

## Влияние режима испарения на пространственное перераспределение компонентов в испаряющейся капле жидкости на твердой горизонтальной подложке

© Ю.Ю. Тарасевич, О.П. Исакова, В.В. Кондухов, А.В. Савицкая

Астраханский государственный университет,  
414056 Астрахань, Россия

(Поступило в Редакцию 26 января 2009 г.)

С использованием уравнения конвекции-диффузии исследуется влияние характера испарения на перераспределение веществ внутри высыхающей капли многокомпонентной жидкости. Показано, что диффузия противодействует выносу на край испаряющейся капли веществ с большим коэффициентом диффузии. Конкретный модельный закон, описывающий плотность потока пара, качественно не влияет на характер перераспределения веществ.

### Введение

В последние десятилетия внимание исследователей привлекли процессы, протекающие при испарении капля жидкости с твердой горизонтальной подложки. Этот интерес вызван, прежде всего, многочисленными приложениями. Процессы, протекающие при испарении капли, находят применение в производстве наноструктур [1], создании структурированных поверхностей [2], для растягивания ДНК и РНК [3], в кристаллографии белка, в медицинской диагностике [4,5], полиграфии и многих других приложениях. Однако физические основы и механизмы процессов саморганизации в многокомпонентных жидкостях до сих пор не выяснены в полной мере, что не позволяет перейти от качественных к количественным методам медицинской диагностики, эффективно управлять процессами производства наноматериалов. Проводимое нами исследование направлено на выявление механизмов саморганизации, протекающих при испарении капля жидкостей, что, как нам кажется, будет способствовать решению этих актуальных задач.

В последние годы в медицине для целей экспресс-диагностики нашел применение метод „клиновидной дегидратации“ [5]. Метод позволяет на основании анализа структур, образовавшихся при высыхании капля биологической жидкости (например, сыворотки крови), выявлять широкий набор различных заболеваний [4–9]. В его основе лежит явление дегидратационной саморганизации белка. Явление известно в медицинских кругах по меньшей мере полвека [10]. В нашей стране в исследование явления внесли вклад различные медики [4,5,11,12]. К огромному сожалению, физики, химики, математики проблеме саморганизации биологических жидкостей при высыхании уделяют явно недостаточное внимание.

На основании анализа наблюдаемых структур можно выявить патологические процессы, протекающие в организме человека. Как правило, у здорового человека наблюдается симметричный радиальный характер расщепления образца. У человека с патологическим процессом расщепление имеет хаотический характер; при

этом могут наблюдаться различные структуры в виде бляшек, спиральных трещин, языков Арнольда, ковров Серпинского и многие другие. Несмотря на явные преимущества (исключительную простоту, позволяющую использовать метод для скрининговых обследований) метод имеет существенный недостаток — он основывается на визуальном сравнении структур, что затрудняет формализацию результатов. Поскольку механизмы саморганизации не вполне ясны, нет возможности построить диагностику на основе анализа изменений количественных характеристик свойств биологических жидкостей (например, вязкости, поверхностного натяжения и т.д.). В отличие от качественных методов медицинской диагностики, основанных на эффекте дегидратационной саморганизации и применяющихся в настоящее время, методы, опирающиеся на четкое представление о физических процессах и изменениях физико-химических свойств биологических жидкостей, позволяют использовать в диагностике количественные характеристики.

В настоящее время стало очевидно, что при высыхании капля биологической жидкости протекает множество разнообразных процессов различной природы от нано- до макроуровня. В частности, происходит перераспределение компонентов: белок накапливается преимущественно по краям капли, в то время как соль распределена по диаметру капли более или менее равномерно. Кроме того, в объеме капли происходит агрегация молекул белка, которые образуют мицеллы, а в результате дальнейшей агрегации — зародыши новой белковой фазы в растворе [13]. В то же время, на краю капли происходит образование белкового геля. Причем гель образуется по современным представлениям одновременно с участием различных механизмов: из отдельных молекул белка и путем объединения зародышей новой фазы — кластеров белка.

Механизмы переноса коллоидных частиц в высыхающих каплях в настоящее время достаточно хорошо изучены как экспериментально, так и теоретически [14–19], однако влияние диффузии на перемещение внутри капли молекул малого размера (соли) изучено

еще недостаточно [20,21]. В настоящей работе анализируется влияние выбора модельного закона испарения на перераспределение веществ внутри высыхающей капли многокомпонентной жидкости.

## 1. Теоретический анализ

Рассмотрим сидячую каплю, которая испаряется в условиях пиннинга линии трехфазного контакта. Будем исходить из того, что толщина капли незначительна по сравнению с ее диаметром. В этом случае можно ограничиться исследованием усредненной по высоте концентрации, изучая только ее распределение вдоль радиуса капли. Начнем рассмотрение со случая, когда имеется только одно растворенное вещество.

Запишем закон сохранения вещества для раствора в целом

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t}(r \rho h v) + J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} = 0, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность раствора,  $v$  — скорость капиллярного течения внутри капли,  $J$  — плотность потока пара с поверхности капли,  $h$  — толщина капли. Все величины полагаются зависящими как от координаты  $r$ , так и от времени  $t$ . Здесь и далее, когда это возможно, будем опускать аргументы для сокращения записи. Формула (1) совпадает с выражением, полученным в [16], с той лишь разницей, что будем полагать плотность вещества зависящей от координаты и времени.

Для растворенного компонента закон сохранения вещества имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t}(r \rho h c v) = 0, \quad (2)$$

где  $c$  — концентрация,  $\tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v} + \mathbf{v}_{\text{diff}}$  — скорость перемещения растворенного компонента, вызванная как капиллярным течением, так и диффузией [22, с. 800]. Здесь  $c \mathbf{v}_{\text{diff}} = -D \text{grad } c$ , где  $D$  — коэффициент диффузии, тогда

$$v_{\text{diff}} = -\frac{D}{c} \frac{\partial c}{\partial r}. \quad (3)$$

Уравнение (2) с учетом (1) и (3) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left( r D \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{D}{\rho h} \frac{\partial c}{\partial r} \frac{\partial(\rho h)}{\partial r} \\ + \frac{c J}{\rho h} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Заметим, что в частном случае полученное уравнение переходит в хорошо известное уравнение конвекции-диффузии [23].

