

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
Zakład Chemii Fizycznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Indukcja jednokierunkowego ruchu kropli bodźcami
izotropowymi na powierzchni spreparowanej
chemicznie**

mgr Bartłomiej Gątarcki

Promotor: prof. UAM dr hab. Waldemar Nowicki



Poznań, 2018

Podziękowania

Pragnę podziękować:

*Promotorowi prof. Waldemarowi Nowickiemu,
za opiekę merytoryczną, za cierpliwość, za cenne uwagi oraz sugestie,
za zaangażowanie, dzięki któremu możliwe było napisanie tej pracy*

*Żonie i synowi,
za nieustanne wsparcie w ciężkich chwilach,
za zrozumienie, za wytrwałość w ilości poświęcanego czasu*

*Firmom Tubes International oraz Cognifide,
za umożliwienie połączenia pracy zawodowej z dziennymi studiami
doktoranckimi*

Spis treści

1. Abstract.....	7
2. Wzory i skróty	8
3. Wprowadzenie.....	11
3.1. Morfologia kropli osadzonej na powierzchni ciała stałego	12
3.1.1. Powierzchnia jednorodna, zakres kapilarny	12
3.1.2. Powierzchnia jednorodna, duża wartość liczby Bonda	16
3.1.3. Powierzchnia jednorodna, rozmiar kropli poniżej zakresu kapilarnego	16
3.1.4. Powierzchnia niejednorodna energetycznie, zakres kapilarny	18
3.1.5. Izotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – zakres kapilarny.....	19
3.1.6. Anizotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – zakres kapilarny.....	20
3.1.6.1. Anizotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – trójkątny rowek.....	20
3.1.6.2. Anizotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – trójkątna pryzma.....	23
3.2 Wymuszony ruch kropli cieczy.....	24
3.2.1 Metody pasywne	25
3.2.1.1 Efekt Hauksbee.....	25
3.2.1.2 Efekt Marangoniego.....	26
3.2.1.3 Efekt Leidenfrosta.....	27
3.2.2 Metody aktywne	28
3.2.2.1 Elektrozwilżanie.....	29
4. Cel pracy.....	30
5. Model do symulacji numerycznych	33
5.1 Podstawowe założenia modelu	33
5.2 Symulacje numeryczne za pomocą programu SE	35

5.2.2 Algorytmy minimalizacji energii.....	36
5.2.2.1 Metoda gradientu prostego.....	37
5.2.2.2 Metoda Newtona.....	39
5.2.3 Metody optymalizacji symulacji	42
5.3. Implementacja modelu do programu SE	43
5.4. Właściwości badanej powierzchni PSZ	46
6. Omówienie wyników	53
6.1. Ukierunkowany ruch kropli na powierzchni PSZ wywołany fluktuacjami losowymi – wyniki symulacji SE	53
6.1.1. Trajektorie kropli	53
6.1.2. Morfologia kropli	64
6.1.3. Energetyka kropli	66
6.2. Wprowadzenie do mechanizmu zapadkowego.....	68
6.2.1. Dynamika uproszczonych modeli – symulacja ruchu metodą Monte Carlo.....	69
6.2.2. Model sztywnej czaszy - SSCM	73
6.2.3. Model kropli deformowalnej - ESM.....	76
6.3. Ukierunkowany ruch kropli na powierzchni PSZ wywołany wibracjami podłoża – wyniki symulacji SE	82
6.3.1. Trajektorie kropli	83
6.3.2. Morfologia kropli	88
6.3.3. Energetyka kropli	91
6.4. Analiza gęstości prawdopodobieństwa znalezienia kropli wzdłuż jej trajektorii	92
6.5. Asymetria profilu energetycznego i mechanizm zapadkowy	94
6.6. Porównanie wyników badań modelowych i eksperymentalnych	97
7. Podsumowanie	99
8. Literatura.....	102
9. Spis tabel.....	107
10. Spis rysunków	108

1. Abstract

The paper is concerned with investigation of behavior of a droplet deposited on a chemically modified surface covered with alternate stripes of increasing width and characterized with different contact angles. Models for computer simulation of behavior of such systems and simplified analytical models are proposed. The liquid droplet subjected to anisotropic thermal stimuli or symmetric mechanical stimuli (surface vibration) shows a tendency to asymmetric movement in the direction perpendicular towards the stripes on the surface. The effects of the model parameters on the droplet trajectory have been analyzed and a model based on ratchet mechanism has been proposed to explain the observed droplet movements.

Streszczenie

Praca przedstawia studium zachowania kropli cieczy osadzonej na powierzchni spreparowanej chemicznie w postaci naprzemiennych pasków o rosnącej szerokości oraz dwóch wartościach kąta zwilżania. Stworzone zostały modele do numerycznej symulacji komputerowej oraz uproszczone modele analityczne badanych układów. Kropla cieczy poddana anizotropowym bodźcom termicznym lub też symetrycznym bodźcom mechanicznym polegającym na wibracji podłoża wykazuje tendencję do asymetrycznego przemieszczania się prostopadle do pasków powierzchni. Zbadano wpływ parametrów modeli na trajektorię kropli oraz zaproponowano, oparty na mechanizmie zapadkowym, model tłumaczący zaobserwowane przemieszczenia.

2. Wzory i skróty

d_x	średnica podstawy kropli wzdłuż osi x
d_y	średnica podstawy kropli wzdłuż osi y
g	przyspieszenie ziemskie,
h	wysokość kropli
k	stała Boltzmannna
l	długość liniowa kropli
ρ	gęstość cieczy
$p_{\Delta x}$	prawdopodobieństwo znalezienia kropli w przedziale Δx
Δp	różnica ciśnień pomiędzy wnętrzem kropli, a otoczeniem
r	promień kropli
r_s	współczynnik chropowatości
v	współrzędna węzła sieci (x, y lub z)
\tilde{x}	zredukowana współrzędna x (x/L)
x_M	współczynnik asymetrii (piłokształtności) profilu energetycznego
x_{max}	maksymalny zasięg przemieszczenia kropli
z	pionowa współrzędna końca wektora normalnego do powierzchni trójkąta sieci
A	współczynnik deformacji kropli
A_r	całkowite pole powierzchni
A_s	energia adhezji
A_T	suma energii powierzchniowej cieczy oraz energii zwilżania
A_0	pole powierzchni pomijające jej niejednorodności
C	pojemność elektryczna
E	natężenie pola elektrycznego
E_A	energia czoła kropli
E_I	energia międzyfazowa
E_L	energia liniowa
E_R	energia ogona kropli

E_S	energia powierzchniowa
E_T	energia całkowita kropli
$E_{\Delta x}$	energia kropli, której środek znajduje się w przedziale Δx
E_0	liczba Bonda (Eötvösa)
E_{0e}	elektrostatyczna liczba Bonda (Eötvösa)
L	parametr normalizujący
R_x, R_y	promienie krzywizny powierzchni kropli wzdłuż dwóch wymiarów powierzchni prostopadłych do siebie
S_L	powierzchnia czasy kropli,
S_{SL}	powierzchnia granicy faz ciecz - ciało stałe.
S_T	pole powierzchni trójkąta (długość jej wektora normalnego)
T	temperatura
U	napięcie elektryczne
V	objętość
X	amplituda wibracji
α	współczynnik asymetrii kropli
γ_S	napięcie powierzchniowe ciała stałego
γ_L	napięcie powierzchniowe cieczy
γ_{SL}	napięcie międzyfazowe na granicy faz ciecz - ciało stałe
γ_{line}	napięcie liniowe
δ	długość Tolmana
ϵ_r	względna przenikalność elektryczna
ϵ_0	przenikalność elektryczna próżni
κ	długość kapilarna
μ	lepkość dynamiczna
τ	funkcja określająca szerokość paska
θ	kąt zwilżania
θ_A	kąt zwilżania czoła kropli
θ_D	kąt zwilżania ogona kropli
θ_L	lokalny kąt zwilżania
θ_m	średni kąt zwilżania kropli

