

Учреждение Российской Академии наук
Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН

На правах рукописи

Бараш Лев Юрьевич

**Испарение и динамика лежащей на
подложке капли**

01.04.02 – Теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена в *Институте теоретической физики*
им. Л.Д. Ландау Российской Академии Наук.

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,*
Щур Л.Н.

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук,*
Иногамов Н.А.

кандидат физико-математических наук
Петросян А.С.

Ведущая организация: *Омский государственный университет*
им. Ф.М. Достоевского

Защита состоится 25 декабря 2009 г. в 12 часов на заседании диссер-
тационного совета Д 002.207.01 при *Институте теоретической физики*
им. Л.Д. Ландау РАН, по адресу: 142432, Московская обл., Ногинский
р-н., город Черноголовка, *Институт физики твердого тела РАН.*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *Института теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН.*

Автореферат разослан «_____» _____ 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

доктор физико-математических наук

Гриневич П.Г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Задача об испарении капли в окружающий газ, начиная с работ Максвелла, рассматривалась в основном как диффузия пара с поверхности капли. Классическая квазистационарная теория испарения капли не включает в себя эффекты динамики жидкости в капле, и лишь частично учитывает простейшие элементы теплообмена. В последние годы задача об испарении капель вновь привлекла к себе значительное внимание в связи с новыми приложениями. Речь идет о приготовлении наноматериалов, изучении растяжения молекул ДНК и метода изображений ДНК [1, 2], методах кристаллографии протеинов [3], разработке современных методов печати для струйных принтеров [4] и ряде других направлений. Особый интерес представляет исследование образования наноструктур при испарении капли, содержащей коллоидный раствор наночастиц [5, 6]. Одна из характерных постановок эксперимента состоит в наблюдении лежащей на подложке капли, испаряющейся в режиме пиннинга контактной линии. При этом структуры из наночастиц могут возникать на поверхности капли в процессе испарения, а также оставаться на подложке после высыхания. Важный пример представляет самосборка наночастиц в однослойные упорядоченные суперрешетки [5, 6]. Другим примером, в котором проявляется также депиннинг контактной линии, является так называемый эффект кофейных колец [7–10]. Все это вместе обусловило интерес к проблеме и значительную активность экспериментаторов и теоретиков в этой области в последние годы.

Для теоретического изучения такого рода задач известная до недавнего времени теория испарения капель оказалась недостаточной, слишком упрощенной и не учитывающей целый ряд важных процессов. Так,

возникли вопросы о роли пиннинга контактной линии при испарении, а также и о характере гидродинамических явлений, протекающих в испаряющейся капле капиллярного размера. Изучение гидродинамических процессов важно, поскольку структура гидродинамических течений в испаряющейся капле сказывается на формировании и геометрии возникающих при испарении наноструктур. В результате в последнее время произошло существенное развитие в экспериментальных исследованиях и были поняты и описаны теоретически некоторые важные и не рассматривавшиеся ранее свойства основных физических процессов, происходящих в испаряющейся капле [7, 8, 11–13].

В частности, было показано, что плотность потока испарения неоднородно распределена вдоль поверхности капли, а в режиме пиннинга эта величина увеличивается с приближением к контактной линии и имеет на ней интегрируемую особенность [7, 8]. Поток массы при испарении и соответствующий теплообмен изменяют распределение температуры вдоль поверхности капли и, вследствие зависящего от температуры поверхностного натяжения, приводят к возникновению сил Марангони. Эти силы вызывают конвекцию внутри капли [12–15], которая качественно отличается от классической конвекции Марангони, изученной в системах с простой плоской геометрией. Было также показано, что при определенных условиях величина теплопроводности подложки определяет знак тангенциальной компоненты градиента температуры на поверхности капли вблизи контактной линии, и, вследствие этого, влияет на направление конвекции внутри капли [11].