Форма профиля капли и поле скоростей внутри капли может быть определено с помощью уравнения Навье-Стокса [18,24–27]. Поскольку нас не интересует поле скоростей внутри капли, а только усредненная по

высоте скорость капиллярного течения, то она может быть найдена из уравнения (1) в предположении, что плотность раствора остается постоянной [16]. Для малой концентрации растворенных компонентов и начальных стадий испарения такое предположение представляется вполне разумным. Тогда

$$v = -\frac{1}{\rho h} \int_0^r \left( J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} + \rho \frac{\partial h}{\partial t} \right) r dr. \quad (5)$$

Воспользуемся тем фактом, что отклонение формы капли от сферического сегмента на начальной стадии испарения весьма незначительно [16]. В этом случае

$$h(r, t) = \sqrt{\left(\frac{h(0, t)^2 + R^2}{2h(0, t)}\right)^2 - r^2} - \frac{R^2 - h(0, t)^2}{2h(0, t)},$$

где  $h(0, t)$  — высота капли в центре,  $R$  — радиус основания капли [16]. Лишь на поздних стадиях испарения, когда существенная часть капли переходит в гелевую фазу, развивается продольная неустойчивость, и отклонения формы капли от формы сферического сегмента становятся весьма существенными [28–32].

Имеются очевидные масштабы: времени — время релаксации диффузионных процессов  $t_d = R^2/D$ ; расстояния — радиус основания капли  $R$ . В безразмерном виде уравнение (4) запишется как

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} + v^* \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left( x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{L} \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial L}{\partial x} \\ + \textcircled{O} \frac{c}{L} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Предположим, что коэффициент диффузии и плотность остаются постоянными, и введем обозначения

$$x = \frac{r}{R}, \quad (7)$$

$$\tau = \frac{t}{t_d}, \quad (8)$$

$$v^*(x, \tau) = \frac{vR}{D}, \quad (9)$$

$$L(x, \tau) = \frac{h}{R}, \quad (10)$$

$$\textcircled{O}(x, \tau) = \frac{JR}{\rho D}. \quad (11)$$

В отличие от предыдущих работ [20,21], используется только одно характерное время. Намеренно откажемся от использования легко экспериментально измеряемой величины — времени испарения капли, чтобы облегчить использование в уравнении произвольного закона испарения.

Обезразмеренная скорость течения  $v^*$  определяется уравнением

$$v^* = -\frac{1}{xL} \int_0^x \left( \ominus \sqrt{1 + \left( \frac{\partial L}{\partial x} \right)^2} + \frac{\partial L}{\partial \tau} \right) x dx. \quad (12)$$

Обезразмеренная высота капли

$$L(\tau, x) = \sqrt{\left( \frac{L^2(0, \tau) + 1}{2L(0, \tau)} \right)^2 - x^2} - \frac{1 - L^2(0, \tau)}{2L(0, \tau)}, \quad (13)$$

где высота капли в центре понижается из-за испарения по закону

$$L(0, \tau) = L(0, 0) + \int_0^\tau v(t) dt. \quad (14)$$

Скорость понижения высоты капли может быть определена из закона сохранения вещества

$$v(\tau) = \frac{dL(0, \tau)}{d\tau} = -\frac{4}{1 + L^2(0, \tau)} \times \int_0^1 \ominus(x, \tau) \sqrt{1 + \left( \frac{\partial L(x, \tau)}{\partial x} \right)^2} x dx. \quad (15)$$

Для нахождения динамики концентрации растворенного вещества по радиусу капли, необходимо решить систему уравнений (6), (12), (13), (14), (15).

Заметим, что

$$\sqrt{1 + \left( \frac{\partial L(x, \tau)}{\partial x} \right)^2} = \frac{1 + L^2(0, \tau)}{\sqrt{(L^2(0, \tau) + 1)^2 - 4L^2(0, \tau)x^2}}. \quad (16)$$

Рассмотрим отдельно второе слагаемое в скобках уравнения (12). Подставим явное выражение для  $L(x, \tau)$  (13). Проинтегрировав, получаем

$$\int_0^x \frac{\partial L}{\partial \tau} x dx = v(\tau) \frac{L^2(0, \tau) + 1}{2L^2(0, \tau)} \left( -\frac{L^2(0, \tau) - 1}{2L(0, \tau)} \right) \times \sqrt{\left( \frac{L^2(0, \tau) + 1}{2L(0, \tau)} \right)^2 - x^2} + \frac{L^4(0, \tau) - 1}{4L^2(0, \tau)} + \frac{x^2}{2}. \quad (17)$$

Можно получить аналитические выражения для скорости капиллярного течения в двух предельных случаях — при  $x \rightarrow 0$  и при  $x \rightarrow 1$ :

$$v^*(x \rightarrow 0, \tau) = -x \frac{\ominus(0, \tau) + v(\tau)}{2L(0, \tau)}, \quad (18)$$

которое демонстрирует линейное по  $x$  поведение вблизи центра капли и обращается в нуль в начале координат

$$v^*(x \rightarrow 1, \tau) = \ominus(1, \tau) \frac{1 + L^2(0, \tau)}{2L(0, \tau)}. \quad (19)$$

Это вполне согласуется с выводом, сделанным в работе [17], о том, что вблизи края капли характер поведения скорости совпадает с характером поведения плотности потока пара.