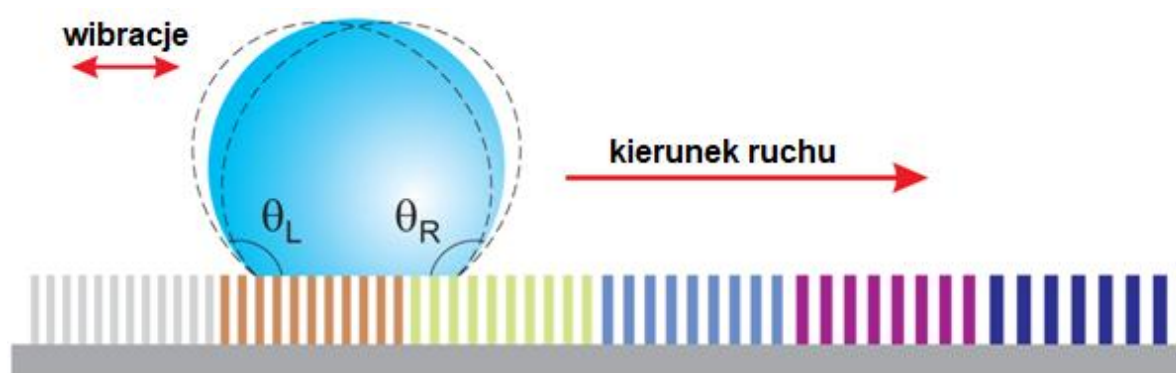
θ_n	kat zwilżania charakteryzujący materiał n
θ^*	rzeczywisty kąt zwilżania
Φ	kąt przypinania
Φ_n	ułamek powierzchni zajmowanej przez materiał n
Ψ	funkcja określająca typ powierzchni paska

3. Wprowadzenie

Zwilżanie jest zjawiskiem powszechnie występującym w przyrodzie, polegającym na utworzeniu wspólnej granicy faz pomiędzy cieczą a ciałem stałym. Zwilżalność różnych materiałów oraz cieczy zależy od ich budowy fizykochemicznej, a także od parametrów zewnętrznych m.in. ciśnienia czy temperatury. Za pomocą manipulacji właściwościami powierzchni takimi, jak jej kształt czy rodzaj materiału, z którego jest zbudowana, można uzyskiwać różne pożądane efekty zwilżania jak superhydrofobowość [1], superhydrofilowość lub indukowanie przemieszczenia kropli w określonym kierunku [2]. Wymienione zjawiska występują zarówno naturalnie w przyrodzie ożywionej (powierzchnie liści, odnóża owadów, ptasie pióra etc.), jak również są chętnie wykorzystywane w szeroko pojętej inżynierii (układy mikropompujące [3], samoczyszczące się powierzchnie okien [5], „laboratorium w mikroukładzie” – LOC [4], oczyszczanie płytek krzemowych podczas produkcji układów scalonych, wytwarzanie nieprzemakalnych tkanin [6] etc.)

Istnieje wiele metod wymuszania kontrolowanego ruchu kropli opartych o różne zjawiska fizyczne i prawa rządzące zachowaniem się układów w skali kapilarnej. Zagadnienie wymuszania i kontroli przemieszczania kropli jest jednak ciągle w centrum zainteresowania ze względu na szybki rozwój technologii opartych o technikę lab-on-a-chip, a w szczególności o *digital microfluidics* [22-24]. Niniejsza praca poświęcona jest nowej metodzie wywoływania ukierunkowanego ruchu kropli cieczy na powierzchni ciała stałego przy wykorzystaniu bodźców bezkierunkowych. Metoda ta opiera się o wykorzystanie powierzchni specjalnie spreparowanej chemicznie w taki sposób, że jest ona pokryta paskami o zmieniającej się naprzemiennie zwilżalności i zmieniającej się (rosnącej) szerokości w kierunku prostopadłym do pasków. Pomysł wywoływania kontrolowanych ruchów na takiej powierzchni wywodzi się z opublikowanych przez Lv i Hao [19] wyników eksperymentu polegającego na wymuszaniu ukierunkowanego ruchu kropli za pomocą wibracji podłoża pokrytego geometrycznymi niejednorodnościami (prostopadłościanami) o rozmiarach znacznie mniejszych od rozmiarów liniowych kropli i o szerokości zmieniającej się wzdłuż podłoża w kierunku

ruchu kropli, jak ilustruje to Rys. 3.1. Istotna różnica pomiędzy obu metodami wywoływania jednokierunkowego ruchu kropli polega na sposobie przygotowania powierzchni – powierzchnia stosowana przez Lv i Hao była pokryta niejednorodnościami geometrycznymi, a zwilżanie powierzchni zachodziło w reżimie Cassie’go-Baxtera [20] podczas, gdy obiektem zainteresowania niniejszej pracy jest gładka powierzchnia, której niejednorodności są jedynie natury energetycznej – poszczególne paski różnią się wartościami kąta zwilżania (powierzchnia kompozytowa złożona z dwóch różnych materiałów, np.: PTFE oraz stal). Zwilżanie tak przygotowanej powierzchni zachodzi w reżimie Wenzla [21].



Rys. 3.1 Ilustracja eksperymentu Lv i Hao [19]. Podłoże jest poddawane wzdłużnym (poziomym) wibracjom.

3.1. Morfologia kropli osadzonej na powierzchni ciała stałego

3.1.1. Powierzchnia jednorodna, zakres kapilarny

Rozważmy układ, w którym kropla cieczy jest osadzona na gładkiej i jednorodnej pod względem energetycznym powierzchni ciała stałego. Załóżmy dodatkowo, że właściwości układu są zdominowane przez efekty związane z jedynie z napięciami powierzchniowymi i międzyfazowymi w rozważanym układzie, a pozostałe efekty (pole grawitacyjne, specyficzne oddziaływania międzycząsteczkowe na linii kontaktu trójfazowego, oddziaływania elektrostatyczne) są zanedbywane małe.

Wówczas morfologia kropli jest zdeterminowana jedynie przez zjawiska kapilarne, a dokładniej przez dwa podstawowe prawa: przez prawo Younga [7] określające kąt pomiędzy powierzchnią ciała stałego, a styczną do powierzchni cieczy w punkcie kontaktu trójfazowego:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (3.1)$$

gdzie γ_s jest napięciem powierzchniowym ciała stałego, γ_L jest napięciem powierzchniowym cieczy, γ_{SL} jest napięciem międzyfazowym na granicy faz ciecz-ciało stałe, θ jest kątem zwilżania oraz przez prawo Laplace'a, które dla powierzchni kulistej przyjmuje formę [7-9]:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L}{r} \quad (3.2)$$

gdzie Δp jest różnicą ciśnień pomiędzy wewnątrz kropli, a otoczeniem występującym po obu stronach swobodnej powierzchni cieczy, a r jest promieniem kropli.

Konsekwencją obu praw jest kształt swobodnej powierzchni cieczy osadzonej kropli, który odpowiada czaszy kulistej będącej szczególnym przypadkiem powierzchni CMC (*Constant-Mean-Curvature*) [15].

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że jednoczesne spełnienie obu praw jest możliwe jedynie na powierzchni jednorodnej pod względem energetycznym i geometrycznym (płaska, gładka powierzchnia) i oznacza, że układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej.

Prawo Younga-Dupre [10-11], wiążące kąt zwilżania z napięciem powierzchniowym cieczy i energią adhezji można otrzymać przez przekształcenie równania (3.1) do postaci:

$$\cos(\theta) = \frac{A_s}{\gamma_L} - 1 \quad (3.3)$$

która zawiera jedynie bezpośrednio mierzalne parametry układu.