Недавно в литературе появились попытки развить более полную теорию процесса испарения, включающую как диффузию пара в воздухе так и эффекты гидродинамики и теплообмена. В имеющихся в литературе работах рассматривается квазистационарная задача (см., например,

[12, 13]), а полное динамическое описание испарения и динамики жидкой капли до сих пор отсутствует. В предлагаемой диссертации развит теоретический подход, позволяющий более полно учитывать существенные компоненты процесса испарения, именно, гидродинамику, диффузию пара в воздухе и пространственное распределение температур в испаряющейся лежащей на подложке капле. Это позволяет, в частности, проследить временную эволюцию конвективных процессов и образования вихревых структур при испарении.

Цель диссертационной работы

1. Развитие теоретического описания и численного расчета процесса испарения и гидродинамики лежащей на подложке капли на основе совместного расчета уравнений Навье-Стокса для жидкости в капле, уравнения диффузии для пара, которое определяет процесс испарения, и уравнения теплопроводности, которое определяет пространственное распределение температуры в капле.
2. Изучение с помощью развитого метода образования и динамики вихревых структур в испаряющейся капле капиллярного размера вследствие действия сил Марангони на поверхности капли. Анализ роли инерционных членов в уравнении Навье-стокса и членов описывающих конвективный теплообмен.
3. Изучение изменения формы поверхности капли с учетом влияния гидродинамических эффектов и сил тяжести. Выяснение степени отклонения формы лежащей капли от сферической.

Основные результаты

1. Проведен численный расчет и получено теоретическое описание процесса испарения и гидродинамики лежащей на подложке кап-

ли в режиме пиннинга контактной линии. На основе совместного решения уравнений Навье-Стокса для жидкости в капле, уравнения диффузии для пара и уравнения теплопроводности, найдены изменяющиеся со временем пространственные распределения температуры и гидродинамических скоростей и локальные скорости испарения.

2. Найдены несколько стадий динамики обусловленной силами Марангони конвекции, характеризующихся числом вихрей в капле и их пространственным расположением в ней. На ранней стадии образуются приповерхностные вихри, которые индуцируют немонотонное пространственное распределение температуры вдоль поверхности капли. Максимальное число приповерхностных вихрей в капле определяется размером ячейки Марангони, который можно оценить аналогично случаю плоского жидкого слоя. Число вихрей быстро уменьшается со временем, а вихревые структуры захватывают объем капли, эволюционируя в состояние с тремя вихрями, а в конечном счете – в квазистационарное состояние с одним вихрем, существующее более половины времени испарения.
3. Уравнения Навье-Стокса и граничные условия к ним для вязкой жидкости капиллярного размера сформулированы в криволинейных координатах, отвечающих геометрии поверхности. Это позволяет описать гидродинамику капель и менисков и учесть влияние гидродинамики и сил тяжести на изменение формы поверхности. Эти результаты использованы для численных расчетов и для оценок.
4. Проведено моделирование локального потока испарения капли с

учетом нестационарных эффектов в диффузии пара. Численные результаты по зависящей от времени скорости испарения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

5. Вычисленная временная зависимость контактного угла хорошо совпадает с экспериментальной зависимостью наклона упорядоченной решетки из наночастиц от времени.

Научная новизна и достоверность

Результаты диссертационной работы получены впервые, ее выводы обоснованы надежностью применявшихся при исследовании современных методов теоретической и вычислительной физики и подтверждаются результатами апробации работы.

Научная и практическая ценность

Полученные новые результаты позволяют понять динамику физических процессов, происходящих при испарении капли, процесс образования вихревых конвективных структур в капле и их эволюцию со временем. В дальнейшем полученные результаты могут быть применены для исследований образования наноструктур при испарении капли.

Создана теоретическая основа для численного моделирования и описания динамики конвекции и формы поверхности в каплях и менисках капиллярного размера.

Апробация работы

Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях», 2008, на семинаре по вычислительным технологиям в естественных науках «Методы численного моделирования актуальных задач», ИКИ РАН, 2009, и на семинарах в ИТФ им. Л.Д. Ландау.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано три печатных работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, приложения, заключения и списка литературы.