Используемая модель предполагает, что форма капли остается сферическим сегментом в течение всего времени испарения. Это автоматически предполагает отсутствие фазовых переходов: капля должна оставаться жидкой внутри всего объема. Такое предположение справедливо только для растворов низкой концентрации и исключает из рассмотрения последние стадии испарения. В общем случае на поверхности капли может образоваться пленка, что приводит к существенным деформациям формы капли [28–32]. Кроме того, на краях капли происходит осаждение взвешенных и растворенных веществ, что также искажает форму капли и делает возможным течение жидкости только в центральной части капли [19]. В связи с тем, что в объектах, представляющих наибольший интерес, — биологических жидкостях — концентрация растворенных веществ составляет около 10%, применимость предлагаемой нами модели ограничивается только начальными стадиями испарения капель биологических жидкостей.

Проведенные выше рассуждения относятся к растворам с одним растворенным веществом. В биологических жидкостях имеется 0.9% NaCl и около 9% альбумина. В предположении, что растворенные вещества не оказывают влияния друг на друга, уравнения конвекции–диффузии для каждого из растворенных веществ можно решать независимо. В качестве характерного времени естественно выбрать характерное время диффузии NaCl, тогда уравнение конвекции–диффузии для альбумина будет иметь вид

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + v^* \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{x} \frac{D_a}{D_s} \frac{\partial}{\partial x} \left( x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{1}{L} \frac{D_a}{D_s} \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial L}{\partial x} + \ominus \frac{c}{L} \sqrt{1 + \left( \frac{\partial L}{\partial x} \right)^2}, \quad (20)$$

где  $D_a$  и  $D_s$  — коэффициенты диффузии альбумина и соли соответственно.

Дальнейший анализ и численное решение уравнений возможны только для конкретного закона испарения жидкости.

## 2. Модельные законы, описывающие плотность потока пара над поверхностью жидкости

Для определения  $J(r, t)$  имеются различные и достаточно противоречивые модели. В начальный момент времени плотность потока пара одинакова во всех точках поверхности капли, однако очень быстро испарение переходит в стационарный режим, и плотность потока пара может быть найдена из уравнения Лапласа. Если считать форму капли сферическим сегментом, то задача может

быть решена аналитически, но в этом случае вблизи края капли плотность потока пара имеет нефизичную расходимость [16]

$$J(r, t) = J_0 f(\lambda) \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{-\lambda}, \quad (21)$$

где  $\lambda = (\pi - 2\Theta_c)(2\pi - 2\Theta_c)$ . Здесь  $\Theta$  — краевой угол.

Если толщина капли мала по сравнению с ее радиусом, то она может рассматриваться как тонкий диск. В этом случае из электростатической аналогии можно получить более простое выражение для плотности потока пара

$$J(r, t) = \frac{J_0}{R\sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}}, \quad (22)$$

являющееся частным случаем формулы (21) в пределе  $\Theta_c \rightarrow 0$  ( $\lambda = \frac{1}{2}$ ). Естественно, эта формула также содержит нефизичную расходимость на краю капли. Для придания формуле вида, более осмысленного с точки зрения физики, используют сглаживающую функцию [33–35]:

$$J(r, t) = \frac{J_0}{R\sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}} \Phi\left(\frac{r}{R}\right), \quad (23)$$

где

$$\Phi\left(\frac{r}{R}\right) = \frac{1 - \exp(-m\sqrt{1 - r^2/R^2})}{1 - \exp(-m)}. \quad (24)$$

Тогда

$$J(R, t) = \frac{J_0 m}{1 - \exp(-m)}.$$

Сглаживающая функция монотонно уменьшается от единицы до нуля и в пределе  $m \rightarrow \infty$  переходит в ступенчатую функцию.

В работе [36] из термодинамических соображений была предложена следующая формула для плотности потока пара:

$$J(r, t) = \frac{1}{K + h(r, t)}, \quad (25)$$

где параметр  $K$  характеризует степень неравновесности на границе раздела жидкость–газ, и все величины полагаются обезразмеренными. Случай  $K \rightarrow 0$  соответствует летучей жидкости. Случай  $K \rightarrow \infty$  соответствует нелетучей жидкости ( $J = 0$ ).

Следует отметить, что приведенные выше законы испарения получены в предположении, что капля состоит из чистого растворителя. Имеющиеся в литературе немногочисленные экспериментальные данные также относятся к подобным системам [37].

В работе [18] формула была модифицирована

$$J(r, t) = \frac{1}{K + h(r, t)} (1 - \exp(-A(r - 1)^2)), \quad (26)$$

где  $A$  определяется длиной, на которой осевшие вблизи края капли коллоидные частицы препятствуют испарению. Такая модификация представляется весьма разумной, если вспомнить, что капиллярное течение выносит

растворенные вещества и взвешенные частицы на край капли, где они оседают и образуют твердый осадок вблизи линии трехфазного контакта, тем самым сокращая площадь свободной поверхности жидкости. Закон, по которому плотность потока пара стремится к нулю, является модельным. По мнению автора статьи, вид функции, определяющей уменьшение до нуля плотности потока пара, не оказывает существенного влияния на процессы переноса внутри капли.

В то же время некоторые авторы считают, что образование новой фазы на краю капли не влияет на характер испарения. Так, в работе [19] предполагается, что испарение блокируется только в предельном случае сухого осадка, т.е. фазы, содержащей только растворенное вещество и не содержащей растворителя. В то же время автор статьи замечает, что точка, в которой плотность потока пара расходится, может лежать внутри кольца осадка.

С другой стороны, есть мнение, что вблизи края капли испарение максимально из-за образования тонкого слоя жидкости (прекурсора) вблизи трехфазной границы [38].

Будем исходить из того, что в реальных физических системах ни плотность потока пара, ни скорость капиллярного течения не могут обращаться в бесконечность. Выбор формы капли в виде сферического сегмента предполагает, что край капли является бесконечно острым, именно это приближение приводит при решении электростатической задачи к расходимости. В действительности, даже в пренебрежении краевыми эффектами край капли имеет конечную толщину не менее характерного размера молекулы. Для устранения нефизичной сингулярности плотности потока пара на краю капли, и как следствие, сингулярности в скорости капиллярного течения, некоторые авторы используют сглаживающую функцию [33–35].

Важно отметить, что отличие в характере изменения плотности потока пара при различном выборе модельных законов испарения наблюдается только вблизи края капли (рис. 1).