Energia adhezji, A_s , jest przy tym zdefiniowana równaniem:

$$A_s = \gamma_L + \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (3.4)$$

Morfologia kropli cieczy osadzonej na powierzchni jest zdeterminowana przez minimum energii swobodnej układu, w którym suma energii powierzchniowej cieczy oraz energii zwilżania przyjmuje wartość minimalną:

$$A_T = \min(S_L \gamma_L + S_{SL} (\gamma_{SL} - \gamma_S)) \quad (3.5)$$

gdzie S_L jest polem swobodnej powierzchni cieczy, S_{SL} jest polem powierzchni granicy faz ciec-ciało stałe, a A_T minimalną wartością sumy energii powierzchniowej cieczy oraz energii zwilżania

Równania (3.1) i (3.2) pozostają słuszne jednak jedynie w zakresie kapilarnym, którego granice wyznaczają warunki dotyczące liniowego rozmiaru kropli

- od góry długość kapilarna:

$$l < \kappa = \sqrt{\frac{\gamma_L}{\rho g}} \quad (3.5)$$

gdzie ρ jest gęstością cieczy, g jest przyspieszeniem ziemskim, κ jest długością kapilarną, a l jest długością liniową kropli (zwyczajowo przyjmuje się promień lub wysokość kropli [9])

- od dołu granica, poniżej której o zachowaniu kropli zaczynają decydować specyficzne oddziaływania międzycząsteczkowe powodujące powstanie tzw. napięcia liniowego na linii kontaktu trójfazowego:

$$l > \zeta \quad (3.6)$$

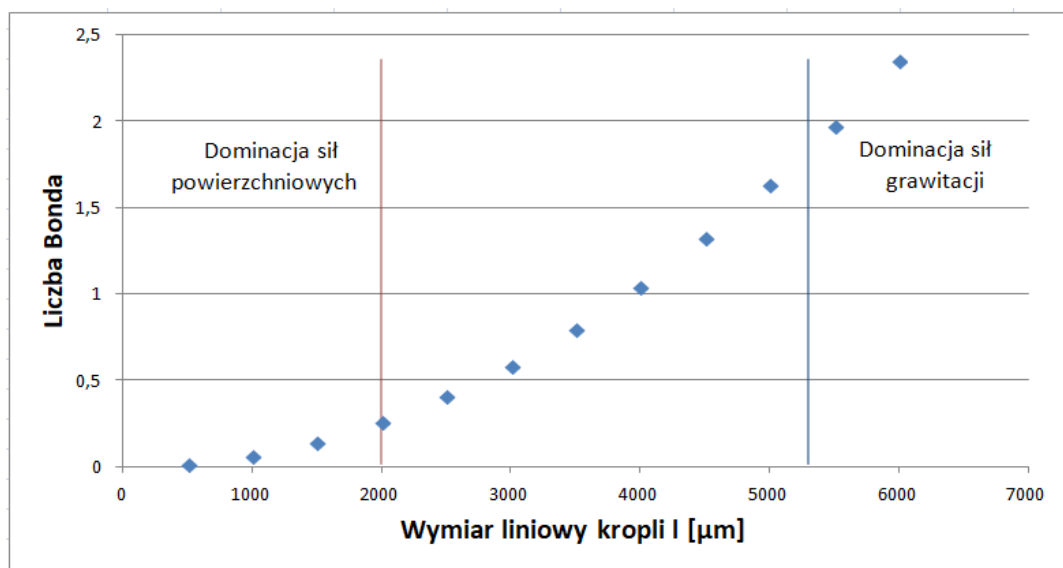
gdzie ζ jest wartością graniczną przyjmującą wartość około 10 μm [12].

Warunek (3.5) stosuje się, jeżeli efektom kapilarnym mogą towarzyszyć jedynie efekty grawitacyjne. Jest on równoważny warunkowi opartemu na tzw. Liczbie Bonda [13] (Eötvösa) [14]:

$$Eo = \frac{\rho g l^2}{\gamma_L} \quad (3.7)$$

Liczba Bonda przyjmuje wartości $Eo \ll 1$ dla układów o dominującym udziale napięcia powierzchniowego oraz $Eo \gg 1$ w przypadku dominującego udziału sił

grawitacji. Dla wartości zbliżonych do $EO = 1$ na kroplę działają w znaczący sposób obie siły. W przypadku rozpatrywania kropli wody (patrz Rys. 3.2) jako graniczny wymiar liniowy można przyjąć wymiar kapilarny kropli $\kappa \sim 2 \text{ mm}$, przy którym wartość siły grawitacji staje się znacząca [16].



Rys. 3.2 Zależność liczby Bonda od rozmiaru kropli (woda, $g=9.81 \text{ m/s}^2$).

W przypadku, gdy morfologia kropli jest zakłócona innym polem siłowym, na przykład polem elektrostatycznym, ρg zastępuje się odpowiednio dobranym wyrażeniem. W przypadku obecności pola elektrycznego można zdefiniować tzw. elektrostatyczną liczbę Bonda [9].

$$EO_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 |E|^2 l}{\gamma_L} \quad (3.8)$$

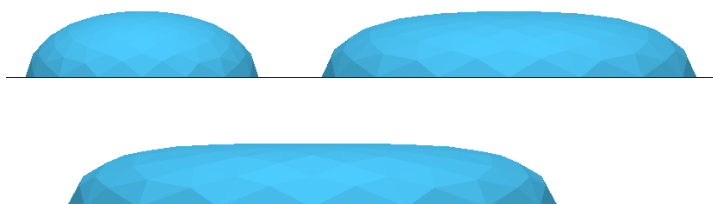
gdzie E jest natężeniem pola elektrycznego, ε_r względną przenikalnością elektryczną ośrodka, a ε_0 przenikalnością elektryczną próżni.

3.1.2. Powierzchnia jednorodna, duża wartość liczby Bonda

W przypadku, gdy konieczne jest uwzględnienie wpływu pola grawitacyjnego na morfologię kropli, równanie Laplace'a musi zawierać człon opisujący ciśnienie hydrostatyczne we wnętrzu kropli. Zatem

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L}{r} + \rho gh \quad (3.9)$$

Pod wpływem tego ciśnienia morfologia kropli zmienia się, jak ilustruje Rys 3.3. Natomiast kąt zwilżania jest wielkością niezależną od wpływu grawitacji i równanie Younga pozostaje słuszne w niezmienionej postaci [59,60].



Rys. 3.3 Morfologia kropli cieczy przy wzrastającej liczbie Bonda.

3.1.3. Powierzchnia jednorodna, rozmiar kropli poniżej zakresu kapilarnego

Gdy rozmiar kropli maleje do zera, zgodnie z równaniem Laplace'a, ciśnienie w jej wnętrzu dąży do nieskończoności. Aby uniknąć tej osobliwości równanie wymaga wprowadzenia korekty. Jest nią tzw. długość Tolmana δ . Równanie Laplace'a przyjmuje teraz postać:

$$\Delta p = \frac{2\gamma_L(r)}{r} \left(1 - \frac{\delta}{r} + \dots \right) \quad (3.10)$$

Jednocześnie, ze względu na znaczne zakrzywienie powierzchni, należy uwzględnić zależność napięcia powierzchniowego cieczy od promienia krzywizny kropli:

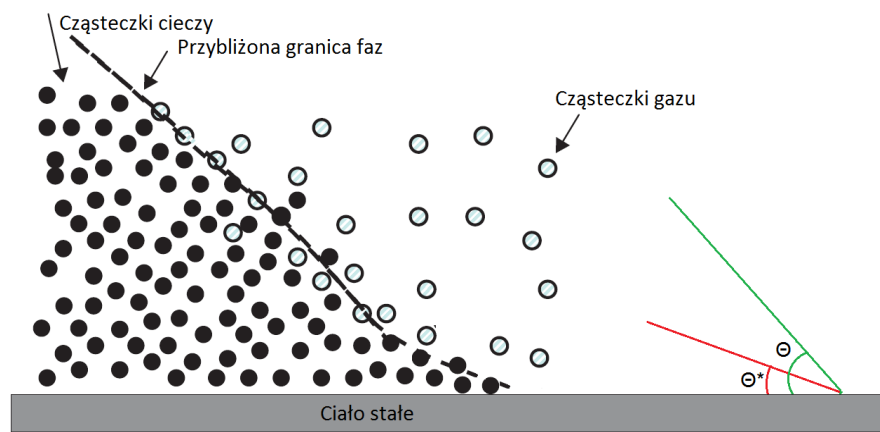
$$\gamma(r) = \gamma_0 \left(1 - \frac{2\delta}{r} + \dots \right) \quad (3.11)$$

Poprawki wprowadzone do równania Laplace'a nie wpływają na morfologię kropli, ograniczają jedynie możliwość jej zapadania się do objętości równej zeru.