Краткое содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Глава 1 посвящена описанию и расчету формы лежащей на подложке капли при учете силы тяжести и гидродинамических эффектов. В развитом в диссертации подходе для этой цели проводится совместное рассмотрение граничных условий на поверхности жидкой капли и соответствующих гидродинамических уравнений вблизи поверхности. Результаты этой главы используются далее в диссертации как важная часть решения полной задачи о процессе испарения.

Сначала задача рассматривается в квазистационарном приближении, в котором равновесная форма поверхности в каждый момент времени определяется квазистационарными условиями, отвечающими массе капли на данный момент времени. Для капли с осевой симметрией координаты параметризуются и разделяются. Тогда уравнение Лапласа для разности давлений на поверхности капли преобразуется к виду системы дифференциальных уравнений, допускающей решение стандартными численными методами. Приведен алгоритм вычисления массы капли для заданной формы поверхности, а также алгоритм решения обратной

задачи о нахождении кривизны поверхности k_0 в вершине капли по ее заданной массе. Величина k_0 входит в граничные условия для уравнений, определяющих форму поверхности.

Далее рассмотрена пригодность обычно используемого в литературе приближения формы поверхности капли в виде сферической чаши. Для оценки относительной роли гравитационных сил в формировании профиля лежащей капли следует использовать модифицированное число Бонда $B_0 = \rho g h r_0 / (2\sigma \sin \theta)$. Здесь r_0, h, θ и σ есть, соответственно, радиус контактной линии, высота капли, контактный угол и поверхностное натяжение. Приближение сферической чаши оправдано в случае $B_0 \ll 1$. Для капли капиллярного размера, как правило, $B_0 \sim 1$, и тогда отклонения формы лежащей капли от сферической чаши оказываются существенны, по крайней мере для локальных характеристик капли. Таким образом, отклонения от формы сферической чаши заметно сказываются на локальной кривизне поверхности и локальном потоке испарения, в то время как при нахождении интегральных характеристик, какой является полная скорость испарения капли, аппроксимация поверхности в виде сферической чаши все еще применима с разумной точностью.

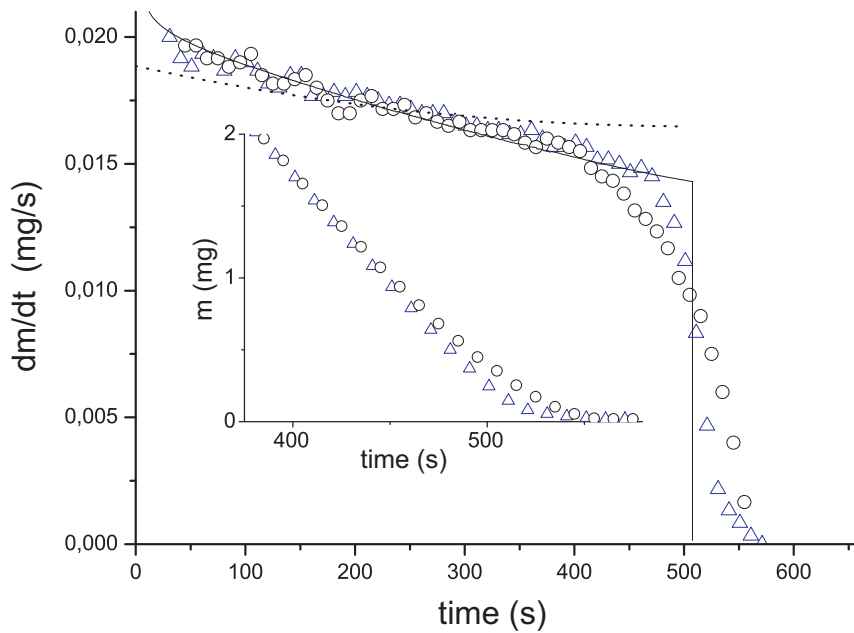
Для учета гидродинамических эффектов при определении формы капли уравнения Навье-Стокса и граничные условия к ним сформулированы в криволинейных координатах, связанных с геометрией границы раздела жидкость-газ. Входящие в уравнение Навье-Стокса дифференциальные формы выписаны в явном виде через компоненты метрического тензора и соответствующие символы Кристоффеля, согласно общим правилам. Аналогично уравнениям Навье-Стокса и компонентам вязкого тензора напряжений, в координатах поверхности капли записываются граничные условия. В частности, для осесимметричной капли получены граничные условия для завихренности и функции тока на поверхности.