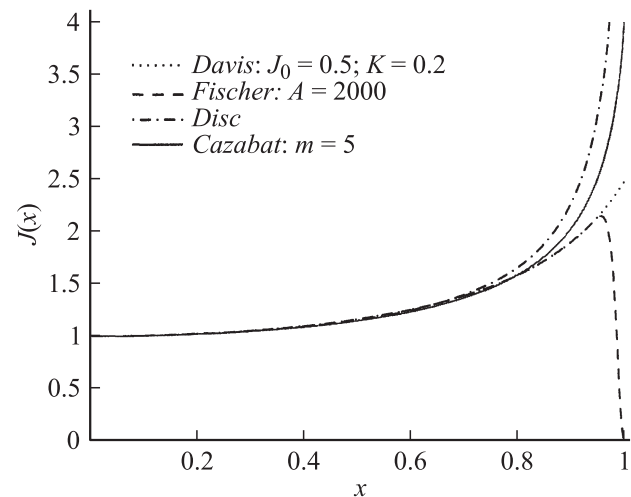


Рис. 1. Характер изменения плотности потока пара вдоль радиуса капли при различных модельных законах испарения.

Задачей нашего исследования является выяснение того, как выбор того или иного модельного закона испарения влияет на перераспределение веществ в испаряющейся капле.

### 3. Результаты моделирования

#### 3.1. Плотность потока пара для тонкого диска

Если использовать формулу для плотности потока пара (22), могут быть получены аналитические выражения для скорости понижения высоты капли и скорости капиллярного течения. Поскольку использование формулы (23) предполагает, что капля тонкая ( $L(x, \tau) \ll 1$ ), всюду пренебрегается величинами  $L^2(0, \tau)$  и  $(\frac{\partial L}{\partial x})^2$  по сравнению с 1 и используется приближенное выражение для профиля капли

$$L(x, \tau) = L(0, \tau)(1 - x^2), \quad (27)$$

что позволяет получить аналитические выражения для представляющих интерес величин

$$v(\tau) = -4J_0 \quad (28)$$

и скорости капиллярного течения

$$v^*(x, \tau) = -\frac{J_0}{xL(0, \tau)(1 - x^2)} \times \left(1 - \sqrt{1 - x^2} - 2x^2 \left(1 - \frac{x^2}{2}\right)\right). \quad (29)$$

К сожалению, помимо нефизичного поведения плотности потока пара и, как следствие, скорости капиллярного течения вблизи края капли, имеются серьезные вычислительные трудности в определении этих величин при  $x \rightarrow 1$ .

Использование формулы (23) позволяет избавиться как от нефизичных расходимостей, так и от вычислительных сложностей.

Динамика понижения высоты капли определяется формулой

$$L(0, \tau) = L(0, 0) + \frac{4J_0(1 - m - e^{-m})}{m(1 - e^{-m})}\tau. \quad (30)$$

Скорость капиллярного течения определяется формулой

$$v^*(x, \tau) = \frac{J_0 \left( \frac{m\sqrt{1-x^2} + e^{-m}\sqrt{1-x^2} - m - e^{-m}}{-2(1-m-e^{-m})(1-\frac{x^2}{2})x^2} \right)}{x(1-x^2)(L(0, 0) + 4\frac{J_0(1-m-e^{-m})}{m(1-e^{-m})}\tau)m(1-e^{-m})}, \quad (31)$$

которая в частных случаях переходит в формулы (18) и (19) (рис. 2).

Результаты численного решения уравнения конвекции-диффузии представлены на рис. 3.

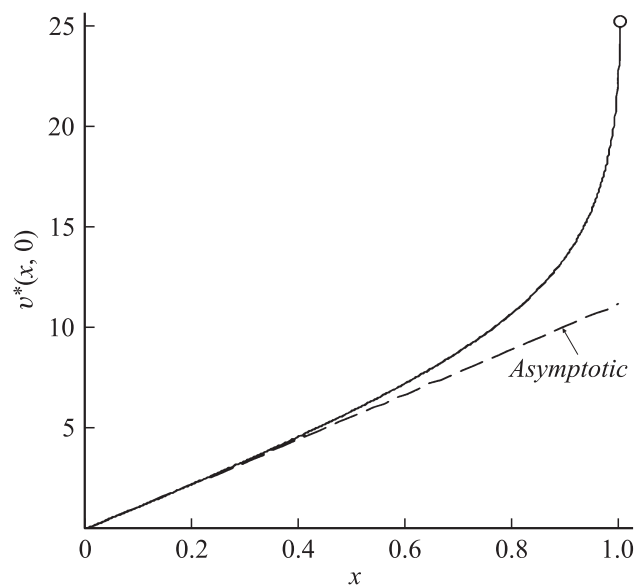


Рис. 2. Зависимость скорости капиллярного течения от координаты при  $\tau = 0$ . Использована формула (23) для плотности потока пара.  $J_0 = 1$ ,  $m = 5$ ,  $L(0, 0) = 0.1$ ,  $\circ$  —  $v^*(1, 0)$ , — —  $v^*(x, 0)$ .