W przypadku bardzo małych kropelek, korekty wymaga również prawo Younga:

$$\cos(\theta^*) = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL} - \frac{\gamma_{line}}{r}}{\gamma_L} \quad (3.12)$$

gdzie γ_{line} jest wartością napięcia liniowego. Napięcie liniowe [17,18] jest parametrem opisującym specyficzne oddziaływania intermolekularne zachodzące na styku trzech faz – ciała stałego, cieczy tworzącej kroplę oraz płynu otaczającego układ. Cząsteczki cieczy na styku trzech faz są związane taką samą siłą adhezji z ciałem stałym, jak cząsteczki przy powierzchni ciała stałego znajdujące się w głębi kropli. Jednak siła ta nie jest równoważona przez siły kohezji wewnątrz samej kropli, ponieważ grubość warstwy cieczy blisko krawędzi kropli jest bardzo niska, co powoduje deficyt ilości otaczających ją cząsteczek (Rys. 3.4)



Rys. 3.4 Schematyczny mikroskopowy przekrój kropli w punkcie styku trzech faz.

Kąt zwilżania θ^* otrzymany z tak zmodyfikowanego równania Younga jest różny od kąta θ i może przyjmować większe lub mniejsze wartości w zależności od znaku napięcia liniowego. W przypadku dodatnich wartości napięcia liniowego kropla nadal jest odcinkiem kuli (czaszą kulistą). Badania teoretyczne dopuszczają istnienie

ujemnego liniowego napięcia powierzchniowego, jednak badania eksperymentalne nie potwierdzają jego istnienia [61].

3.1.4. Powierzchnia niejednorodna energetycznie, zakres kapilarny

Powierzchnia niejednorodna energetycznie (chemicznie) to powierzchnia składająca się z dwóch lub więcej materiałów o różnych zwilżalnościach. Pokrycia te mogą tworzyć mozaikę i mogą wpływać na morfologię osadzonej kropli, jeżeli granice między nimi przetną linie trójfazowego kontaktu wokół kropli.

Jeśli rozmiary niejednorodności są małe w porównaniu z rozmiarem kropli, wówczas do opisu morfologii kropli należy zastosować uogólnione względem równania (3.2) prawo Laplace'a uwzględniające możliwość anizotropowego kształtu kropli:

$$\Delta p = \gamma_L \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right) \quad (3.13)$$

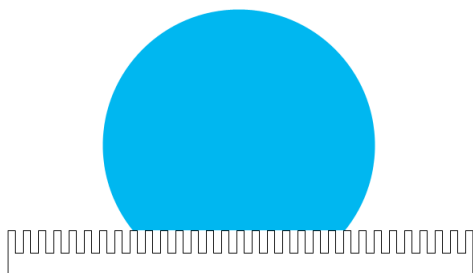
gdzie R_x i R_y oznaczają promienie krzywizny powierzchni kropli wzdłuż dwóch przekrojów płaszczyznami prostopadłymi do siebie. Rozwiązaniem równania Laplace'a dla $\Delta p \neq 0$ (3.14) może być teraz dowolna powierzchnia CMC, a nie tylko powierzchnia kulista. Kształt kropli różny od kulistego może zostać wyindukowany przez różne wartości kąta zwilżania obserwowane wzdłuż linii kontaktu trójfazowego. W tym przypadku prawo Younga (3.1) przechodzi w prawo Cassiego [20]:

$$\cos(\theta^*) = \phi_1 \cos(\theta_1) + \phi_2 \cos(\theta_2) \quad (3.14)$$

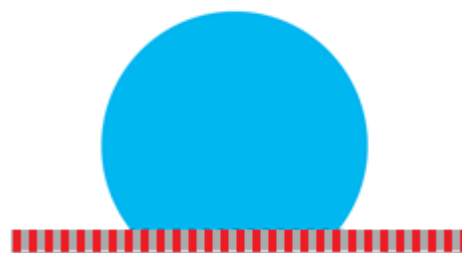
gdzie ϕ_n jest ułamkiem powierzchniowym pola powierzchni zajmowanej przez dany materiał, a θ_n jest charakteryzującym go kątem zwilżania. Równanie poprawnie opisuje zwilżalność powierzchni w tak zwanym reżimie Wenzla [21], tzn. gdy cała powierzchnia ciała stałego pozostająca wewnątrz obwodu kontaktu cieczy z powierzchnią jest zwilżona (co można zaobserwować na rysunkach 3.6 i 3.7). Jeśli kropla opiera się jedynie na wystających elementach powierzchni – w reżimie Cassiego-Baxtera [20] (jak ilustruje to Rys. 3.5) prawo Cassiego sprowadza się do postaci przedstawionej

równaniem (3.15) [25]. Jest to spowodowane faktem, że na powierzchni kontaktu ciecz – faza płynna wokół kropli, która w tym przypadku wypełnia wnęki w powierzchni ciała stałego, występuje kąt zwilżania równy 180° .

$$\cos(\theta^*) = \varphi \cos(\theta) + \varphi - 1 \quad (3.15)$$



Rys. 3.5 Kropla w reżimie Cassiego-Baxtera.



Rys. 3.6 Kropla w reżimie Wenzla na powierzchni jednorodnej geometrycznie.

3.1.5. Izotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – zakres kapilarny

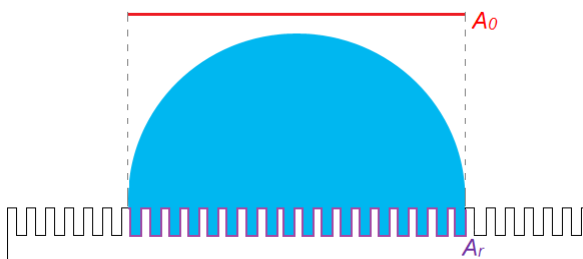
Powierzchnia niejednorodna geometrycznie to powierzchnia zbudowana z jednorodnego materiału, lecz o zróżnicowanej morfologii powierzchni (chropowatości), która może przybrać formy regularne (np. równoległych pryzm rozciągniętych wzdłuż powierzchni) lub nieregularne (np. powierzchnia betonu albo przetłomu stali w skali mikro).

Jeżeli niejednorodności nie charakteryzują się anizotropią, przynajmniej w skali porównywalnej lub większej od rozmiarów kropli, do opisu morfologii kropli również ma zastosowanie prawo Laplace'a wyrażone za pomocą równania (3.13) natomiast prawo Younga przechodzi w prawo Wenzla [21], uwzględniające poziom chropowatości powierzchni:

$$\cos(\theta^*) = r_s \cos(\theta) \quad (3.16)$$

$$r_s = \frac{A_R}{A_0} \quad (3.17)$$

gdzie r_s jest współczynnikiem chropowatości, A_r jest całkowitym polem powierzchni, a A_0 jest polem powierzchni pomijającym jej niejednorodność, jak przedstawiono na rysunku 3.7.



Rys. 3.7 Kropla w reżimie Wenzla na powierzchni niejednorodnej geometrycznie.

3.1.6. Anizotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – zakres kapilarny

Kropla osadzona na powierzchni niejednorodnej anizotropowo przyjmuje również morfologię anizotropową będącą odbiciem właściwości powierzchni. Jeżeli układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, morfologia kropli nadal podlega prawu Laplace'a (3.14). Szczegóły morfologii są jednak uwarunkowane przez warunki brzegowe, które wynikają ze specyfiki wpływu obecności ostrych krawędzi niejednorodności na jej zwilżanie. Poniżej przedstawiono wpływ dwóch prostych niejednorodności liniowych na powierzchni ciała stałego na zachowanie się naniesionej na nią kropli.