На этой основе развит метод моделирования формы поверхности с учетом влияния сил тяжести и гидродинамических движений. Полученные результаты используются далее для численных расчетов и для оценок. В частности, показано, что эффекты, связанные с гидродинамическим давлением, возрастают с увеличением разности температур между подложкой и вершиной капли, и с увеличением производной поверхностного натяжения по температуре.

В **главе 2** изучены временная зависимость и пространственное распределение концентрации пара в воздухе, описываемые уравнением диффузии. Сформулированы граничные условия к этому уравнению. Зависящий от времени локальный поток испарения J связан с концентрацией паров в воздухе u выражением $J = |D\nabla u|$, где D – коэффициент диффузии. Следует подчеркнуть существенное отличие детально изученной во многих работах классической постановки задачи об испарении капли от задачи об испарении лежащей капли в режиме пиннинга контактной линии. Речь идет, прежде всего, о недавно предсказанной сильной неоднородности распределения локального потока испарения вдоль поверхности. Этот поток увеличивается с приближением к контактной линии и имеет на ней интегрируемую особенность [7, 8].

Результаты проведенных в диссертации расчетов показывают, что учет неоднородного распределения локального потока важен при количественном рассмотрении задачи. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными по зависящей от времени скорости испарения лежащей капли толуола показано на рисунке 1. Это сравнение позволяет также определить из расчетов коэффициент диффузии паров толуола $D = 0.145 \text{ см}^2/\text{с}$. Это примерно в полтора раза меньше, чем дает качественная оценка. Все приведенные рисунки рассчитаны для параметров этого эксперимента, капли толуола с начальным объемом 10 мкл и

Рис. 1. Скорость испарения капли dm/dt . Экспериментальные данные для испарения чистого толуола (кружки) и коллоидного раствора золотых наночастиц в толуоле (треугольники). Сплошная линия изображает результаты численного расчета, полученные в полной схеме расчета для диффузии паров. Пунктирная линия получена при упрощающем предположении об однородности локального потока испарения вдоль поверхности капли и его неизменности во времени. Вкладка к рисунку: изменение массы на последней стадии испарения.



радиусом контактной линии 0.2 см.

Полученная в диссертации теоретическая зависимость контактного угла лежащей на подложке капли от времени находится в хорошем согласии с данными о контактных углах, экспериментально найденными в работе [5] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, исходя из временной зависимости наклона находящейся на поверхности капли упорядоченной решетки из наночастиц.

Количественное сравнение решений стационарного и нестационарного уравнения диффузии, с зависящей от времени формой поверхности капли капиллярного размера в качестве граничных условий, пока-

зывает, что нестационарные поправки заметны и могут достигать 5% от величины скорости испарения. Если же рассматривать решение с фиксированными граничными условиями, то зависящие от времени поправки к полной скорости испарения описываются выражением $J(r, t) = J(r, \infty) \left(1 + Ar_0/(2\sqrt{Dt})\right)$ с очень хорошей точностью. Даже в конце процесса испарения приведенная нестационарная поправка еще может превышать 1%. Затухание $\propto 1/\sqrt{t}$ было известно ранее в литературе для однородного испарения с поверхности, и подтверждается в диссертации при учете неоднородной локальной плотности испарения.