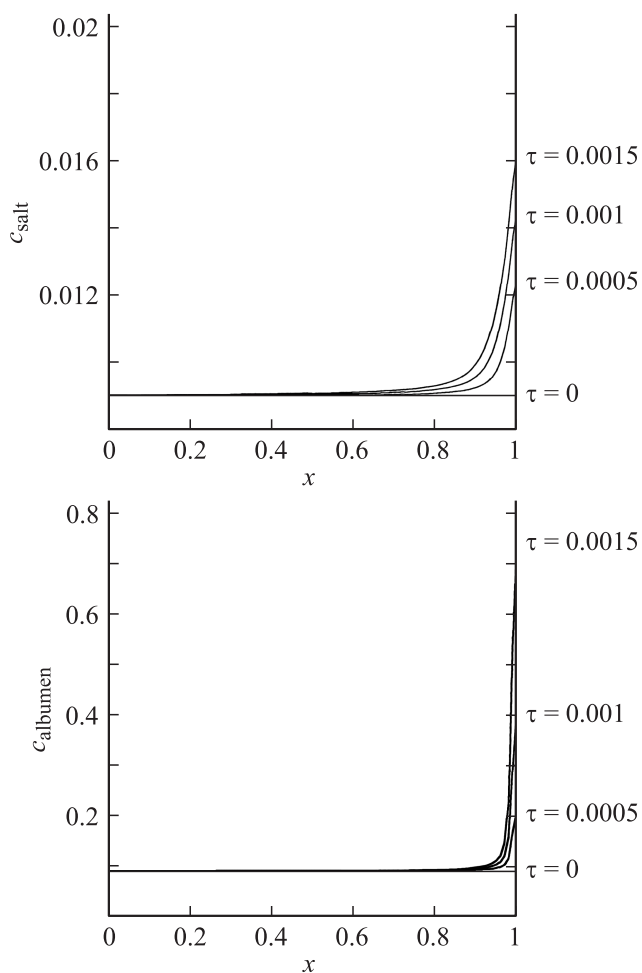


Рис. 3. Распределение концентраций растворенных веществ.  $J_0 = 0.5$ ,  $m = 5$ ,  $L(0, 0) = 0.1$ .

### 3.2. Плотность потока пара по Девису

В случае использования модельного закона испарения (25) могут быть получены аналитические результаты для некоторых важных величин. Однако прежде всего следует модифицировать формулу (25) с использованием нашего способа обезразмеривания

$$O(x, \tau) = \frac{J_0}{K + L(x, \tau)}. \quad (32)$$

Подставим в (15) выражения (32) и (16), откуда

$$v(\tau) = \frac{dL(0, \tau)}{d\tau} = \frac{2J_0}{L(0, \tau)} \ln \frac{K}{K + L(0, \tau)}. \quad (33)$$

Уравнение (33) интегрируется, что позволяет найти  $\tau(L)$

$$\begin{aligned} \tau = \frac{K^2}{2J_0} & \left( -E_1 \left( \ln \frac{K}{K + L(0, \tau)} \right) + E_1 \left( 2 \ln \frac{K}{K + L(0, \tau)} \right) \right) \\ & + E_1 \left( \ln \frac{K}{K + L(0, 0)} \right) - E_1 \left( 2 \ln \frac{K}{K + L(0, 0)} \right), \end{aligned} \quad (34)$$

где

$$E_1(z) = \int_z^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$$

— интегральная показательная функция.

При значениях параметров  $K = 0.5$ ,  $J_0 = 0.35$ ,  $L(0, 0) = 0.3$ , которые в дальнейшем будут использоваться нами в расчетах, зависимость высоты капли от времени хорошо аппроксимируется полиномом второй степени

$$L(0, \tau) = L(0, 0) - 1.075\tau - 0.61\tau^2. \quad (35)$$

Представленный на рис. 4 график зависимости высоты капли от времени, построенный по формуле (34), совпадает с графиком по аппроксимационной формуле (35).

В пределах  $K \gg (0, \tau)$  плотность потока пара не зависит от координаты, и уравнение (33) имеет простое решение:

$$L(0, \tau) = L(0, 0) - \frac{2J_0}{K}\tau. \quad (36)$$

Скорость капиллярного течения определяется выражением

$$\begin{aligned} v^*(x, \tau) = & \frac{2L(0, \tau)J_0(L^2(0, \tau) + 1)}{xL(x, \tau)} \\ & \times \left( \frac{1}{L^2(0, \tau)} \ln \left( 1 + \frac{L(0, \tau)}{K} \right) \right) \\ & \times \left( \frac{L(x, \tau)(1 - L^2(0, \tau))}{L(0, \tau)} + L^2(0, \tau) + x^2 - 1 \right) \\ & + \ln \frac{2KL(0, \tau) + L(x, \tau)}{K + L(0, \tau)}. \end{aligned} \quad (37)$$

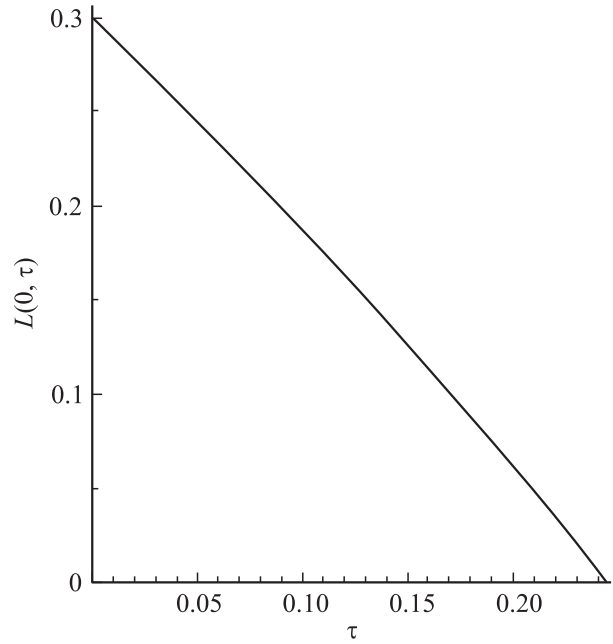


Рис. 4. Зависимость высоты капли от времени при  $L(0, 0) = 0.3$ ,  $K = 0.5$ ,  $J_0 = 0.35$ .

При  $x \rightarrow 0$  скорость капиллярного течения может быть представлена в виде

$$v^*(x \rightarrow 0, \tau) = -x \frac{J_0 \left( 1 - \frac{4}{1 + L^2(0, \tau)} \right)}{2L(0, \tau)}, \quad (38)$$

что совпадает с полученным ранее выражением (18).

