффекты преобладают над объемными для капель, характерный размер которых много меньше капиллярной постоянной $a = (2\sigma)^{\frac{1}{2}}(\rho g)^{-\frac{1}{2}}$, где σ и ρ – поверхностное натяжение и плотность жидкости соответственно; g – ускорение свободного падения [14]. В этом случае, как правило, течение Рэлея пренебрежимо мало по сравнению с течением Марангони. Поэтому, рассматривая малые капли (размером порядка нескольких сотен мкм и меньше), следует предполагать наличие только двух из указанных типов течения.

Одним из направлений исследований процессов в испаряющейся капле раствора является поиск путей управления характером распределения твердой фазы, которая образуется после испарения растворителя на подложке. Самопроизвольный процесс формирования осадка определяется как самоорганизация или самосборка растворенных наночастиц [9–10], а управляющее воздействие может быть как пассивным – путем подбора параметров системы (тип

растворителя, материал подложки, свойства частиц, параметры атмосферы и т. п.), так и активным, связанным с прямым воздействием на систему в процессе испарения капли, например, акустической природы или светом [15–20]. Многие исследования сосредоточены на том, как разрушить «эффект кофейного кольца», т. к. в ряде приложений нужно добиваться однородного заполнения подложки, например, в технологиях печати. Общепринятым способом размывания кольцеобразного осадка является возбуждение конвекции Марангони, которая перемешивает жидкость во всем ее объеме [21–22].

Эксперименты показывают, что при обеспечении осесимметричного теплового поля и однородности подложки в малых испаряющихся каплях образуются осесимметричные потоки. Если осевая симметрия граничных условий нарушена, то возникают течения с нарушенной осевой симметрией [23–25].

Один из дискуссионных вопросов – условия возникновения потока Марангони, в частности, в капле воды. Так, в работе [1] констатируется существенное противоречие эксперимента и расчета, основанного на общепринятой модели термокапиллярной конвекции. Указывается, что хотя теоретические предсказания предполагают наличие сильного теплового потока Марангони при испарении капель чистой воды, находящихся на подложках с высокой теплопроводностью, многие эксперименты показывают, что такой эффект выражен слабо (или отсутствует вовсе). В работе [26] обращено внимание на существенное несоответствие рассчитанного критического числа Марангони и экспериментальных условий возникновения этого течения.

Такая ситуация может быть связана с существованием еще не исследованных факторов возникновения потоков Марангони, установление которых может помочь согласовать теорию и эксперимент. В данной работе мы пытаемся уточнить условия возникновения тороидальных потоков, учитывая режим течения жидкости около подложки, предполагая, что он может меняться в зависимости от величины механической нагрузки, приложенной к капле (сдвиговых напряжений, обусловленных градиентом поверхностного натяжения).

Численные методы, реализованные в рамках профессиональных программных пакетов, дают возможность решать сложные задачи и получать внешне убедительное соответствие с экспериментом [27–28], однако они не столь эффективны и доказательны, когда речь идет об установлении фундаментальных взаимосвязей между свойствами течений и условиями их возникновения. В этом смысле создание аналитических моделей дает преимущество, т. к. напрямую опирается на «первые принципы», которыми в данном случае являются уравнения Навье–Стокса и конвективной теплопроводности, с учетом принятых при их решении ограничений. Иногда может быть эффективен комбинированный численно-аналитический подход, когда сильно упрощенная аналитическая модель применяется параллельно с детальным численным расчетом. Так, в работе [29] применяется упрощающее предположение относительно поля тангенциальной скорости течения в капле, без явного решения уравнений Навье–Стокса.

Рассмотрение капли с полусферической геометрией позволяет получить сравнительно простое, но строгое аналитическое решение уравнений Навье–Стокса при малых числах Рейнольдса и связать его свойства с такими влияющими факторами, как скорость испарения, число Пекле и наличие/отсутствие скольжения жидкости около подложки. Решения, полученные для полусферической капли, могут быть положены в основу полуколичественных оценок в расчетах капель как с меньшими, так и с большими, чем $\pi/2$ контактными углами.

Аналитическое исследование полусферических испаряющихся капель не раз проводилось. Например, в работе [30] рассчитывается потенциальное радиальное течение Дигана в идеальной жидкости, описываемое уравнением Эйлера при неподвижной в процессе испарения контактной линии – кольцеобразной границы раздела капли, подложки и воздушной среды (так называемый «пиннинг»). В работе [31] были рассмотрены течения в полусферической капле, обусловленные градиентом концентрации бинарного растворителя на ее поверхности.

В начале данной работы описывается постановка задачи, далее приводится общее решение осесимметричных уравнений Стокса в испаряющейся полусферической капле, рассматривается задача теплопереноса, вычисляются градиенты температуры и поверхностного натяжения, формулируется граничное условие на поверхности капли, ответственное за поток Марангони, выводится решение для компонентов скорости течения и функции тока в виде ряда по полиномам и присоединенным функциям Лежандра. Линии тока визуализируются. В завершающем разделе обсуждаются свойства решения и условия возникновения течения Марангони.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим небольшую каплю с контактным углом $\pi/2$, нанесенную на плоскую твердую горизонтальную подложку. Равновесная форма капли медленно испаряющейся жидкости с таким углом смачивания приблизительно соответствует полусфере.

Начало сферической системы координат поместим в центр сферы. Подложка представляет собой плоскость, проходящую горизонтально через выбранный таким образом центр капли. Ось z направлена вертикально вверх из центра сферы, угол отклонения радиус-вектора длины r от оси z есть полярный угол θ (рис. 1).

Линеаризованные осесимметричные стационарные уравнения Навье–Стокса для несжимаемой жидкости (уравнения Стокса) в выбранной таким образом сферической системе координат имеют вид [32]:

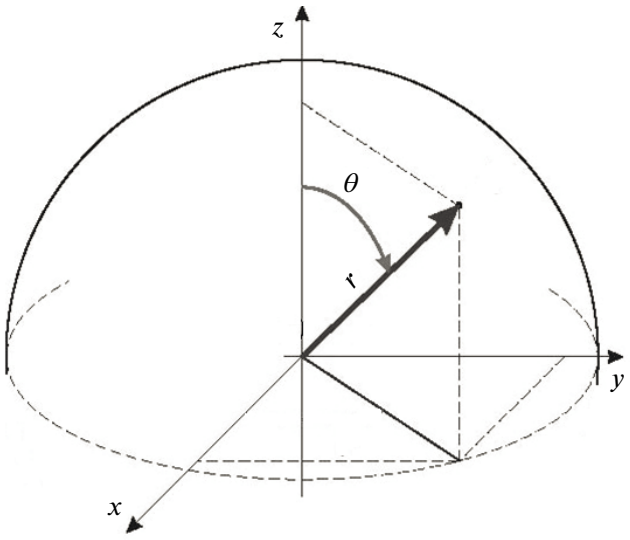


Рис. 1. Геометрия полусферической капли
Fig. 1. Geometry of a hemispherical drop

$$\nabla^2 V_\text{r} - \frac{2V_\text{r}}{r^2} - \frac{2}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(V_\theta\sin\theta\right) = \frac{1}{\eta}\frac{\partial}{\partial r}p, \quad (1)$$

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

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 V_\text{r}) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(V_\theta\sin\theta) = 0, \quad (3)$$

где η – динамическая вязкость, лапласиан имеет вид:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right), \quad (4)$$

компоненты скорости $V_\text{r}(r,\theta)$ и $V_\theta(r,\theta)$, а также давление $p(r,\theta)$ не зависят от азимутального угла (рис. 1). Формула (3) есть явное представление уравнения непрерывности:

$$(\nabla\cdot\mathbf{V}) = 0. \quad (5)$$

Приближение, отвечающее уравнениям (1)–(3), требует малости числа Рейнольдса:

$$\text{Re} = \frac{2RV\rho}{\eta} \ll 1, \quad (6)$$

где V – характерная скорость течения жидкости, ρ – плотность жидкости, R – радиус капли.

Граничное условие, отвечающее непроницаемости подложки, имеет вид:

$$V_\theta\left(r,\frac{\pi}{2}\right) = 0. \quad (7)$$

Условие на полусферической поверхности, касающееся радиальной скорости, вообще говоря, может быть представлено в виде некоторого разложения по полиномам Лежандра:

$$V_\text{r}(R,\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} f_l P_l(\cos\theta). \quad (8)$$

Если капля не испаряется, правая часть (8) равна нулю.