Одна из основных проблем численного моделирования нестационарной задачи диффузии состоит в оптимальном выборе узлов сетки, позволяющем детально описать наиболее важную область испарения вблизи поверхности капли, и в то же время охватить по возможности больший объем, на границе которого накладываются асимптотические условия на бесконечности. С этой целью в диссертации предложено использовать сетку с неравномерным шагом, достаточно мелким вблизи поверхности и экспоненциально увеличивающимся при удалении от капли. В развитом подходе увеличение шага согласовано с экспоненциальной асимптотикой спада плотности пара вдали от капли. Для решения сеточной задачи используется неявный метод с переменной направлений, а также граничная интерполяция на каждом граничном узле вблизи поверхности капли. Проведенные в диссертации расчеты показывают эффективность предложенного метода.

Глава 3 посвящена изучению гидродинамических явлений, протекающих в испаряющейся капле. Эта глава является центральной в диссертационной работе. Для решения поставленной задачи учитываются практически все аспекты процесса испарения. Расчитанные во второй главе неоднородно распределенные локальные потоки испарения приво-

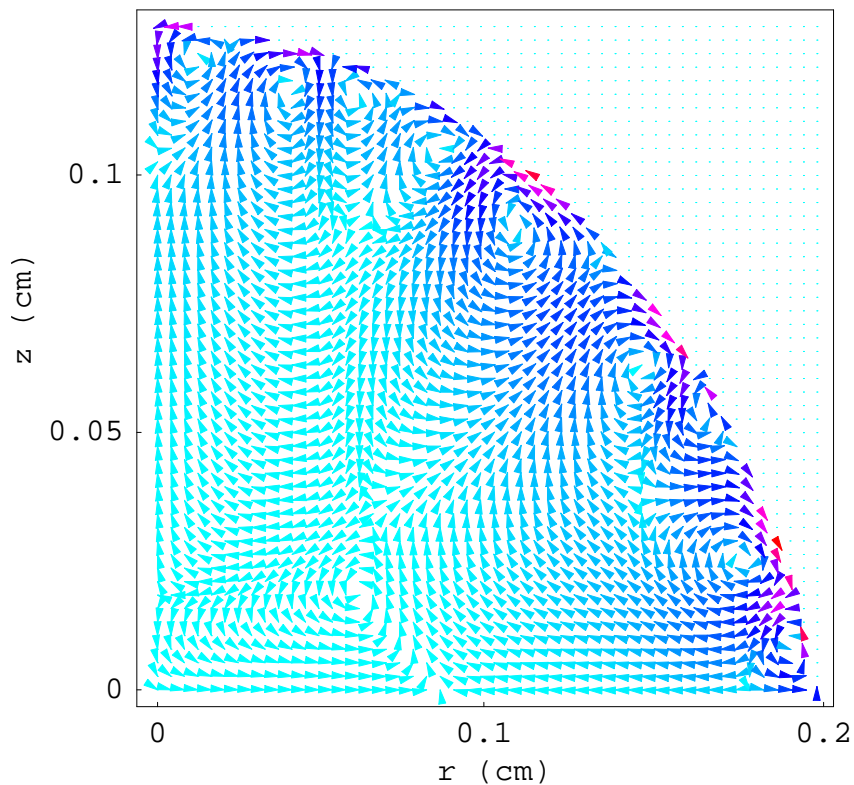
дят к неоднородному распределению температуры на поверхности капли. Возникающие вследствие этого силы Марангони индуцируют конвекцию в капле.

Указанные процессы рассматриваются самосогласованно, поскольку они являются взаимозависимыми. По этой причине проводится совместное решение уравнений гидродинамики для жидкости в капле, уравнения диффузии для пара и уравнения теплопроводности, которое определяет пространственное распределение температуры в капле. При этом в каждый новый момент времени форма поверхности капли определяется заново с учетом потери ее массы и полученного на предшествующем шаге распределения гидродинамического давления. При изучении указанных вопросов использованы результаты предыдущих глав диссертации.

Проведенные в третьей главе расчеты позволяют изучить образование и динамику вихревых структур в испаряющейся капле капиллярного размера. Для совместного решения уравнений гидродинамики и теплопроводности в осесимметричной задаче сформулированы уравнения и граничные условия для функции тока, для завихренности и для температуры. Расчеты проводятся с учетом инерциальных членов в уравнениях Навье-Стокса, включая временные производные. Профили температуры, локальные скорости испарения и распределения гидродинамических скоростей получены для каждой стадии конвекции.