При  $\tau = 0$  скорость капиллярного течения хорошо аппроксимируется полиномом третьей степени

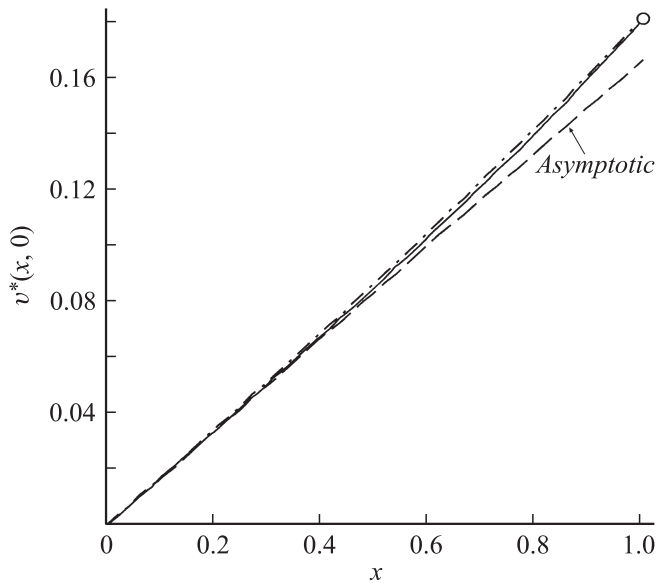
$$v^*(x, 0) = 0.17x + 0.012x^3.$$

С учетом (18) и (19) можно сконструировать аппроксимационную формулу для скорости капиллярного течения в виде полинома третьей степени

$$\begin{aligned} v^*(x, \tau) = & -x \frac{\mathbb{O}(0, \tau) + v(\tau)}{2L(0, \tau)} + \left( \frac{\mathbb{O}(0, \tau) + v(\tau)}{2L(0, \tau)} \right) \\ & + \mathbb{O}(1, \tau) \frac{1 + L^2(0, \tau)}{2L(0, \tau)} \Big) x^3. \end{aligned} \quad (39)$$

Зависимость скорости капиллярного течения от координаты, полученная с помощью формул (37)–(39), представлена на рис. 5.

Зависимость концентрации от времени (рис. 6), полученная путем численного решения уравнения конвекции–диффузии (4), подтверждает полученные ранее результаты [20,21]: диффузионные процессы в существенной степени подавляют вынос на край испаряющейся капли растворенные вещества с большим коэффициентом диффузии, в результате в случае биологической жидкости край капли оказывается сформирован преимущественно белком.



**Рис. 5.** Зависимость скорости капиллярного течения от координаты при  $\tau = 0$ .  $L(0, 0) = 0.3$ ,  $K = 10$ ,  $J_0 = 1$ .  $\circ - v^*(1)$ ;  $- - v^*(x)$ ;  $- \cdot - \cdot -$  fit  $v^*(x)$ .

### 3.3. Плотность потока пара по Фишеру

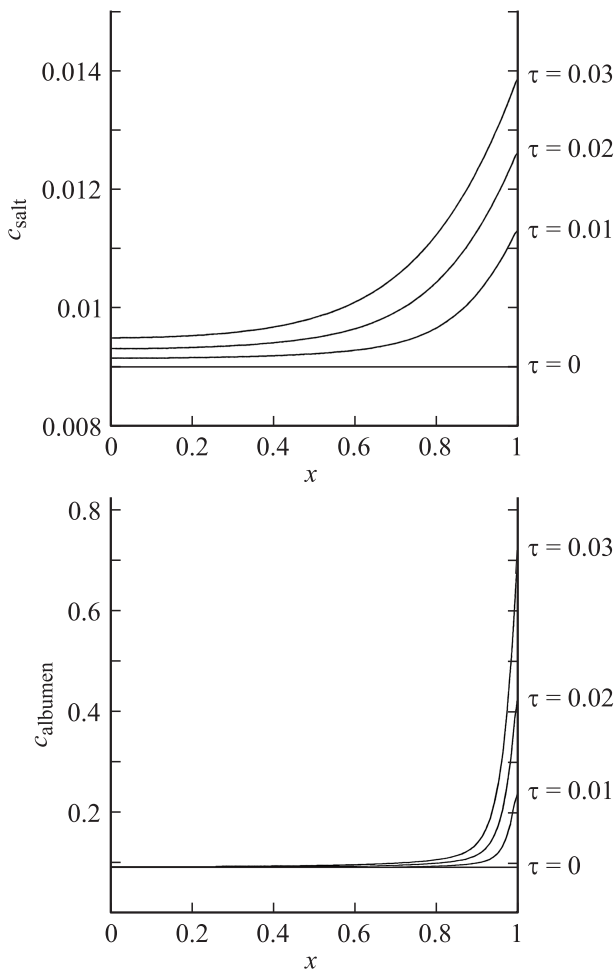
При использовании модельного закона испарения (26) не удалось получить аналитические выражения для представляющих интерес величин. Все расчеты выполнялись численно. Для вычисления скорости капиллярного течения использовалась формула (18) при  $x < 0.25$ . С технической точки зрения для проведения вычислений при больших  $x$  формула (12) должна быть переписана в виде

$$v^* = - \frac{1}{xL} \left( \int_0^1 \ominus \sqrt{1 + \left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)^2} x dx - \int_x^1 \ominus \sqrt{1 + \left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)^2} x dx + \int_0^x \frac{\partial L}{\partial \tau} x dx \right) \quad (40)$$

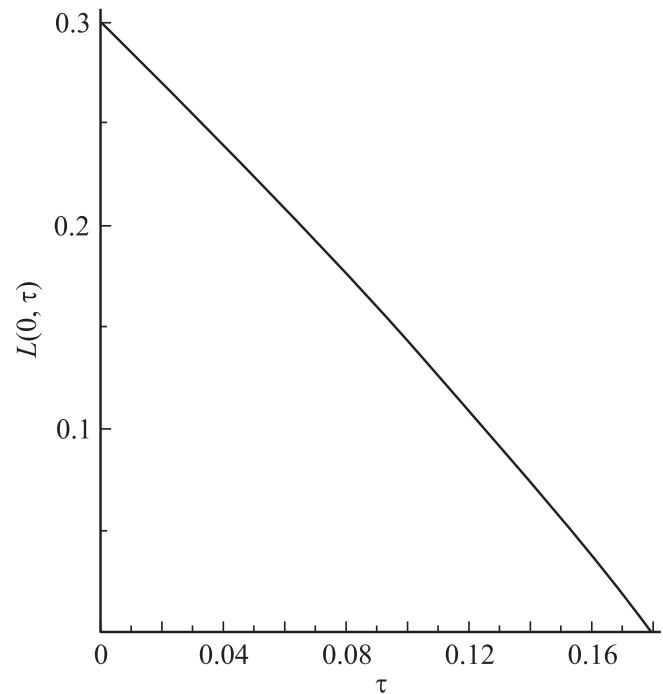
с последующей заменой первого слагаемого в скобках на выражение (15), а последнего — на (17).