3.1.6.1. Anizotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – trójkątny rowek

Rozpatrzmy model kropli osadzonej wewnątrz nieskończenie długiego rowka, o ściankach takiej wysokości, że kropla cieczy nie ma możliwości zetknąć się z ich

górnymi brzegami. W takim układzie, jeśli kąt Younga jest większy od $\pi / 2$ i spełniony jest warunek Concusa-Finna [26]

$$\Theta > \frac{\pi}{2} + \alpha \quad (3.18)$$

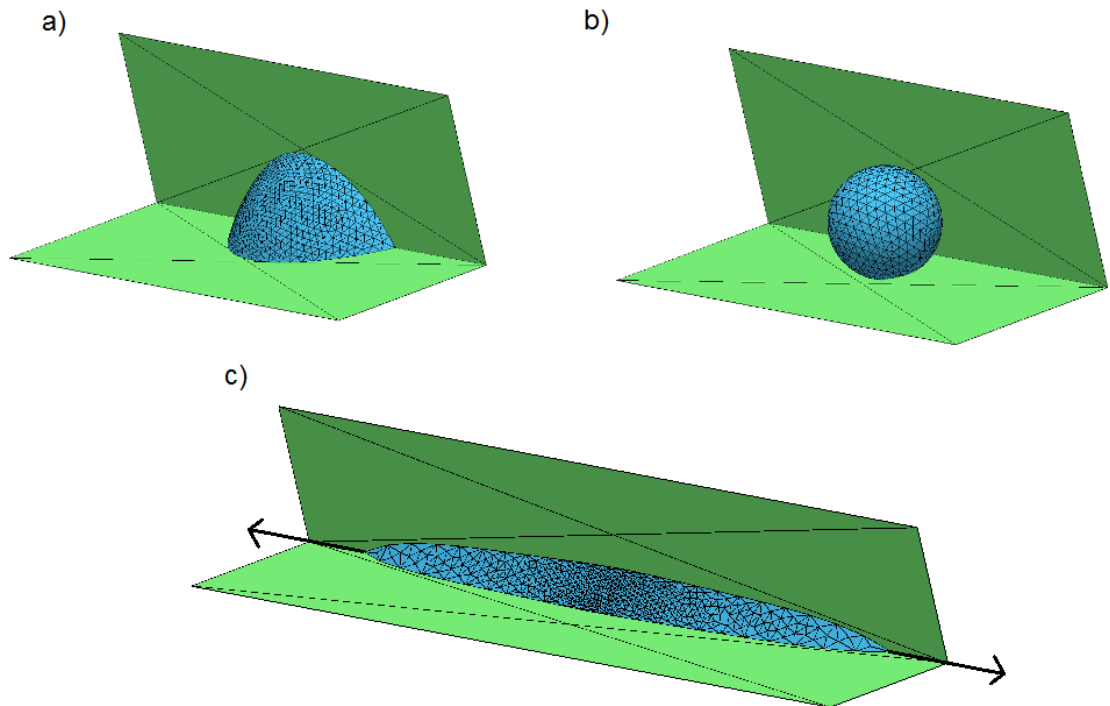
gdzie α jest kątem dwuściennym pomiędzy ścianami rowka, kropla oderwie się od dna rowka przyjmując morfologię przedstawioną na Rys. 3.8 b). W takim przypadku kropla słabo zwilża powierzchnię – osadzenie jej na rowku zamiast na płaskiej powierzchni podnosi hydrofobowość powierzchni.

Odwrotny efekt zachodzi, gdy kąt Younga jest mniejszy od $\pi / 2$, i gdy spełniony jest warunek Concusa-Finna [26]

$$\Theta < \frac{\pi}{2} - \alpha \quad (3.19)$$

W takim przypadku, kropla po osadzeniu nie osiągnie stanu równowagi termodynamicznej – będzie się obserwować jej nieograniczone rozplątanie wzdłuż rowka – analizowana powierzchnia będzie miała właściwości powierzchni superhydrofilowej.

Graficzne przedstawienie zachowania kropli w zależności od wartości kąta zwilżania bocznych ścian przedstawia Rys. 3.8, dla kropli na powierzchni o: a) średniej wartości kąta zwilżania ($\Theta = 70^\circ$), b) hydrofobowej ($\Theta = 150^\circ$) oraz c) hydrofilowej ($\Theta = 40^\circ$).



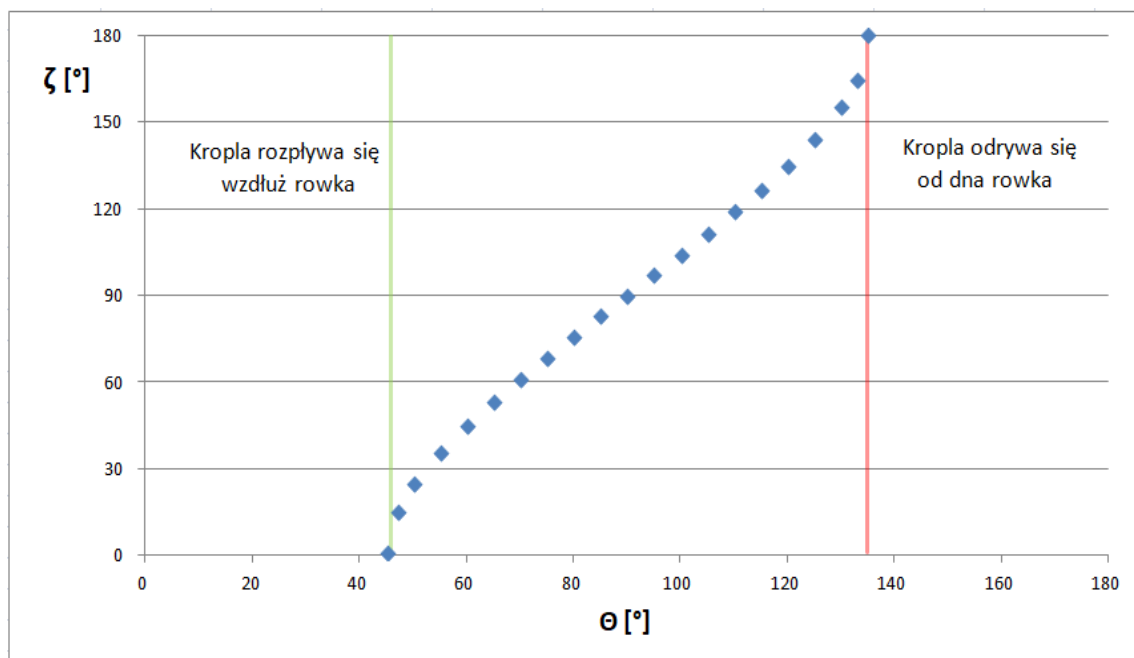
Rys. 3.8 Kropla osadzona w rowku o kącie dwuściennym 90° i wartości kąta zwilżania a) 70° , b) 150° oraz c) 40° .

Przestawione powyżej zachowanie kropli można interpretować wprost na podstawie analizy równania Younga i geometrii (kąta dwuściennego) rowka. Obserwowany efekt można jednak również interpretować jako rezultat pewnej siły działającej wzdłuż krawędzi rowka. Siła ta jest wynikiem faktu, że kąt zwilżania dna rowka (kąt zwilżania zmierzony względem krawędzi rowka) jest różny od kąta Younga powierzchni. Taki efektywny kąt zwilżania działający wzdłuż rowka można obliczyć z równania [27]:

$$\xi = \arccos \left(\frac{\cos(\theta)}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \right) \quad (3.20)$$

Równanie (3.20) ma rozwiązania zespolone w zakresie, w którym spełnione są warunki Concusa-Finna (oderwanie cieczy od dna rowka, superhydrofilowe rozplýwanie się cieczy wzdłuż rowka). Natomiast, gdy nierówności (3.18) i (3.19) nie są

spełnione, równanie (3.20) pokazuje rzeczywiste wartości efektywnego kąta zwilżania wzdłuż rowka, który powoduje odpowiednio zwiększenie lub obniżenie wartości kąta zwilżania wzdłuż rowka, jak ilustruje Rys. 3.9, aż do momentu, w którym osiąga on wartości graniczne.