ОБЩЕЕ РЕШЕНИЕ

Общее решение внутренней задачи уравнений (1)–(3) для компонентов скорости, функции тока и гидродинамического давления имеет вид [31, 33]:

$$V_\text{r} = \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1)\left\{\frac{a_l}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1} + c_l\left(\frac{r}{R}\right)^{l-1}\right\}P_l(\cos\theta), \quad (9)$$

$$V_\theta = \sum_{l=1}^{\infty}\left\{a_l\frac{l+3}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1} + c_l(l+1)\left(\frac{r}{R}\right)^{l-1}\right\}P_l^1(\cos\theta), \quad (10)$$

$$\Psi(r,\theta) = -R^2\sin\theta\sum_{l=1}^{\infty}\left\{\frac{a_l}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+3} + c_l\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1}\right\}P_l^1(\cos\theta), \quad (11)$$

$$p(r,\theta) = \frac{\eta}{R}\sum_{l=0}^{\infty}(l+1)a_l\left(\frac{r}{R}\right)^l P_l(\cos\theta), \quad (12)$$

где a_l и c_l – коэффициенты, определяемые из граничных условий (l=1, 2, 3, ...).

Используя (9), условие (8) на полусферической поверхности можно переписать в виде:

$$V_r(R,\theta) = f(\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1)\left\{\frac{a_\text{l}}{4l+6} + c_\text{l}\right\}P_\text{l}(\cos\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} f_\text{l}P_\text{l}(\cos\theta). \quad (13)$$

Отсюда:

$$\frac{a_l}{4l+6} + c_l = \frac{f_l}{l(l+1)}, \quad l = 1, 2, 3, \ldots. \qquad (14)$$

Решение, представленное в виде (9)–(10), удобно использовать для граничных условий, которые фиксируют радиальную координату. Но если фиксируется угол, необходимо построить ряд по степеням радиальной координаты. Выполним преобразования (см. Приложение 1). Будем иметь:

$$V_r = \sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1}\left\{\frac{a_l l(l+1)}{4l+6}P_l(\cos\theta) + (l+2)(l+3)c_{l+2}P_{l+2}(\cos\theta)\right\} + 2c_1P_1(\cos\theta) + 6c_2\frac{r}{R}P_2(\cos\theta), \qquad (15)$$

$$V_\theta = \sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1}\left\{a_l\frac{l+3}{4l+6}P_l^1(\cos\theta) + c_{l+2}(l+3)P_{l+2}^1(\cos\theta)\right\} + 2c_1P_1^1(\cos\theta) + 3c_2\frac{r}{R}P_2^1(\cos\theta). \qquad (16)$$

Аналогично, для функции тока получаем:

$$\Psi = -R^2\sin\theta\sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+3}\left\{\frac{a_l}{4l+6}P_l^1(\cos\theta) + c_{l+2}P_{l+2}^1(\cos\theta)\right\} - c_1r^2\sin\theta P_1^1(\cos\theta) - c_2\frac{r^3}{R}\sin\theta P_2^1(\cos\theta). \qquad (17)$$

Подставляя (16) в условие (7), находим (Приложение 2):

$$V_\theta\left(r,\frac{\pi}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{2n}\frac{(-1)^n(2n+2)(2n)!}{2^{2n}n!(n-1)!}\left\{\frac{a_{2n-1}}{4n+1} - c_{2n+1}\frac{2n+1}{n}\right\} - 2c_1 = 0. \qquad (18)$$

Отсюда следует условие для нечетных коэффициентов:

$$\frac{a_{2n-1}}{4n+1} = c_{2n+1}\frac{2n+1}{n}, \; n = 1, 2, 3, \ldots., \; c_1 = 0. \qquad (19)$$

Соотношение (19) совместно с (14) позволяют определить искомые коэффициенты a_l и c_l через f_l.

ИСПАРЕНИЕ И ТЕПЛОВОЙ ПОТОК

Испарение с полусферической поверхности в изотермическом приближении создает плотность потока, определяемую формулой [14]:

$$J_0 = \frac{Dn_S(1-\chi)}{R}, \qquad (20)$$

где D и n_S – коэффициент диффузии и объемная концентрация насыщенного пара в воздухе непосредственно над сферической поверхностью капли соответственно, χ – относительное содержание в атмосфере паров растворителя относительно его насыщенной концентрации (в случае воды – относительная влажность воздуха).

Потеря объема жидкости за счет испарения примеси в единицу времени с учетом (20) определяется соотношением:

$$W = 2\pi R^2\int_0^{\frac{\pi}{2}}J_0\sin\theta d\theta = 2\pi RDn_S(1-\chi). \qquad (21)$$

Будем далее рассматривать граничные условия, отвечающие закрепленной контактной линии, которая не смещается при испарении капли. При этом происходит уплощение капли по мере ее испарения. Испаряемый в единицу времени объем (21) перераспределяется, причем должно выполняться равенство:

$$W = 2\pi R^2n_L\int_0^{\frac{\pi}{2}}U(\theta)\sin\theta d\theta, \qquad (22)$$

где n_L – объемная концентрация молекул жидкости, $U(\theta)$ – некоторая гладкая функция, которая обеспечивает выполнение граничных условий на поверхности жидкости при испарении. Величина $U(\theta)dt$ описывает смещение огибающей поверхности капли за время dt.

Движение жидкости на поверхности обеспечивает баланс испарения с растеканием:

$$V_r(R,\theta) = \frac{J(\theta)}{n_L} - U(\theta). \qquad (23)$$

С учетом (21) и (22), из уравнения (23) следует соотношение:

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}}V_r(R,\theta)\sin\theta d\theta = 0. \qquad (24)$$

Тепловой поток внутри капли и в газовой фазе на ее поверхности, вообще говоря, имеет молекулярную и конвективную составляющие:

$$\mathbf{q} = -\lambda\nabla T + H\mathbf{V}, \quad (25)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, H – энтальпия (тепловая функция) единицы объема, $\mathbf{V}$ – скорость конвективного течения рассматриваемой среды. При этом:

$$c_p\rho = \frac{\partial H}{\partial T}, \quad (26)$$

где c_p – удельная изобарная теплоемкость и ρ – плотность. Таким образом, в окрестности рассматриваемой температуры энтальпия может быть представлена приближенно в виде:

$$H = c_p\rho T + H_0, \quad (27)$$

где H_0 – некоторая константа.

Применяя оператор дивергенции к уравнению (27), для стационарного теплового потока получаем уравнение конвективной теплопроводности [34] при отсутствии внутри рассматриваемой области источников тепла:

$$(\mathbf{V},\nabla)T = a\nabla^2 T, \quad (28)$$

где $a = \dfrac{\lambda}{c_p\rho}$ – коэффициент температуропроводности.

Рассмотрим тепловой поток на полусферической поверхности капли, причем плотность потока вещества определяется функцией $J(\theta)$. Будем полагать, что в диапазоне полярного угла $0 < \theta < 0.5\pi$ эта величина определяется формулой (20), т. е. $J(\theta) = J_0$. При испарении молекулы жидкости в тонком слое около поверхности превращаются в молекулы пара. При этом поверхность поглощает разность энтальпий пара (H_S) и жидкости (H_L), т. е. энтальпия испарения равна:

$$\Delta H = H_S - H_L. \quad (29)$$

С единицы площади поверхности в единицу времени испаряется количество молекул жидкости, определяемое величиной $J(\theta)$ с энтальпией $MJ(\theta)H_L$. Эти молекулы преобразуются в пар с энтальпией $MJ(\theta)H_S$ (M – молекулярная масса), который отводится в атмосферу в процессе испарения. Таким образом, единица поверхности теряет энтальпию, определяемую рассматриваемым фазовым переходом:

$$MJ(\theta)(H_L - H_S) = -M\Delta HJ(\theta). \quad (30)$$

В квазистационарных условиях эта потеря энтальпии покрывается тепловым потоком, подводимым как со стороны жидкости, так и со стороны газа. Этот поток может иметь как молекулярную, так и конвективную составляющие.