Проведенные расчеты показали, что высота капли изменяется с течением времени почти линейно (рис. 7).

Скорость капиллярного течения на краю капли обращается в нуль. Приближенная формула (18) с хорошей точностью остается справедливой до  $x \approx 0.25$ . Несмотря на принципиальное отличие в характере поведения скорости капиллярного течения по сравнению с ранее рассмотренными случаями, результаты решения уравнения конвекции-диффузии (6) качественно не различаются (рис. 8, 9).



**Рис. 6.** Пространственно-временная динамика концентрации соли (вверху) и белка (внизу).



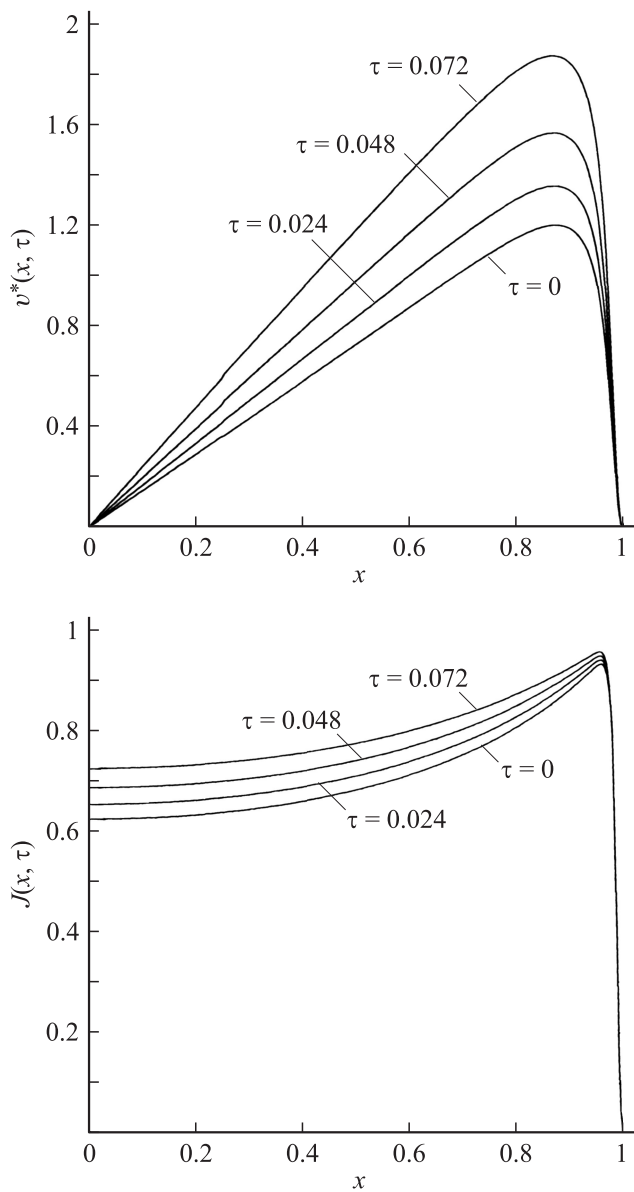
**Рис. 7.** Зависимость высоты капли от времени.

## Заключение

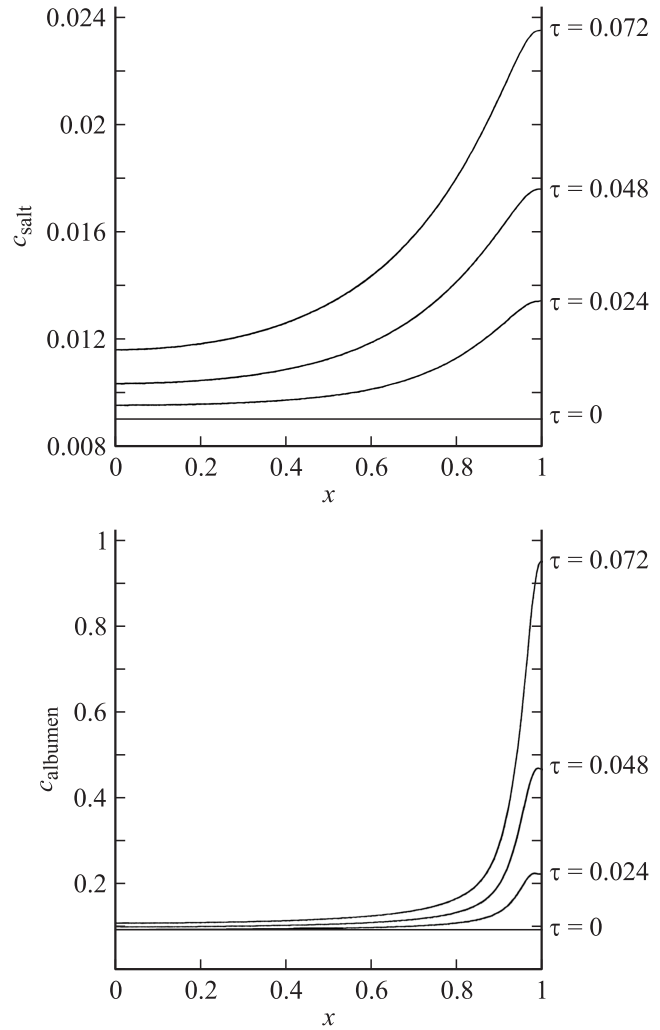
Проведенные нами исследования позволяют сделать вывод о том, что диффузия противодействует выносу на край испаряющейся капли веществ с большим коэффициентом диффузии. В случае биологических жидкостей таким веществом является соль (NaCl). Конкретный закон, описывающий плотность потока пара, качественно не влияет на характер перераспределения веществ.