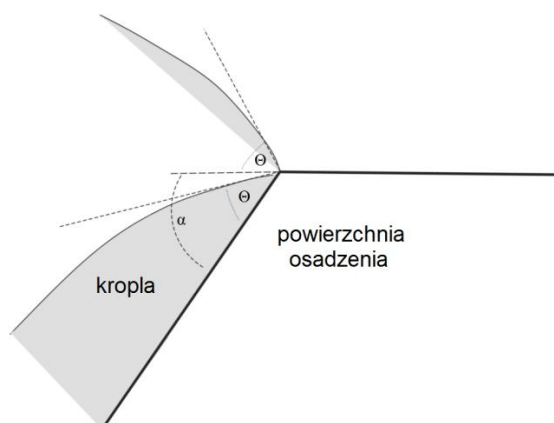
Rys. 3.9 Wartości kąta zwilżania wzdłuż rowka (ζ) w zależności w kąta zwilżania powierzchni (θ) dla powierzchni złączonych pod kątem $\alpha = 90^\circ$.

3.1.6.2. Anizotropowa powierzchnia niejednorodna geometrycznie – trójkątna pryzma

Rozpatrzmy model kropli osadzonej na powierzchni złożonej z nieskończenie długiej trójkątnej pryzmy po jednej ze stron jej wypukłej krawędzi, jak ilustruje to Rys. 3.10. W takich warunkach fragment krawędzi kropli stychny z krawędzią pryzmy podlega efektowi przypinania, który uniemożliwia przesunięcie krawędzi kropli poza krawędź powierzchni pomimo przekroczenia właściwego dla tej powierzchni kąta zwilżania. Warunek określający możliwość przesunięcia kropli ponad przypiętą krawędzią opisany jest nierównością:

$$\Theta_1 \leq \varphi \leq \alpha + \Theta_2 \quad (3.21)$$

gdzie φ jest rzeczywistym kątem zwilżania zmierzonym na krawędzi pryzmy zwanym kątem przypinania, α jest kątem dwuściennym pomiędzy ścianami pryzmy, natomiast Θ_1 i Θ_2 są kątami zwilżania Younga obu powierzchni. Schemat zachowania układu został przedstawiony na Rys. 3.10. Warunek, jaki musi spełniać kąt przypinania jest nazywany „*canthotaxis condition*”.



Rys. 3.10 Profil kropli osadzonej przy wypukłej krawędzi pryzmy.

Pokonanie krawędzi jest możliwe, wymaga jednak pokonania bariery potencjalnej związanej z deformacją kształtu kropli.

Efekt przypinania może zachodzić również na płaskiej powierzchni, jeżeli $\Theta_1 \neq \Theta_2$.

3.2 Wymuszony ruch kropli cieczy

Kropla cieczy osadzona na powierzchni ciała stałego może ulegać przemieszczeniu pod wpływem zarówno szczególnej morfologii powierzchni, jak i wpływu czynników zewnętrznych. Z tego względu możemy podzielić sposoby wywoływania ruchu kropli na pasywne – ruch kropli następuje samoczynnie po jej osadzeniu oraz aktywne – ruch kropli następuje pod wpływem działania zewnętrznych czynników np. wibracji.

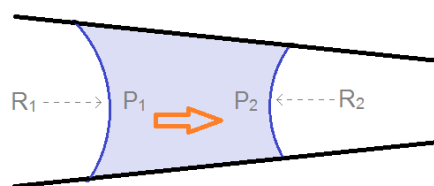
Poniżej przedstawiono przykładowo kilka wybranych sposobów wywoływania ukierunkowanego ruchu kropli.

3.2.1 Metody pasywne

Metody pasywne wywoływania ruchu kropli są metodami nie wymagającymi ingerencji zewnętrznej siły. Ruch następuje jedynie na skutek istniejącej morfologii oraz energetyki układu.

3.2.1.1 Efekt Hauksbee

Jeżeli umieścimy kroplę cieczy pomiędzy dwoma nierównoległymi, zwilżalnymi powierzchniami, nastąpi jej samoczynny ruch w kierunku zbiegu powierzchni, jak to przedstawiono na Rys. 3.11 przedstawiającym przekrój poprzeczny kropli. Obserwowane zjawisko nosi nazwę efektu Hauksbee [28].



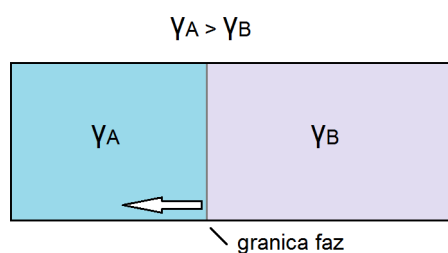
Rys. 3.11 Profil kropli osadzonej pomiędzy dwoma zbiegającymi się płaszczyznami.

Na skutek tego, że obie powierzchnie płyt są nachylone względem siebie, jednakowe w każdym punkcie powierzchni kąty zwilżania determinują różne średnie krzywizny menisku (powierzchni kropli) po obu stronach kropli zmierzone wzdłuż malejącej odległości pomiędzy płytami. W wyniku różnic średniej krzywizny powierzchni cieczy obserwujemy na jej powierzchni różne wartości ciśnienia Laplace'a. Układ nie jest więc w stanie równowagi. Dążenie do stanu równowagi (minimalizacja energii układu) zachodzi, gdy kropla porusza się w prawo.

Taki sam efekt spontanicznego ruchu kropli został zaobserwowany na wewnętrznej powierzchni stożka [29].

3.2.1.2 Efekt Marangoni

Efekt Marangoni nazywamy przemieszczenie materii na skutek gradientu napięcia powierzchniowego wywołanego różnym składem jednej z faz powierzchniowych lub różnicą temperatur. Przyczyną zjawiska jest nierównowaga sił działających na granicy faz, które są większe na powierzchni cieczy o większym napięciu powierzchniowym niż na powierzchni cieczy na mniejszym napięciu powierzchniowym. Rys. 3.12 przedstawia przykład efektu Marangoni zachodzącego w układzie, w którym na powierzchni cieczy wytworzono dwa obszary charakteryzujące się odmienną wartością napięcia powierzchniowego. W efekcie następuje przemieszczenie granicy pomiędzy obszarami w kierunku od cieczy o mniejszym napięciu powierzchniowym, przy czym pole powierzchni cieczy o większym napięciu dąży do zera.



Rys. 3.12 Przemieszczenie granicy faz o różnej wartości napięcia powierzchniowego.

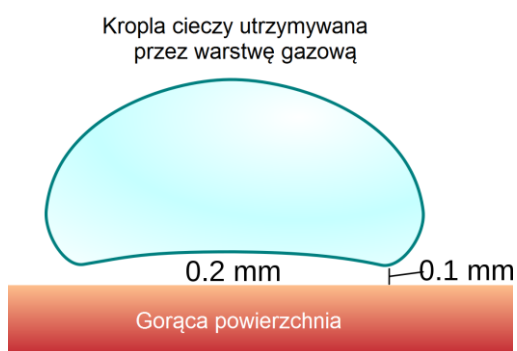
Najbardziej znanym przejawem efektu Marangoni są tzw. „łzy wina” – krople cieczy poruszające się w górę na ściankach naczynia napełnionego wodnym roztworem alkoholu etylowego np. mocnym winem. Na skutek sił kapilarnych ciecz pokrywa cienką warstwę ścianki naczynia nad swoją powierzchnią. Ponieważ alkohol paruje szybciej niż woda, powstaje gradient stężeń, a w konsekwencji gradient napięcia powierzchniowego (alkohol ma niższe napięcie powierzchniowe niż woda).



Rys. 3.13 Efekt Marangoniego widoczny na cieniu rzucanym przez kieliszek wina [67].