Рассмотрим в качестве примера сферическую каплю, которая медленно и изотропно испаряется в окружающий воздух. Молекулы жидкости на поверхности жидкости преобразуются в пар, так что радиус капли медленно уменьшается слой за слоем. В этом случае в жидкости нет конвективных потоков, вещество не подводится к поверхности. Теплообмен с жидкостью осуществляется только молекулярной теплопроводностью, тогда как в воздухе существует как молекулярная теплопроводность, так и конвекция – поток испарения.

Другой характерный пример – жидкость в вертикальной трубке, когда испарение компенсируется подводом жидкости из большого сообщающегося сосуда, так что уровень в трубке не меняется, а скорость испарения постоянна (рис. 2). Плотность потока испарения J, которую будем считать примерно постоянной по сечению трубки, связана со скоростью подвода жидкости $V_L = Jn_L^{-1}$, а соответствующая скорость производства пара $V_S = Jn_S^{-1}$. Масса жидкости, испаренная в единицу времени с единицы поверхности, равна $\rho_S V_S$ ($\rho_S = Mn_S$ – плотность пара). Та же масса жидкости подводится из резервуара, т. е. $\rho_L V_L = \rho_S V_S$, восполняя потерю ($\rho_L = Mn_L$ – плотность жидкости).

Поглощение энтальпии на поверхности раздела в единицу времени определяется скоростью превращения жидкости в пар: $\rho_L V_L (H_L - H_S)$. Энтальпия произведенного пара $\rho_S V_S H_S$ в потоке испарения выбрасывается в атмосферу, а компенсирующий эту потерю объем жидкости с энтальпией $\rho_L V_L H_L$ подводится с другой стороны поверхности.

Распределение температуры в жидкости описывается уравнением (28), которое в данном случае имеет вид:

$$-V_L \frac{\partial T}{\partial z} = a_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad (31)$$

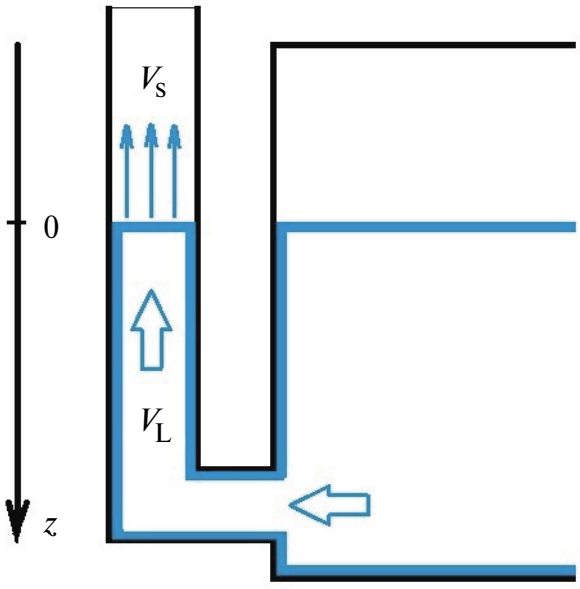


Рис. 2. Испарение жидкости в трубке с сообщающимся сосудом с поддержанием постоянного уровня в трубке

Fig. 2. Liquid evaporation in a tube connected to a communicating vessel, maintaining a constant liquid level in the tube

и аналогичное уравнение для теплообмена с атмосферой:

$$-V_S \frac{\partial T}{\partial z} = a_S \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (32)$$

Решение уравнения (31) имеет вид:

$$T(z) = T_0 - A\exp\left(-\frac{Jz}{n_L a_L}\right),\ z \geq 0, \quad (33)$$

где T_0 – температура вдали от поверхности. Аналогично, согласно (32), распределение температуры в атмосфере над поверхностью определяется уравнением:

$$T(z) = T_0 - A\exp\left(\frac{Jz}{n_S a_S}\right), z \leq 0. \quad (34)$$

Подвод энтальпии жидкости с учетом (27) описывается выражением $(c_{pL}\rho_L T + H_{0L})V_L$. Константа A вычисляется из нормировки подвода тепла в процессах (31) и (32) на энтальпию испарения:

$$A = \frac{\Delta H(T_0)}{c_{pL} + c_{pS}}, \quad (35)$$

откуда следует, что характерная величина перепада температуры в жидкости оценивается величиной:

$$\frac{\partial T}{\partial z} \approx \frac{J\rho_L \Delta H}{\lambda_L}. \quad (36)$$

Рассмотренные примеры показывают, что конвективный подвод испаряемой жидкости и отвод пара обеспечивают сценарий движения (или неподвижности) границы раздела, на которой поглощается энтальпия испарения, а молекулярный теплоперенос, связанный с градиентом температуры, отвечает за подвод компенсирующего тепла.

Похожий процесс, но при более сложной геометрии, имеет место в случае испаряющейся капли. Рассмотрим граничное условие, предложенное в работе [30], которое есть частный случай (23):

$$V_r(R,\theta) = \frac{2J_0}{n_L}\left(\frac{1}{2} - \cos\theta\right). \quad (37)$$

Это условие отвечает пиннингу контактной линии. Очевидно, оно удовлетворяет соотношению (24). Выразим из (37) поток $J(\theta)$ и умножим на $M\Delta H$ с учетом (29):

$$M\Delta HJ_0 = 2M\Delta HJ_0\cos\theta + MH\Delta Hn_L V_r(R,\theta). \quad (38)$$

Сопоставляя (38) с (25), приходим к выводу, что члену, описывающему смещение огибающей капли из-за убыли молекул жидкости $U(\theta)$, отвечает молекулярная теплопроводность (в жидкости и газе), тогда как последний член в правой части описывает конвекцию энтальпии испарения, подводимой к поверхности. Имеем:

$$-\lambda\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R} = 2M\Delta HJ_0\cos\theta, \quad (39)$$

где в пренебрежении теплопроводностью воздуха, под λ следует понимать коэффициент теплопроводности жидкости.

Число Пекле Pe определяет отношение интенсивности конвективного и молекулярного переноса тепла [34]

$$\mathrm{Pe} = \frac{c_p\rho VR}{\lambda} = \frac{VR}{a}, \quad (40)$$

где V – характерная скорость жидкости.

Если Pe<<1, то в уравнении (28) можно пренебречь членами, ответственными за конвекцию, так что теплоперенос описывается уравнением Лапласа:

$$\nabla^2 T = 0, \quad (41)$$

где в осесимметричном случае в сферической системе координат:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right). \quad (42)$$

Пусть подложка обладает очень высокой теплопроводностью, так что граничное условие на подложке имеет вид:

$$T\left(r,\frac{\pi}{2}\right) = T_0. \quad (43)$$

В разделе Обсуждение мы обоснуем, что данное упрощающее ограничение не влияет на основной результат этой работы.

Решение уравнения (41) при граничном условии (43) описывается суммой полиномов Лежандра нечетной степени, которые обращаются в ноль при $\theta = \frac{\pi}{2}$:

$$T(r,\theta) = T_0 + \sum_{n=0}^{\infty} F_{2n+1}\left(\frac{r}{R}\right)^{2n+1} P_{2n+1}(\cos\theta). \quad (44)$$

Сравнивая (44) и (39), получаем:

$$T(r,\theta) = T_0 + F_1\frac{r}{R}\cos\theta, \text{ где } F_1 = -\frac{2M\Delta HJ_0R}{\lambda}. \quad (45)$$

Согласно (45), на вершине капли температура меньше, чем на подложке, как и должно быть при охлаждении за счет испарения. Величина градиента температуры, отвечающая (45), соответствует ранее полученной оценке (36).

РАСЧЕТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ТЕЧЕНИЙ

Граничное условие на свободной поверхности в пренебрежении отклонением формы капли от сферической имеет вид [32, 34]:

$$\left.\frac{\partial V_r}{\partial\theta}\right|_R + R\left.\frac{\partial V_\theta}{\partial r}\right|_R - V_\theta(R,\theta) = \frac{1}{\eta}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}. \quad (46)$$

Поверхностное натяжение жидкости уменьшается при росте температуры. Градиент поверхностного натяжения вдоль поверхности может быть записан в виде:

$$\frac{\partial\sigma(\theta)}{\partial\theta} = -\beta\frac{\partial T(R,\theta)}{\partial\theta}. \text{ где } \beta = -\frac{\partial\sigma}{\partial T}. \quad (47)$$

Заметим, что [35]

$$\frac{\partial P_k(\cos\theta)}{\partial\theta} = P_k^1(\cos\theta). \quad (48)$$

Радиальная компонента скорости $V_r(R,\theta)$ в (37) может быть представлена в виде разложения по четным полиномам в интервале $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$ [30]:

$$G = \frac{1}{2} - \cos\theta = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{(4n+1)(2n-2)!}{2^{2n}(n-1)!(n+1)!}P_{2n}(\cos\theta) = \sum_{n=1}^{\infty}G_nP_{2n}(\cos\theta). \quad (49)$$

Тогда граничное условие (37) принимает вид:

$$V_r(R,\theta) = \frac{2J_0}{n_L}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{(4n+1)(2n-2)!}{2^{2n}(n-1)!(n+1)!}P_{2n}(\cos\theta). \quad (50)$$

Это означает, что сомножители перед полиномами Лежандра нечетного порядка в выражении для V_r в формуле (9) равны нулю:

$$\frac{a_l}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1} + c_l\left(\frac{r}{R}\right)^{l-1} = 0,\ l = 2k-1,\ k = 1,\ 2,\ 3,.... \quad (51)$$

С другой стороны, как было показано, нечетные коэффициенты разложения скорости удовлетворяют (19). Объединение условий (19) и (51) дает:

$$a_{2n+1} = c_{2n+1} = 0,\ n = 0,\ 1,\ 2,\ ..... \quad (52)$$

Тогда радиальная компонента скорости определяется только четными коэффициентами. С учетом того, что, как показано в [31], $\int_0^1 P_{2k}(t)dt = 0$, условие (24) действительно выполняется.

Согласно (9), имеем:

$$V_r(R,\theta) = \sum_{k=1}^{\infty}2k(2k+1)\left\{\frac{a_{2k}}{8k+6} + c_{2k}\right\}P_{2k}(\cos\theta). \quad (53)$$

Приравнивание (50) и (53) дает

$$2k(2k+1)\left\{\frac{a_{2k}}{8k+6} + c_{2k}\right\} = \frac{2J_0}{n_L}G_k. \quad (54)$$

С помощью (9) и (10) находим

$$\left.\frac{\partial V_r}{\partial\theta}\right|_R = \sum_{l=1}^{\infty}l(l+1)\left\{\frac{a_l}{4l+6} + c_l\right\}P_l^1(\cos\theta), \quad (55)$$

$$\left.R\frac{\partial V_\theta}{\partial r}\right|_R = a_1\frac{4}{5}P_1^1(\cos\theta) + \sum_{l=2}^{\infty}(l+1)\left\{a_l\frac{l+3}{4l+6} + c_l(l-1)\right\}P_l^1(\cos\theta), \quad (56)$$

$$V_\theta(R,\theta) = \sum_{l=1}^{\infty}\left\{a_l\frac{l+3}{4l+6} + c_l(l+1)\right\}P_l^1(\cos\theta). \quad (57)$$

Подставляя (47) и (55)–(57) в (46) и переходя к четным коэффициентам, получаем

$$\sum_{l=1}^{\infty}\left\{a_l l\frac{l+2}{2l+3} + 2c_l(l^2-1)\right\}P_l^1(\cos\theta) = \sum_{k=1}^{\infty}\left\{a_{2k}k\frac{4k+4}{4k+3} + 2c_{2k}(4k^2-1)\right\}P_{2k}^1(\cos\theta) = -\frac{\beta}{\eta}\frac{\partial T(R,\theta)}{\partial\theta}. \quad (58)$$

Далее, учитывая (48) и (49):

$$\frac{\partial T(R,\theta)}{\partial\theta} = -F_1\sin\theta = -F_1\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{(4n+1)(2n-2)!}{2^{2n}(n-1)!(n+1)!}P_{2n}^1(\cos\theta) = -F_1\sum_{n=1}^{\infty}G_nP_{2n}^1(\cos\theta). \quad (59)$$

Подставляя (59) в правую часть (58), получаем

$$a_{2k}k\frac{4k+4}{4k+3} + 2c_{2k}(4k^2-1) = \frac{F_1\beta}{\eta}G_k. \quad (60)$$

Формулы (54) и (60) составляют систему, позволяющую вычислить коэффициенты:

$$a_{2k} = \left(\frac{F_1\beta}{2\eta} - \frac{J_0}{n_L}\frac{(2k-1)}{k}\right)\frac{(8k+6)G_k}{(4k+1)}, \quad (61)$$

$$c_{2k} = \left(\frac{J_0}{n_L}\frac{4(k+1)}{(2k+1)} - \frac{F_1\beta}{2\eta}\right)\frac{G_k}{4k+1}, \quad (62)$$

где, согласно (49),

$$G_k = (-1)^k\frac{(4k+1)(2k-2)!}{2^{2k}(k-1)!(k+1)!}. \quad (63)$$

Структура коэффициентов (61)–(62) позволяет выделить два компонента скорости: отвечающий за компенсационный поток Дигана и отвечающий за поток Марангони.

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_D + \mathbf{V}_M. \quad (64)$$

Коэффициенты разложения для $\mathbf{V}_D$ имеют вид:

$$a_{D2k} = \frac{J_0}{n_L}(-1)^{k+1}\frac{(2k-1)(4k+3)(2k-2)!}{2^{2k-1}k(k-1)!(k+1)!}, \quad (65)$$

$$c_{D2k} = \frac{J_0}{n_L}\frac{(-1)^k(2k-2)!}{2^{2k-2}(2k+1)(k-1)!k!}, \quad (66)$$

а для $\mathbf{V}_M$ определяются формулами

$$a_{M2k} = \frac{F_l\beta}{\eta}\frac{(-1)^k(4k+3)(2k-2)!}{2^{2k}(k-1)!(k+1)!}, \quad (67)$$

$$c_{M2k} = -\frac{a_{M2k}}{8k+6}. \quad (68)$$

Функция тока для компенсационного потока согласно (11) имеет вид:

$$\Psi_D(r,\theta) = -R^2\sin\theta\sum_{k=1}^{\infty}\left\{\frac{a_{D2k}}{8k+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{2k+3} + c_{D2k}\left(\frac{r}{R}\right)^{2k+1}\right\}P_{2k}^1(\cos\theta). \quad (69)$$

Учитывая (67)–(68), функцию тока для потока Марангони можно представить в виде:

$$\Psi_M(r,\theta) = R^2\sin\theta\sum_{k=1}^{\infty}c_{M2k}\left(\frac{r}{R}\right)^{2k+1}\left\{\left(\frac{r}{R}\right)^2 - 1\right\}P_{2k}^1(\cos\theta). \quad (70)$$

На рис. 3а и 3б сделано построение линий тока (69) и (70), соответственно, в безразмерном формате при $R = 1$.

Число Марангони определяется формулой [9]:

$$\mathrm{Ma} = \frac{c_p\rho_L\Delta T\beta R}{\eta\lambda}. \quad (71)$$

Очевидно, что, если градиент поверхностного натяжения отсутствует, т. е. $\beta = 0$, мы будем иметь в чистом виде капиллярный поток Дигана, изображенный на рис. 3а, которому отвечает Ma=0. Однако «включение» даже минимального градиента поверхностного натяжения запускает тороидальные потоки Марангони, изображенные на рис. 3б. В рассмотренной системе (при использовании данных граничных условий на течение жидкости) не существует отличного от нуля порогового значения критического числа Марангони.