Хотя модель справедлива только для начальных стадий испарения, не видно никаких оснований сомневаться в справедливости сделанного вывода в течение всего времени испарения капли.

Полагаем, что использование закона испарения (26) с параметром  $A$ , зависящим от времени, является есте-



**Рис. 8.** Зависимость скорости капиллярного течения и плотности потока пара от координаты в различные моменты времени.



**Рис. 9.** Пространственно-временная динамика концентраций соли (вверху) и белка (внизу).

ственным направлением развития данной модели. Такая модификация позволит рассматривать испаряющуюся каплю даже тогда, когда выносимый на край капли белок будет испытывать фазовый переход золь–гель.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 06-02-16027-а „Исследование механизмов дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей“.

## Список литературы

- [1] Helseth L.E., Fischer T.M. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 68. P. 042 601.
- [2] Xu J., Xia J., Hong S.W., Lin Z., Qiu Q., Yang Y. // Phys. Rev. Letters. 2006. Vol. 96. P. 066 104.
- [3] Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Iwataki T., Oana H., Yoshikawa K. // Europhys. Lett. 2001. Vol. 55. P. 294–300.
- [4] Савина Л.В. Кристаллоскопические структуры сыворотки крови здорового и больного человека. Краснодар: Советская Кубань, 1999. 96 с.



- [5] *Шабалин В.Н., Шатохина С.Н.* Морфология биологических жидкостей человека. М.: Хризостом, 2001. 304 с.
- [6] *Шац Е.А., Аюпова А.К.* // СКЭНАР-терапия и СКЭНАР-экспертиза. 2002. Т. 8.
- [7] *Ющенко А.А., Аюпова А.К., Шатохина С.Н., Урляпова Н.Г., Дячина М.Н., Богданов Р.З.* Способ диагностики активности лепрозного процесса. Пат. РФ 21700431. 2001. Б.И. № 19.
- [8] *Ющенко А.А., Даудова А.Д., Аюпова А.К., Урляпова Н.Г., Шатохина С.Н.* Способ оценки общетоксического действия лекарственных средств на организм. Пат. РФ 2232387. 2004. Б.И. № 17.
- [9] *Яхно Т.А., Седова О.А., Санин А.Г., Пелощенко А.С.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 23–27.
- [10] *Koch C.* // *Kolloid-Zeitschrift.* 1954. Bd 138. S. 81–86.
- [11] *Rapic E.G.* // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 17. С. 1560–1564.
- [12] *Rapic E.* Белок и жизнь (самосборка и симметрия наноструктур белка). Иерусалим; М.: ЗЛ. Милта-ПКП ГИТ, 2002. 257 с.
- [13] *Yakhno T.* // *J. Colloid Interf. Sci.* 2008. Vol. 318. P. 225–230.
- [14] *Parise F., Allain C.* // *J. Phys. II France.* 1996. Vol. 6. P. 1111–1119.
- [15] *Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A.* // *Nature.* 1997. Vol. 389. P. 827–829.
- [16] *Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A.* // *Phys. Rev. E.* 2000. Vol. 62. P. 756–765.
- [17] *Deegan R.D.* // *Phys. Rev. E.* 2000. Vol. 61. P. 475–485.
- [18] *Fischer B.J.* // *Langmuir.* 2002 Vol. 18. P. 60–67.
- [19] *Popov Yu.O.* // *Phys. Rev. E.* 2005. Vol. 71. P. 036 313.
- [20] *Тарасевич Ю.Ю., Православнова Д.М.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 17–21.
- [21] *Tarasevich Yu.Yu., Pravoslavnova D.M.* // *Europ. Phys. J. E.* 2007. Vol. 22. P. 331–314.
- [22] *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987. 840 с.
- [23] *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.
- [24] *Hu H., Larson R.G.* // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 3963–3971.
- [25] *Hu H., Larson R.G.* // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 3972–3980.
- [26] *Mollaret R., Sefiane K., Christy J.R.E., Veyret D.* // *Chem. Eng. Res. Des.* 2004. Vol. 82. P. 471–480.
- [27] *Hu H., Larson R.G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106. P. 1334–1344.
- [28] *Pauchard L., Parisse F., Allain C.* // *Phys. Rev. E.* 1999. Vol. 59. P. 3737–3740.
- [29] *Pauchard L., Allain C.* // *C.R. Physique.* 2003. Vol. 4. P. 231–239.
- [30] *Pauchard L., Allain C.* // *Europhys. Lett.* 2003. Vol. 62. P. 897–903.
- [31] *Pauchard L., Allain C.* // *Phys. Rev. E.* 2003. Vol. 68. P. 052 801.
- [32] *Gorand Y., Pauchard L., Calligari G., Hulin J.P., Allain C.* // *Langmuir.* 2004. Vol. 20. P. 5138–5140.
- [33] *Cachile M., Bénichou O., Cazabat A.M.* // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 7985–7990.
- [34] *Cachile M., Bénichou O., Poulard C., Cazabat A.M.* // *Langmuir.* 2002. Vol. 18. P. 8070–8078.
- [35] *Poulard c., Bénichou O., Cazabat A.M.* // *Langmuir.* 2003. Vol. 19. P. 8828–8834.
- [36] *Anderson D.M., Davis S.H.* // *Phys. Fluids.* 1995. Vol. 7. P. 248–265.
- [37] *Dunn G.J., Wilson S.K., Duffy B.R., David S., Sefiane K.A.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2007.
- [38] *Takhistov P., Chang H.-C.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41. P. 6256–6269.