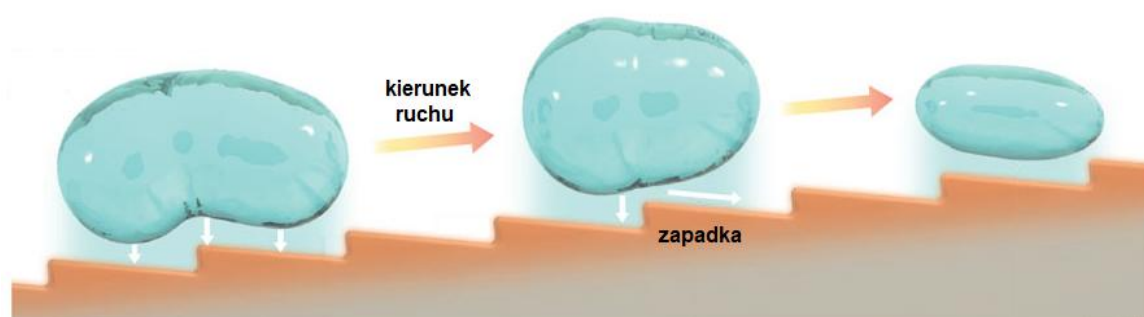
3.2.1.3 Efekt Leidenfrosta

Jeśli upuścimy kroplę cieczy na płaską, stałą powierzchnię o temperaturze wyższej niż temp. wrzenia cieczy o pewną wartość, charakterystyczną dla danego układu, możemy zaobserwować zachowanie jej kształtu zbliżonego do kulistego połączone z chaotycznym ruchem po powierzchni [32]. Przyczyną zjawiska jest gwałtowne parowanie cieczy, które powoduje utworzenie gazowej poduszki pod kroplą (Rys. 3.14).



Rys. 3.14 Kropla cieczy na powierzchni o temp. przekraczającej temp. punktu Leidenfrosta.

Międzywarstwa pary jest dobrym izolatorem termicznym wydłużającym czas potrzebny na odparowanie całej objętości kropli oraz powoduje zanik tarcia pomiędzy cieczą, a podłożem. Erupcje pary spod kropli połączone z zanedbywalnie niskim tarcie powodują przemieszczanie się kropli. Temperatura będąca graniczną wartością występowania efektu, zwana punktem Leidenfrosta, jest trudna do teoretycznego ustalenia ze względu na zależność od m.in. objętości kropli czy geometrii powierzchni. Odpowiednie ukształtowanie geometrii podłoża pozwala na uzyskanie ruchu kropli w określonym kierunku.



Rys. 3.15 Ilustracja przemieszczenia kropli na powierzchni ząbkowanej pod wpływem efektu Leidenfrosta.

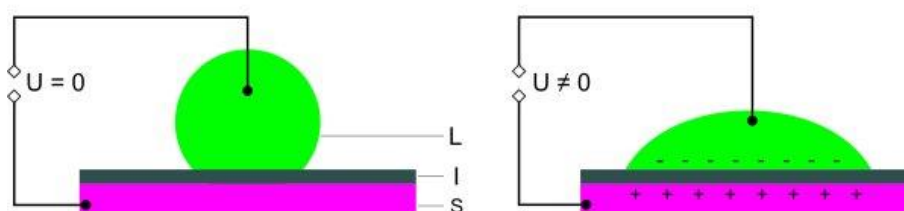
Jednym z przykładów takiej geometrii jest powierzchnia o piłokształtnym (zapadkowym) profilu (Rys 3.15), o wymiarach ząbków mniejszym niż wymiar liniowy osadzonej kropli, na której w pewnym przedziale temperatur kropla porusza się zgodnie z kierunkiem ścian o większym kącie nachylenia [30, 31].

3.2.2 Metody aktywne

Metody aktywne wywoływania ruchu kropli są metodami wymagającymi ingerencji zewnętrznej siły. Są one bardziej skomplikowane od metod pasywnych ze względu na konieczność zastosowania aparatury sterującej zjawiskiem.

3.2.2.1 Elektrozwilżanie

Zjawisko elektrozwilżania jest efektem zmiany kąta zwilżania pomiędzy cieczą, a stałą powierzchnią jej osadzenia, na skutek pojawienia się różnicy potencjałów elektrycznych pomiędzy nimi [50]. Różnica potencjałów powoduje powstanie dodatkowej siły przyciągającej dwie fazy, a zatem zmniejszającej napięcie międzyfazowe pomiędzy nimi proporcjonalnie do wartości przyłożonego napięcia elektrycznego. Obserwowanym efektem jest silniejsze rozptynięcie się kropli (Rys. 3.16).



Rys. 3.16 Elektrozwilżanie na dielektryku (EWOD) [68].

Wpływ wartości napięcia elektrycznego na kąt zwilżania można opisać zmodyfikowanym wzorem Lipmanna-Younga:

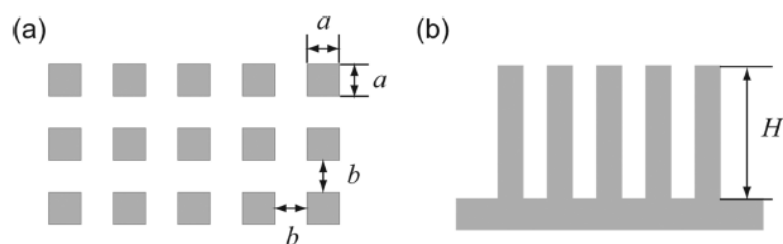
$$\cos \theta = \left(\frac{\gamma_S - \gamma_{SL} + \frac{CU^2}{2}}{\gamma_L} \right) \quad (3.22)$$

gdzie C jest pojemnością elektryczną powierzchni międzyfazowej, a U wartością przyłożonego napięcia elektrycznego.

Elektrozwilżanie znalazło zastosowanie w wielu aplikacjach takich, jak wyświetlacze [46,47], czy przełączniki dla światłowodów [48,49].

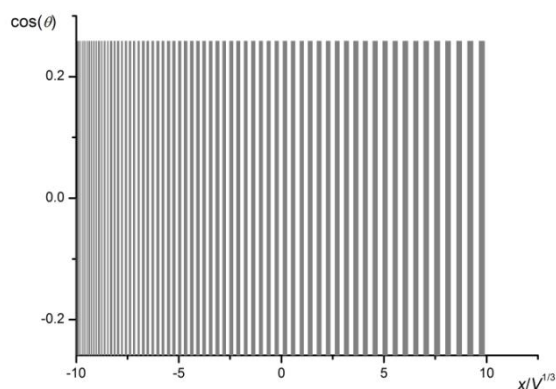
4. Cel pracy

Jak wspomniano wcześniej (rozdział 3) postępowy ruch kropli w określonym kierunku można wywołać poziomymi wibracjami podłoża pokrytego mozaiką geometrycznych niejednorodności o specyficznym ułożeniu [19]. Mozaika ta składa się z wielu prostopadłościów o podstawie kwadratu o boku a i odległościach pomiędzy nimi b . Wzdłuż wyróżnionego kierunku (wzdłuż osi x), wartości a i b rosną w taki sposób, że stosunek $a^2/(a+b)^2$ pozostaje stały i równy 0.16 podczas, gdy długość boku a rośnie osiągając kolejno wartości 2, 4, 6, 10, 20, 30, i 40 μm (patrz Rys. 4.1). W skali makroskopowej oznacza to, że w każdym obszarze wzdłuż ruchu kropli średnie napięcie powierzchniowe podłoża (ciało stałe/gaz) lub średnie napięcie międzyfazowe (ciecz – ciało stałe/gaz, w przypadku zwilżenia kroplą) pozostają niezmienione, natomiast wzdłuż osi x zmienia się skala niejednorodności powierzchni (wzrost parametrów a i b).



Rys. 4.1 Struktura mikroskopowa powierzchni podczas eksperymentu Lv i Hao.