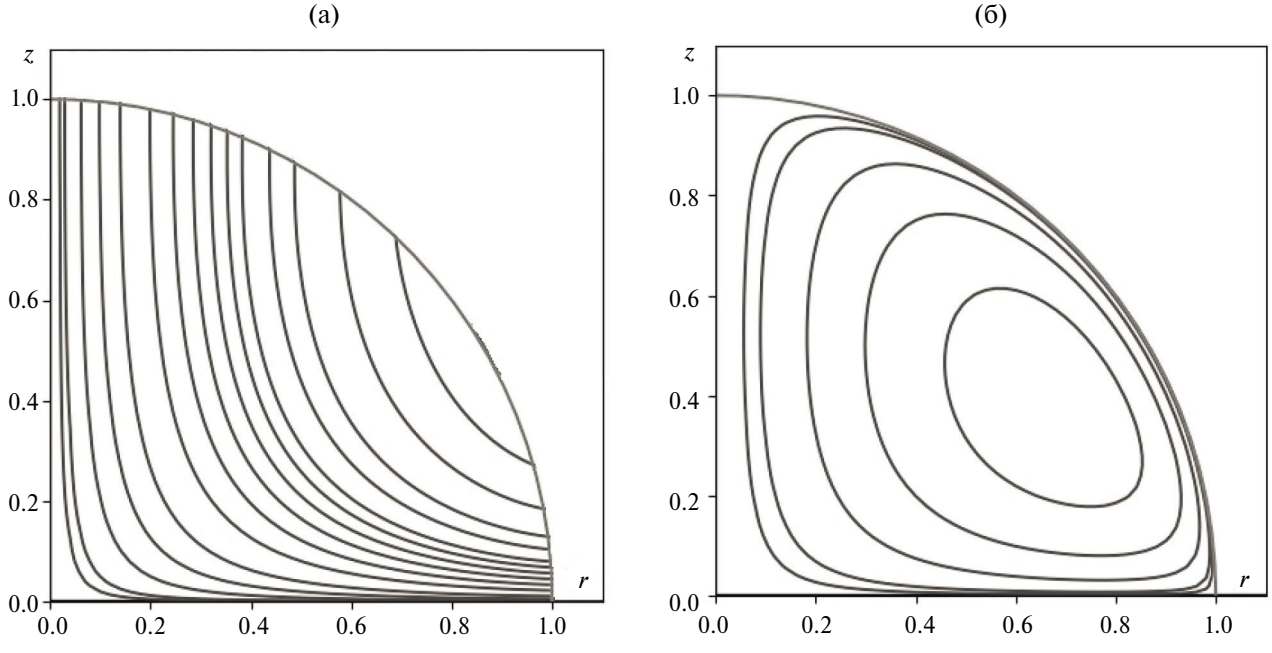


Рис. 3. Линии тока для двух типов вязкого течения в испаряющейся капле: (а) капиллярный поток Дигана, (б) тепловой поток Марангони

Fig. 3. Streamlines for two types of viscous flow in an evaporating drop: (a) Deegan's capillary flow, (б) thermal Marangoni flow

ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки величины числа Рейнольдса необходимо подставить характерное значение скорости течения. Для потока Дигана, согласно (65), оценка характерной скорости имеет вид:

$$V_{\mathrm{D}} \sim \frac{J_0}{n_{\mathrm{L}}}, \tag{72}$$

а для потока Марангони, согласно (67) с учетом (45), получаем:

$$V_{\mathrm{M}} \sim \frac{M\Delta H J_0 R\beta}{\lambda\eta}. \tag{73}$$

С учетом (73) и (20), число Рейнольдса (6) в рассматриваемой модели может быть оценено по формуле:

$$\mathrm{Re} \sim \frac{RD\Delta H\rho_{\mathrm{S}}\rho_{\mathrm{L}}\beta}{\lambda\eta^2}(1-\chi). \tag{74}$$

При этом ограничение на радиус капли, обусловленное малостью числа Рейнольдса, дается неравенством:

$$R_{\mathrm{Re}} < \frac{\lambda\eta^2}{D\Delta H\rho_{\mathrm{S}}\rho_{\mathrm{L}}\beta(1-\chi)}. \tag{75}$$

Число Пекле (40) при подстановке (73) и (20) дает:

$$\mathrm{Pe} = \frac{R\Delta H D\rho_{\mathrm{S}}\rho_{\mathrm{L}}c_{\mathrm{p}}\beta}{\eta\lambda^2}(1-\chi), \tag{76}$$

а соответствующее ограничение на радиус капли имеет вид:

$$R_{\mathrm{Pe}} < \frac{\lambda^2\eta}{D\Delta H\beta\rho_{\mathrm{S}}\rho_{\mathrm{L}}c_{\mathrm{p}}(1-\chi)}. \tag{77}$$

Теплофизические и термодинамические параметры воды таковы [8, 36]:

$\Delta H \approx 2.4$ МДж $\cdot$ кг$^{-1}$,

$c_{\mathrm{p}} \approx 4.2$ кДж $\cdot$ кг$^{-1}\cdot$ К$^{-1}$,

$\eta \approx 10^{-3}$ Па $\cdot$ с,

$\lambda \approx 0.6$ Дж $\cdot$ м$^{-1}\cdot$ с$^{-1}\cdot$ К$^{-1}$,

$\rho_{\mathrm{S}} \approx 2\cdot 10^{-2}$ кг $\cdot$ м$^{-1}$,

$\rho_{\mathrm{L}} \approx 1000$ кг $\cdot$ м$^{-1}$,

$D \approx 2.4\cdot 10^{-5}$ м$^2\cdot$ с$^{-1}$,

$\beta = \left|\frac{d\sigma}{dT}\right| \approx 1.5\cdot 10^{-4}$ Дж $\cdot$ м$^{-2}\cdot$ К$^{-1}$.

Оба неравенства, (75) и (77), для капли воды при нормальных условиях согласованно приводят к ограничениям по радиусу капли $R < 10...50$ мкм, т. е. речь идет о каплях, которые могут быть получены, например, с помощью технологии струйной печати (inkjet printing).

Заметим, что подстановка параметров в формулу для числа Марангони приводит к величине, идентичной выражению для числа Пекле (76), поскольку термокапиллярное число Марангони является отношением интенсивности термокапиллярной конвекции к теплопроводности, т. е. частным случаем числа Пекле. Поэтому рассматриваемое приближение, отвечающее малым числам Рейнольдса и Пекле, соответствует числам Марангони Ma<1.

Рассмотрим теперь вопрос, почему в рассматриваемой модели даже при малых числах Марангони существует термокапиллярная конвекция, хотя принято полагать, что должен иметь место пороговый эффект, так что тороидальные потоки возникают при достаточно больших числах Марангони.

Данный результат напрямую связан с допущением скольжения жидкости по подложке, которое неявно принято в данной модели. Действительно, условие отсутствия скольжения (no-slip condition), имеет вид:

$$V_{\mathrm{r}}\left(r,\frac{\pi}{2}\right) = 0, \tag{78}$$

или, учитывая формулу (15),

$$V_{\mathrm{r}}\left(r,\frac{\pi}{2}\right) = \sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{l+1}\left\{\frac{a_l l(l+1)}{4l+6}P_l(0) + (l+2)(l+3)c_{l+2}P_{l+2}(0)\right\} + 2c_1P_1(0) + 6c_2\frac{r}{R}P_2(0) = 0. \tag{79}$$

Но, согласно [20],

$$P_{2\mathrm{n}+1}(0) = 0 \text{ и } P_{2\mathrm{n}}(0) = \frac{(-1)^{\mathrm{n}}(2n)!}{2^{2\mathrm{n}}(n!)^2}. \tag{80}$$

Подставляя (80) в (79), получаем:

$$V_{\mathrm{r}}\left(r,\infty\frac{\pi}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{2\mathrm{n}+1}\frac{(-1)^{\mathrm{n}}(2n)!}{2^{2\mathrm{n}}(n!)^2}(2n+1)\left\{\frac{a_{2\mathrm{n}}n}{4n+3} - (2n+3)c_{2\mathrm{n}+2}\right\} - 3c_2\frac{r}{R} = 0. \tag{81}$$

Отсюда возникает условие, связывающее четные коэффициенты:

$$\frac{a_{2\mathrm{n}}n}{4n+3} = (2n+3)c_{2\mathrm{n}+2},\ n = 1,\ 2,\ 3,\ ...;\ c_2 = 0. \tag{82}$$

Если мы примем условие (82) отсутствия скольжения жидкости на подложке, то нам придется отказаться от одного из граничных условий, которые были приняты в рассматриваемой модели, поскольку уже был использован максимум условий для однозначного определения поля скорости.