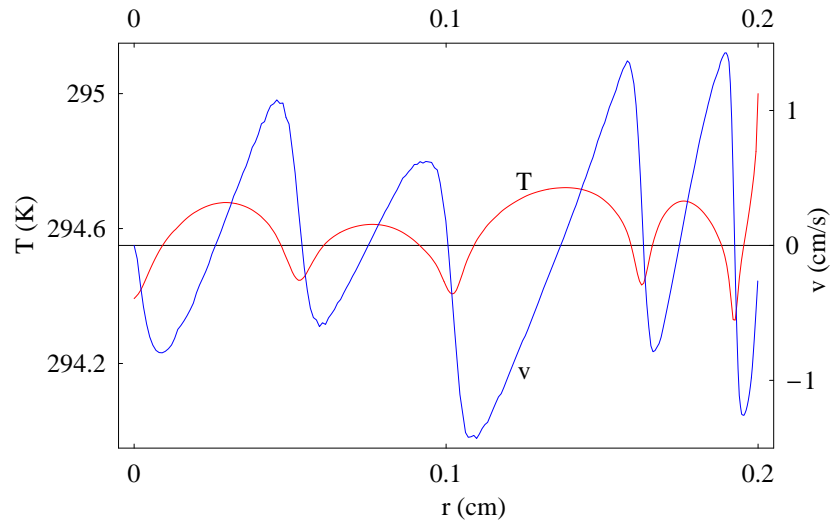
Граничные условия при описании динамики жидкости в капле включают изменение температуры вдоль поверхности капли вследствие зависимости поверхностного натяжения от температуры. Влияние гидродинамических движений на теплообмен в жидкости учитывается в конвективных членах уравнения теплопроводности. Учтено также, что локальный поток испарения связан с переносом тепла и, в частности, с градиентом температуры на поверхности капли.

Рис. 2. Поле скоростей в капле при $t=0.16$ сек.



Проведенное моделирование показывает наличие характерной ранней стадии динамики конвекции Марангони в испаряющейся лежащей на подложке капле. Для разных жидкостей и капель разного размера, вихри в капле первоначально возникают около ее поверхности. Например, для капли толуола объемом 10 мкл этот режим быстро появляется и эволюционирует в течение первых ≈ 0.3 с. Хотя по сравнению с полным временем испарения ≈ 550 с это очень короткий временной интервал, этого достаточно для возможности экспериментального наблюдения найденных приповерхностных вихрей. Со временем размер вихрей увеличивается, их число уменьшается и конвекция Марангони охватывает объем капли. Приповерхностные вихри изображены на рисунке 2, где вихревая структура содержит 4 пары приповерхностных вихрей и угловой вихрь. Как видно из рисунка 3, экстремумы поверхностной тем-