От условия непроницаемости подложки (7) и условия испарения (37) отказаться нельзя, они являются определяющими. Менее необходимым является условие (46), поскольку тепловая нагрузка может проявляться не только в установлении тороидальных потоков, а иначе, например, в изгибе поверхности или нестационарных процессах (автоколебаниях поверхности, которые иногда наблюдаются при испарении жидкости [37]). Поэтому именно условие (46) должно быть удалено, если будет принято условие отсутствия скольжения на подложке. То есть выполнение условия (78) означает запрет на существование потока Марангони.

Подчеркнем, что для существования потока Дигана (рис. 3а) не требуется условие (46), так что условие (82) не отменяет его существования: он существует как в режиме скольжения по подложке, так и при его отсутствии.

Полученный результат дает новый взгляд на критическое число Марангони, описывающее порог перехода испаряющейся капли к конвекции тороидального типа. Очевидно, что в реальной системе может иметь место как режим no-slip, так и скольжение, полное или частичное. Это определяется свойствами подложки и жидкости. Предположим, что при небольших скоростях испарения, т. е. небольшом градиенте температуры и, соответственно, слабых тепловых нагрузках, имеет место условие no-slip. При этом поток Марангони отсутствует. Однако если повысить интенсивность испарения, то тепловая нагрузка на граничные условия вырастет, что теоретически может привести к срыву потока с возникновением течения Марангони.

Очевидно, что критическое число Ma, отвечающее такому переходу, имеет свое значение для каждой конкретной системы, связанное с критическим сдвиговым напряжением в жидкости на границе с подложкой, которое приводит к срыву потока и установлению режима скольжения жидкости по подложке.

Заметим, что с учетом того, что реальные граничные условия для капли на подложке не имеют идеальной осевой симметрии, срыв потока при увеличении тепловой нагрузки, скорее всего, будет носить не осесимметричный характер. Поэтому описание процесса установления потока Марангони выходит за рамки квазистационарной осесимметричной задачи и требует отдельного рассмотрения.

В температурной подзадаче здесь используется упрощающее условие, что теплопроводность подложки много больше, чем капли (это выполняется для капли воды на металлической подложке, например, медной, которая нередко применяется в экспериментах с каплями). Это дает граничное условие, задающее касательные напряжения на выпуклой поверхности капли, необходимое для расчета течения Марангони.

Если теплопроводности жидкости и материала подложки соизмеримы, как, например, в капле воды на стекле, то (по сравнению с рассмотренным случаем) будет меньше градиент температуры на поверхности капли. Это, в свою очередь, снизит интенсивность течения Марангони. Но принципиально это не изменит основного вывода, который состоит в том, что имеет место конкуренция двух граничных условий: одно из них связано с градиентом поверхностного натяжения, а другое обусловлено наличием или отсутствием скольжения жидкости на интерфейсе с подложкой. Однако подчеркнем, что для наблюдения конвекции Марангони не желательно использование подложки с низкой теплопроводностью, т. к. это ослабляет роль граничного условия на выпуклой поверхности капли, снижая тепловую нагрузку на жидкость.

Здесь была рассмотрена система, для которой порог отсутствия скольжения уже преодолен при очень малых числах Марангони. Теоретически, такая ситуация возможна для маленькой капли воды на гидрофобной подложке, которая имеет малое сродство к рассматриваемой жидкости.

ВЫВОДЫ

Получено новое аналитическое решение для осесимметричных потоков в медленно испаряющейся полусферической капле с закрепленной контактной линией. Результат найден в предположении малости чисел Рейнольдса, Пекле и Марангони.

Решение соответствует наличию скольжения жидкости на подложке. Если принять условие отсутствия скольжения, мы получим дополнительное ограничение на четные члены в разложении проекций скорости по полиномам и присоединенным функциям Лежандра. В этом случае невозможно ввести независимые граничные условия, которые связывают градиент поверхностного натяжения с сдвиговым напряжением на поверхности капли. При этом потоки Марангони не возникают.

Отсюда следует, что критическое число Марангони может быть связано с переходом течения в режим скольжения по подложке. Причиной такого перехода может стать наличие критической величины сдвигового вязкого напряжения в жидкости возле подложки. Когда тепловая нагрузка, связанная с градиентом поверхностного натяжения, достигает некоторого максимального для данной системы значения, критическое напряжение преодолевается и происходит срыв потока, т. е. условие (78) перестает выполняться и снимается запрет на течение Марангони. Тогда к уже имеющемуся потоку Дигана добавляется тороидальный конвективный поток.

Результаты данной работы могли бы привлечь экспериментаторов к исследованию скорости течения в испаряющейся капле возле подложки при докритических и закритических числах Марангони, чтобы проверить наличие срыва потока, т. е. установления ненулевой скорости течения жидкости, соприкасающейся с подложкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rocha D., Lederer P.L., Dekker P.J. et al. Evaporating sessile droplets: solutal Marangoni effects overwhelm thermal Marangoni flow. *J. Fluid Mech*. 2025. Vol. 1013. P. A39. https://doi.org/10.1017/jfm.2025.10208
2. Hua Hu, Larson R.G. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. no. 9. Pp. 3972–3980. https://doi.org/10.1021/la0475270
3. Hua Hu, Larson R.G. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. no. 9. Pp. 3963–3971. https://doi.org/10.1021/la047528s
4. Hua Hu, Larson R.G. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *J. Phys. Chem. B*. 2006. Vol. 110. no. 14. Pp. 7090–7094. https://doi.org/10.1021/jp0609232
5. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*. 1997. Vol. 389. Pp. 827–829. https://doi.org/10.1038/39827
6. Diddens C., Yaxing Li, Lohse D. Competing Marangoni and Rayleigh convection in evaporating binary droplets. *J. Fluid Mech*. 2021. Vol. 914. P. A23. https://doi.org/10.1017/jfm.2020.734
7. Brutin D. (ed.). *Droplet Wetting and Evaporation: From Pure to Complex Fluids*. Oxford: Academic Press, 2015.
8. Gelderblom H., Diddens C., Marin A. Evaporation-driven liquid flow in sessile droplets. *Soft Matter*. 2022. Vol. 18. no. 45. Pp. 8535–8553. https://doi.org/10.1039/d2sm00931e
9. Lebedev-Stepanov P., Vlasov K. Simulation of self-assembly in an evaporating droplet of colloidal solution by dissipative particle dynamics. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2013. Vol. 432. Pp. 132–138. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.012
10. Kolegov K.S., Barash L.Yu. Applying droplets and films in evaporative lithography. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2020. Vol. 285. P. 102271. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102271
11. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775
12. 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. Vol. 208. P. 112092. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112092
13. Lebedev-Stepanov P.V., Buzoverya M.E., Vlasov K.O. et al. Morphological analysis of images of dried droplets of saliva for determination the degree of endogenous intoxication. *J. Bioinform. Genom*. 2018. Vol. 4. no. 9. https://doi.org/10.18454/jbg.2018.4.9.2
14. Lebedev-Stepanov P., Savenko O. Evaporation of small sessile drop deposited on a horizontal solid surface: New exact solutions and approximations. *Colloids Interfaces*. 2024. Vol. 8. no. 1. P. 2. https://doi.org/10.3390/colloids8010002
15. Xin Zhong, Fei Duan. Disk to dual ring deposition transformation in evaporating nanofluid droplets from substrate cooling to heating. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2016. Vol. 18. no. 30. Pp. 20664–20671. https://doi.org/10.1039/C6CP03231A
16. Nikolov A.D., Wasan D.T., Pingkeng Wu. Marangoni flow alters wetting: Coffee ring and superspreading. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 2021. Vol. 51. P. 101387. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.012
17. Jain A.K., Denner F., van Wachem B. Dispersion of particles in a sessile droplet evaporating on a heated substrate. *Int. J. Multiph. Flow*. 2024. Vol. 180. P. 104956. https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2024.104956
18. Anyfantakis M., Varanakkottu S.N., Rudiuk S. et al. Evaporative optical Marangoni assembly: tailoring the three-dimensional morphology of individual deposits of nanoparticles from sessile drops. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. no. 42. Pp. 37435–37445. https://doi.org/10.1021/acsami.7b11547
19. Tianyi Li, Kar A., Kumar R. Marangoni circulation by UV light modulation on sessile drop for particle agglomeration. *J. Fluid Mech*. 2019. Vol. 873. Pp. 72–78. https://doi.org/10.1017/jfm.2019.373
20. Лебедев-Степанов П.В. Акустические течения в полусферической капле жидкости на вибрирующей подложке. *Акустический журнал*. 2025. Т. 71. № 3. С. 347–359. https://doi.org/10.7868/S3034500625030039
21. Yanshen Li, Cunjing Lv, Zhaohan Li et al. From coffee rings to coffee eyes. *Soft Matter*. 2015. Vol. 11. no. 23. Pp. 4669–4673. https://doi.org/10.1039/C5SM00654F
22. Marica I., Stefan M., Boca S. et al. A simple approach for coffee-ring suppression yielding homogeneous drying patterns of ZnO and TiO_2 nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci*. 2023. Vol. 635. Pp. 117–127. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.113
23. Tian-Shi Wang, Wan-Yuan Shi, Fei Duan. Marangoni convection instabilities in an evaporating droplet on a non-isothermal substrate. *Int. J. Heat Mass Transf*. 2022. Vol. 195. P. 123140. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123140

24. Josyula T., Mahapatra P.S., Pattamatta A. Internal flow in evaporating water drops: dominance of Marangoni flow. *Exp. Fluids*. 2022. Vol. 63. P. 49. https://doi.org/10.1007/s00348-022-03396-8
25. Yequn Tao, Zhiqiang Zhu. Evaporation of nanofluid sessile droplets under Marangoni and Buoyancy effects: Internal convection and instability. *Nanomaterials*. 2025. Vol. 15. no. 4. P. 306. https://doi.org/10.3390/nano15040306
26. Edwards A.M.J., Atkinson P.S., Cheung C.S. et al. Density-driven flows in evaporating binary liquid droplets. *Phys. Rev. Lett*. 2018. Vol. 121. P. 184501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.184501
27. Гаврилина А.А., Бараш Л.Ю. Моделирование нестационарных неустойчивостей Бенара–Марангони в испаряющихся летучих каплях на нагретой подложке. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2021. Т. 159. № 2. С. 359–370. https://doi.org/10.31857/S0044451021020152
28. Tianshi Wang, Sen Wang, Yanan Zou et al. On the flow characteristics and regime transitions of Marangoni instabilities in an evaporating droplet. *Appl. Therm. Eng*. 2026. Vol. 300. Part 1. P. 131261. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2026.131261
29. Barash L.Yu. Marangoni convection in an evaporating droplet: Analytical and numerical descriptions. *Int. J. Heat Mass Transf*. 2016. Vol. 102. P. 445–454. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.042
30. Tarasevich Yu.Yu. Simple analytical model of capillary flow in an evaporating sessile drop. *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71. P. 027301. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.027301
31. Лебедев-Степанов П.В. Конвекция в малой полусферической капле бинарного растворителя: аналитическое решение и приложения. *Коллоидный журнал*. 2025. Т. 87. № 4. С. 346–360. https://doi.org/10.7868/S3034543X25040076
32. Batchelor G.K. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
33. Lebedev-Stepanov P. Stokes flow of incompressible liquid through a conical diffuser with partial slip boundary condition. *J. Fluid Mech*. 2025. Vol. 1024. P. A16. https://doi.org/10.1017/jfm.2025.10874
34. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. Москва-Ижевск: Издательство «ИКИ», 2016.
35. Arfken G.B., Weber H.J., Harris F.E. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*. Oxford: Academic Press, 2012.
36. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, Boca Raton: CRC Press, 2004.
37. Стойлов Ю.Ю. Колебания жидкостей при испарении и парадоксы испаляторов. *Успехи физических наук*. 2000. Т. 170. № 1. С. 41–56. https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200001b.0041

REFERENCES

1. Rocha D., Lederer P.L., Dekker P.J. et al. Evaporating sessile droplets: solutal Marangoni effects overwhelm thermal Marangoni flow. *J. Fluid Mech*. 2025;**1013**:A39. https://doi.org/10.1017/jfm.2025.10208
2. Hua Hu, Larson R.G. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*. 2005;**21**(9):3972–3980. https://doi.org/10.1021/la0475270
3. Hua Hu, Larson R.G. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. *Langmuir*. 2005;**21**(9):3963–3971. https://doi.org/10.1021/la047528s
4. Hua Hu, Larson R.G. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *J. Phys. Chem. B*. 2006;**110**(14):7090–7094. https://doi.org/10.1021/jp0609232
5. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*. 1997;**389**:827–829. https://doi.org/10.1038/39827
6. Diddens C., Yaxing Li, Lohse D. Competing Marangoni and Rayleigh convection in evaporating binary droplets. *J. Fluid Mech*. 2021;**914**:A23. https://doi.org/10.1017/jfm.2020.734
7. Brutin D. (ed.). *Droplet Wetting and Evaporation: From Pure to Complex Fluids*. Oxford: Academic Press, 2015.
8. Gelderblom H., Diddens C., Marin A. Evaporation-driven liquid flow in sessile droplets. *Soft Matter*. 2022;**18**(45):8535–8553. https://doi.org/10.1039/d2sm00931e
9. Lebedev-Stepanov P., Vlasov K. Simulation of self-assembly in an evaporating droplet of colloidal solution by dissipative particle dynamics. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2013;**432**:132–138. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.012
10. Kolegov K.S., Barash L.Yu. Applying droplets and films in evaporative lithography. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2020;**285**:102271. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102271
11. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications. *Russ. Chem. Rev*. 2008;**77**(7):583–600. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775

12. 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;**208**:112092. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.112092
13. Lebedev-Stepanov P.V., Buzoverya M.E., Vlasov K.O. et al. Morphological analysis of images of dried droplets of saliva for determination the degree of endogenous intoxication. *J. Bioinform. Genom*. 2018;**4**(9). https://doi.org/10.18454/jbg.2018.4.9.2
14. Lebedev-Stepanov P., Savenko O. Evaporation of small sessile drop deposited on a horizontal solid surface: New exact solutions and approximations. *Colloids Interfaces*. 2024;**8**(1):2. https://doi.org/10.3390/colloids8010002
15. Xin Zhong, Fei Duan. Disk to dual ring deposition transformation in evaporating nanofluid droplets from substrate cooling to heating. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2016;**18**(30):20664—20671. https://doi.org/10.1039/C6CP03231A
16. Nikolov A.D., Wasan D.T., Pingkeng Wu. Marangoni flow alters wetting: Coffee ring and superspreading. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 2021;**51**:101387. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.08.012
17. Jain A.K., Denner F., van Wachem B. Dispersion of particles in a sessile droplet evaporating on a heated substrate. *Int. J. Multiph. Flow*. 2024;**180**:104956. https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2024.104956
18. Anyfantakis M., Varanakkottu S.N., Rudiuk S. et al. Evaporative optical Marangoni assembly: tailoring the three-dimensional morphology of individual deposits of nanoparticles from sessile drops. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017;**9**(42):37435—37445. https://doi.org/10.1021/acsami.7b11547
19. Tianyi Li, Kar A., Kumar R. Marangoni circulation by UV light modulation on sessile drop for particle agglomeration. *J. Fluid Mech*. 2019;**873**:72—78. https://doi.org/10.1017/jfm.2019.373
20. Lebedev-Stepanov P.V. Acoustic flows in a hemispherical fluid drop on a vibrating substrate. *Acoust. J*. 2025;**71**(3):334—345. https://doi.org/10.1134/S1063771025600093
21. Yanshen Li, Cunjing Lv, Zhaohan Li et al. From coffee rings to coffee eyes. *Soft Matter*. 2015;**11**(23):4669—4673. https://doi.org/10.1039/C5SM00654F
22. Marica I., Stefan M., Boca S. et al. A simple approach for coffee-ring suppression yielding homogeneous drying patterns of ZnO and TiO_2 nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci*. 2023;**635**:117—127. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.113
23. Tian-Shi Wang, Wan-Yuan Shi, Fei Duan. Marangoni convection instabilities in an evaporating droplet on a non-isothermal substrate. *Int. J. Heat Mass Transf*. 2022;**195**:123140. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123140
24. Josyula T., Mahapatra P.S., Pattamatta A. Internal flow in evaporating water drops: dominance of Marangoni flow. *Exp. Fluids*. 2022;**63**:49. https://doi.org/10.1007/s00348-022-03396-8
25. Yequn Tao, Zhiqiang Zhu. Evaporation of nanofluid sessile droplets under Marangoni and Buoyancy effects: Internal convection and instability. *Nanomaterials*. 2025;**15**(4):306. https://doi.org/10.3390/nano15040306
26. Edwards A.M.J., Atkinson P.S., Cheung C.S. et al. Density-driven flows in evaporating binary liquid droplets. *Phys. Rev. Lett*. 2018;**121**:184501. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.184501
27. Gavrilina A.A., Barash L.Yu. Modeling unsteady Bénard—Marangoni instabilities in drying volatile droplets on a heated substrate. *J. Exp. Theor. Phys*. 2021;**132**(2):302—312. https://doi.org/10.1134/S1063776121020114
28. Tianshi Wang, Sen Wang, Yanan Zou et al. On the flow characteristics and regime transitions of Marangoni instabilities in an evaporating droplet. *Appl. Therm. Eng*. 2026;**300**(Part 1):131261. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2026.131261
29. Barash L.Yu. Marangoni convection in an evaporating droplet: Analytical and numerical descriptions. *Int. J. Heat Mass Transf*. 2016;**102**:445—454. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.042
30. Tarasevich Yu.Yu. Simple analytical model of capillary flow in an evaporating sessile drop. *Phys. Rev. E*. 2005;**71**:027301. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.027301
31. Lebedev-Stepanov P.V. Convection in a small hemispherical droplet of binary solvent: Analytical solution and applications. *Colloid J*. 2025;**87**(4):505—517. https://doi.org/10.1134/S1061933X25600514
32. Batchelor G.K. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
33. Lebedev-Stepanov P. Stokes flow of incompressible liquid through a conical diffuser with partial slip boundary condition. *J. Fluid Mech*. 2025;**1024**:A16. https://doi.org/10.1017/jfm.2025.10874
34. Levich V.G. *Fiziko-khimicheskaia gidrodinamika* [*Physico-chemical hydrodynamics*]. Moskva-Izhevsk: Izdatelstvo «IKI», 2016. (In Russ.)
35. Arfken G.B., Weber H.J., Harris F.E. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*. Oxford: Academic Press, 2012.
36. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, Boca Raton: CRC Press, 2004.
37. Stoilov Yu.Yu. Oscillation of evaporating liquids and ispalator paradoxes. *Phys. Usp*. 2000;**43**(1):39—53. https://doi.org/10.1070/PU2000v043n01ABEH000638