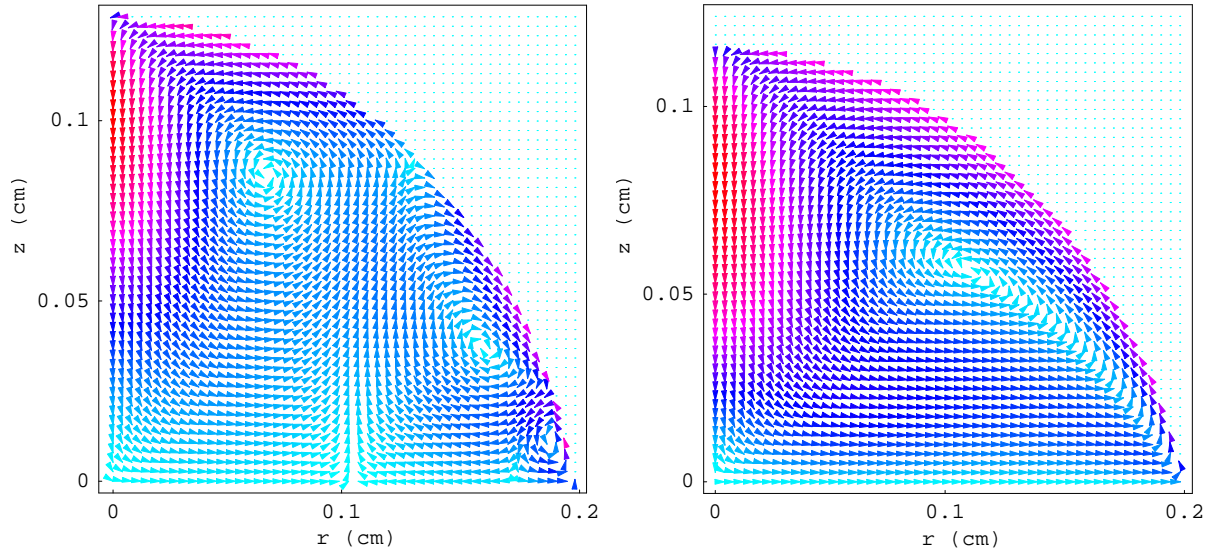
Рис. 3. Температура и скорость вдоль поверхности капли как функции r при $t=0.16$ сек. (это соответствует рис. 2).



пературы соответствуют изменению знака тангенциальной компоненты скорости на поверхности. Это объясняется тем, что жидкость движется на поверхности от более горячих областей к более холодным, поскольку поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры. Движение жидкости приводит к перераспределению температуры вследствие конвективного переноса тепла. Соответственно, распределение поверхностной температуры на рис. 3 оказывается немонотонным вдоль поверхности и имеет 9 экстремумов.

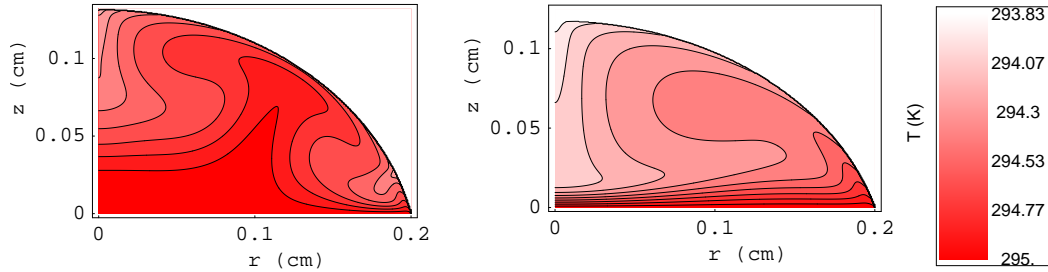
В диссертации показано, что максимальное число приповерхностных вихрей в капле определяется характерным размером ячейки Марангони, если оценку провести аналогично способу, используемому для плоского жидкого слоя. Существование приповерхностных вихрей и соответствующих экстремумов в профиле поверхностной температуры становится более выраженным при уменьшении вязкости жидкости. Приповерхностные вихри исчезают при слишком больших значениях вязкости, например, когда вязкость увеличивается более чем в 4 раза при сохранении других экспериментальных параметров капли толуола.

Рис. 4. Слева: распределение скорости для $t = 0.5$ с. Стадия динамики капли с тремя вихрями длится начиная с $t \approx 0.45$ с до $t \approx 2.0$ с. Справа: распределение скорости для $t = 30$ с. Эта стадия длится в интервале времени от $t \approx 2.0$ с до $t \approx 250$ с.