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Выполним преобразования:

$$V_{\mathrm{r}} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{a_{\mathrm{l}} l(l+1)}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) + \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1)c_{\mathrm{l}}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}-1} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) =$$
$$= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{a_{\mathrm{l}} l(l+1)}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) + \sum_{l=1}^{2} l(l+1)c_{\mathrm{l}}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}-1} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) + \sum_{l=1}^{\infty} (l+2)(l+3)c_{\mathrm{l}+2}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1} P_{\mathrm{l}+2}(\cos\theta) =$$
$$= \sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1}\left\{\frac{a_{\mathrm{l}} l(l+1)}{4l+6} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) + (l+2)(l+3)c_{\mathrm{l}+2} P_{\mathrm{l}+2}(\cos\theta)\right\} + \sum_{l=1}^{2} l(l+1)c_{\mathrm{l}}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}-1} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) = \quad (1.1)$$
$$= \sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1}\left\{\frac{a_{\mathrm{l}} l(l+1)}{4l+6} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) + (l+2)(l+3)c_{\mathrm{l}+2} P_{\mathrm{l}+2}(\cos\theta)\right\} + 2c_{\mathrm{l}} P_{\mathrm{l}}(\cos\theta) + 6c_2 \frac{r}{R} P_2(\cos\theta),$$

$$V_{\theta} = \sum_{l=1}^{\infty} a_{\mathrm{l}} \frac{l+3}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(\cos\theta) + \sum_{l=1}^{\infty} c_{\mathrm{l}}(l+1)\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}-1} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(\cos\theta) =$$
$$= \sum_{l=1}^{\infty} a_{\mathrm{l}} \frac{l+3}{4l+6}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(\cos\theta) + \sum_{l=1}^{2} c_{\mathrm{l}}(l+1)\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}-1} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(\cos\theta) + \sum_{l=1}^{\infty} c_{\mathrm{l}+2}(l+3)\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1} P_{\mathrm{l}+2}^{\mathrm{l}}(\cos\theta) = \quad (1.2)$$
$$= \sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1}\left\{a_{\mathrm{l}} \frac{l+3}{4l+6} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(\cos\theta) + c_{\mathrm{l}+2}(l+3) P_{\mathrm{l}+2}^{\mathrm{l}}(\cos\theta)\right\} + 2c_{\mathrm{l}} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(\cos\theta) + 3c_2 \frac{r}{R} P_2^{\mathrm{l}}(\cos\theta).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Подставляя (16) в условие (7), получаем:

$$V_{\theta}\left(r, \frac{\pi}{2}\right) = \sum_{l=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{\mathrm{l}+1}\left\{a_{\mathrm{l}} \frac{l+3}{4l+6} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(0) + c_{\mathrm{l}+2}(l+3) P_{\mathrm{l}+2}^{\mathrm{l}}(0)\right\} + 2c_{\mathrm{l}} P_{\mathrm{l}}^{\mathrm{l}}(0) + 3c_2 \frac{r}{R} P_2^{\mathrm{l}}(0) = 0, \quad (2.1)$$

где [20]:

$$P_{2\mathrm{n}}^{\mathrm{l}}(0) = 0, \quad (2.2)$$

$$P_{2\mathrm{n}-1}^{\mathrm{l}}(0) = (-1)^{\mathrm{n}} \frac{(2n)!}{2^{2\mathrm{n}-1} n!(n-1)!}, \quad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots. \quad (2.3)$$

Отсюда:

$$V_{\theta}\left(r, \frac{\pi}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{2\mathrm{n}}\left\{a_{2\mathrm{n}-1} \frac{2n+2}{8n+2} P_{2\mathrm{n}-1}^{\mathrm{l}}(0) + c_{2\mathrm{n}+1}(2n+2) P_{2\mathrm{n}+1}^{\mathrm{l}}(0)\right\} - 2c_{\mathrm{l}} = 0. \quad (2.4)$$

Делая преобразования:

$$V_{\theta}\left(r, \frac{\pi}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{2\mathrm{n}} (2n+2)\left\{\frac{a_{2\mathrm{n}-1}}{8n+2}(-1)^{\mathrm{n}} \frac{(2n)!}{2^{2\mathrm{n}-1} n!(n-1)!} + c_{2\mathrm{n}+1}(-1)^{\mathrm{n}+1} \frac{\big(2(n+1)\big)!}{2^{2(\mathrm{n}+1)-1}(n+1)!n!}\right\} - 2c_{\mathrm{l}} = 0,$$

$$V_{\theta}\left(r, \frac{\pi}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{2\mathrm{n}} (-1)^{\mathrm{n}} (2n+2) \frac{(2n)!}{2^{2\mathrm{n}-1} n!(n-1)!}\left\{\frac{a_{2\mathrm{n}-1}}{8n+2} - c_{2\mathrm{n}+1} \frac{(2n+1)(2n+2)}{2^2 n(n+1)}\right\} - 2c_{\mathrm{l}} = 0,$$

получаем:

$$V_{\theta}\left(r, \frac{\pi}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{r}{R}\right)^{2\mathrm{n}} \frac{(-1)^{\mathrm{n}} (2n+2)(2n)!}{2^{2\mathrm{n}} n!(n-1)!}\left\{\frac{a_{2\mathrm{n}-1}}{4n+1} - c_{2\mathrm{n}+1} \frac{2n+1}{n}\right\} - 2c_{\mathrm{l}} = 0. \quad (2.5)$$

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Лебедев-Степанов Петр Владимирович – канд. физ.-мат. наук; вед. науч. сотр., Отделение Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Российская Федерация
E-mail: petrls@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-7009-4319

ABOUT THE AUTHOR

Lebedev-Stepanov, Petr V. – Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Leading Researcher, A.V. Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russian Federation
E-mail: petrls@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-7009-4319

Поступила в редакцию 04.06.2026
После доработки 25.07.2026
Принята к публикации 28.07.2026