С увеличением размера приповерхностных вихрей и развитием конвекции в объеме, на промежуточном этапе возникает состояние с тремя вихрями в капле, которое формирует распределение скорости и температуры. Это показано на рисунках 4 и 5 слева. В процессе существования трех вихрей угловой вихрь начинает расти за счет двух других вихрей, и в конечном счете занимает весь объем капли. Такая устойчивость углового вихря объясняется высокой теплопроводностью подложки и большим потоком испарения вблизи контактной линии. Пространственная зависимость температуры вдоль поверхности капли немонотонна, если капля содержит более одного вихря (см. рис. 5). На рисунках 4 и 5 справа изображена конвекция с одним объемным вихрем, которая представляет собой одну из основных стадий конвективной динамики жидкости в испаряющейся капле, в течение которой испаряется значительная часть ее массы. Предшествующие работы о конвекции в капле использовали

Рис. 5. Распределение температуры в капле для стадии динамики капли с тремя вихрями (слева) и с одним вихрем (справа). Распределения взяты для моментов времени $t = 0.5$ с и $t = 30$ с соответственно. Шкала температур показана в правой части рисунка.



квазистационарный подход, что позволяло описать только конечную квазистационарную стадию конвекции с одним вихрем.

В режиме пиннинга контактной линии приплюснутость формы капли увеличивается со временем и квазистационарное состояние с одним вихрем теряет свою устойчивость. При этом вихрь приобретает выраженный нестационарный характер в связи с возникающими пульсациями движения жидкости. В конечном счете в сильно приплюснутой капле возникают квазистационарные состояния с несколькими вихрями, пока пиннинг контактной линии не будет разрушен.

Численные расчеты динамики жидкости тестировались на сетках разного размера. Соответствующие результаты качественно совпали и показали надежную сходимость количественных результатов.

В **заключении** сформулированы основные результаты работы.

Публикации автора по теме диссертации

1. L.Yu. Barash, T.P. Bigioni, V.M. Vinokur, and L.N. Shchur, *Evaporation and fluid dynamics of a sessile drop of capillary size*, Phys. Rev. E **79**, 046301 (2009).
2. L.Yu. Barash, *Influence of gravitational forces and fluid flows on the shape*

of surfaces of a viscous fluid of capillary size, Phys. Rev. E **79**, 025302(R) (2009).

3. Л.Ю. Бараш, Л.Н. Щур, В.М. Винокур, Т.П. Бигиони, *Испарение и гидродинамика лежащей на подложке капли капиллярного размера*, Труды Семинара по вычислительным технологиям в естественных науках. Вып. 1. Вычислительная физика / Под ред. Р. Р. Назирова. М.: Изд-во КДУ, 2009, стр.217–224.

Литература

- [1] J. P. Jing et. al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **95**, 8046 (1998).
- [2] C. Hsieh, L. Li, R. G. Larson, J. Non-Newtonian Fluid Mech **113**, 147 (2003).
- [3] A. S. Dimitrov et. al., Langmuir **10**, 432 (1994).
- [4] J. Jong et. al., Appl. Phys. Lett. **91**, 204102 (2007).
- [5] S. Narayanan, J. Wang, X. M. Lin, Phys. Rev. Lett. **93**, 135503 (2004).
- [6] T. P. Bigioni, X. M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, H. M. Jaeger, Nature Materials **5**, 265 (2006).
- [7] R. D. Deegan et al., Nature **389**, 827 (1997).
- [8] R. D. Deegan et al., Phys. Rev. E **62**, 756 (2000).
- [9] L. V. Govor, G. Reiter, J. Parisi, G. H. Bauer, Phys. Rev. E **69**, 061609 (2004).
- [10] R. Zheng, Y. O. Popov, T. A. Witten, Phys.Rev. E **72**, 046303 (2005).
- [11] W. D. Ristenpart, P. G. Kim, C. Domingues, J. Wan, H. A. Stone, Phys. Rev. Lett. **99**, 234502 (2007).
- [12] H. Hu, R. G. Larson, Langmuir **21**, 3972 (2005).
- [13] F. Girard, M. Antoni, S. Faure, A. Steinchen, Langmuir **22**, 11085 (2006).
- [14] A. Oron, S. H. Davis, S. G. Bankoff, Rev. Mod. Phys. **69**, 931 (1997).
- [15] X. Xu, J. Luo, Appl. Phys. Lett. **91**, 124102 (2007).