Podstawowym celem niniejszej pracy jest zbadanie, czy analogiczny efekt można uzyskać drogą chemicznego modyfikowania powierzchni. Innymi słowy, czy do wywołania ukierunkowanego ruchu kropli można zamiast niejednorodności geometrycznych użyć niejednorodności energetycznych – systemu pasków o rosnącej szerokości w kierunku x i zmieniającej się naprzemiennie zwilżalności określonej przez dwa kąty zwilżania, jak ilustruje to Rys. 4.2.



Rys. 4.2 Struktura powierzchni pokrytej paskami o rosnącej szerokości.

Podjęte zadanie zdaje się więc podobne do opisanego w [19]. Istnieją jednak poważne różnice pomiędzy obu rozważanymi układami:

- Po pierwsze, przy zastosowanym w [19] materiale (kąt zwilżania $105 \pm 1^\circ$) efektywny kąt przypinania do brzegów prostopadłościanów mógł zmieniać się w szerokim zakresie od 105° do 180° , zatem zjawisko przypinania mogło odgrywać znaczącą rolę w wywoływaniu ukierunkowanego ruchu kropli. W przypadku modyfikacji chemicznej powierzchni, przedział zmienności kąta przypinania na granicy pomiędzy paskami będzie na ogół mniejszy, choć możliwy do osiągnięcia przy zastosowaniu bardziej zaawansowanych technik modyfikacji powierzchni (powierzchnie mikro-niejednorodne).
- Po drugie, zastosowany w pracy [19] sposób zwilżania powierzchni (reżim Cassiego-Baxtera [20]) ogranicza badane układy do tych, w których kąt Younga powierzchni jest większy od 90° (w przeciwnym wypadku nastąpiłoby zwilżanie powierzchni pomiędzy prostopadłościanami – zwilżanie w reżimie Wenzla [21] i prawdopodobnie zanik obserwowanego efektu wymuszonego ruchu kropli). Metoda modyfikacji chemicznej nie wprowadza takiego ograniczenia.

Należy w tym miejscu zaznaczyć, że testowana w niniejszej pracy metoda chemicznej modyfikacji powierzchni (konieczna dla wywoływania ruchu kropli)

charakteryzuje się większą efektywnością od innej metody chemicznej, opartej o gradient napięcia powierzchniowego (efekt Marangoniego), gdyż łatwiej jest otrzymać na powierzchni ciała stałego system pasków o zmieniającej się szerokości niż pokryć ją materiałem o zmieniającym się monotonicznie kącie zwilżania na odległości koniecznej do takiego przesunięcia kropli, aby metoda mogła znaleźć zastosowanie w praktyce.

Reasumując, praca ma na celu

1. Zbadanie możliwości wywołania postępowego, jednokierunkowego ruchu kropli na powierzchni ciała stałego o powierzchni pokrytej systemem pasków o zmiennej zwilżalności.

Rozważane są dwie różne metody indukcji jednokierunkowego ruchu kropli

– wibracja podłoża

– fluktuacje termiczne, które mogą wywoływać efektywne ruchy bardzo małych kropelek.

Zakres wielkości kropelek rozważany w niniejszej pracy ogranicza się do skali kapilarnej, a w pewnej mierze zachodzi również na zakres poniżej 10 μm , gdzie istotne stają się poprawki związane z napięciem liniowym [50].

2. Określenie parametrów wpływających na obserwowane zjawisko – na kierunek i efektywność ruchu kropli. Podstawowymi badanymi parametrami są wartości napięć powierzchniowych oraz kąty zwilżania.
3. Wyjaśnienie mechanizmu indukowania ukierunkowanego ruchu kropli przez chaotyczne ruchy termiczne lub oscylacyjny ruch podłoża.

5. Model do symulacji numerycznych

5.1 Podstawowe założenia modelu

W pracy została zanalizowana możliwość indukowania jednokierunkowego postępowego ruchu kropli za pomocą czynników chaotycznych (ruchu termicznego) lub ruchu oscylacyjnego (wibracji). Podstawowym modelem do badań jest kropla cieczy naniesiona na powierzchnię pokrytą wzorem składającym się z pasków o szerokości rosnącej w kierunku prostopadłym do tych pasków i naprzemiennej zwilżalności. Założono, że kropla lub podłoże będą podlegały odpowiednim modyfikacjom odwzorowującym ruch termiczny lub oscylacyjny.

Ruch kropli wywołany wymienionymi czynnikami jest zjawiskiem niezwykle złożonym i trudnym do jednoznacznego opisu, dotyczy bowiem zagadnień związanych z mechaniką płynów, jak również ze zjawiskami powierzchniowymi. Na obserwowane przemieszczanie się kropli wpływa zatem zarówno jej bezwładność, lepkość cieczy, napięcie powierzchniowe oraz lokalna zwilżalność powierzchni ciała stałego.

Podjęta w niniejszej pracy próba opisu zachowania się kropli opiera się więc na pewnych upraszczających założeniach. Podstawowe założenie polega na potraktowaniu ruchu kropli jako szeregu stanów odpowiadających minimalnej lokalnej energii kropli. W takim ujęciu można zaniedbać szczegółowy opis dynamiki cieczy i jej zależność od bezwładności i lepkości. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że takie uproszczone potraktowanie zjawiska, biorące pod uwagę jedynie zjawiska powierzchniowe w oderwaniu od właściwości dynamicznych układu, pociąga za sobą ograniczenia. Ograniczenia dotyczą częstotliwości oscylacji, która powinna być tak dobrana, aby można zaniedbać efekty związane z lepkością cieczy natomiast efekty związane z bezwładnością kropli są wystarczająco duże, aby nie poruszała się ona wraz z wibrującym podłożem.

Ponadto, uzyskane w pracy trajektorie (zależności położenia kropli od liczby przeprowadzonych iteracji) mogą być traktowane jedynie jako uporządkowane w czasie stany i położenia kropli, a nie jako pełny dynamiczny opis procesu, którego rzeczywistym parametrem powinien być czas w miejsce numeru iteracji.

Model opiera się na założeniu, że cała powierzchnia cieczy pod kroplą ulega zwilżeniu (symulacje prowadzone są w reżimie Wenzla),

Parametry zastosowanego modelu są bezwymiarowe. Można zatem odnosić je do dowolnego układu fizycznego poprzez odpowiednie przeliczenie jednostek. Ze względu jednak na skalowanie różnych efektów wpływających na właściwości badanego układu, zakres stosowalności otrzymanych zależności jest ograniczony.

W pierwszym rzędzie, ze względu na zaniedbanie oddziaływań grawitacyjnych (mała wartość liczby Bondy) zakres stosowalności ogranicza się do zakresu kapilarnego. Z drugiej strony, poza jednym wyjątkiem, w symulacjach nie jest uwzględniane napięcie liniowe, które ogranicza stosowalność modelu do kropeł o średnicy większej niż 10^{-5} m.

W pracy przedstawiono dwa różne modele, z których jeden przeznaczony był do opisu ruchu kropli wywołanego ruchem termicznym (model 1), drugi natomiast do ruchu indukowanego przez wibracje (model 2). Oba modele zawierają po trzy różne parametry liniowe, których dobór wymaga wstępnej dyskusji.

Parametry wykorzystane w modelu 1 to liniowy wymiar kropli $L = V^{1/3}$ (V jest objętością kropli, wartość L przyjęto w pracy za parametr normalizujący, wykorzystany przy określaniu bezwymiarowych wartości pozostałych parametrów układu), szerokość pasków $\pi(x)$ (szerokość ta zmienia się wzdłuż osi prostopadłej do pasków (osi x)) i amplituda fluktuacji T (maksymalny dystans losowego przesunięcia punktów odwzorowujących powierzchnie międzyfazowe ciecz-gaz i ciecz-ciało stałe).

Zachodzi pytanie, jakim zakresom powinny odpowiadać te trzy parametry liniowe. Jak wspomniano wcześniej, wartość charakteryzująca wielkość kropli L powinna znajdować się w zakresie zjawisk kapilarnych ($10^{-5} \text{ m} < L < 10^{-3} \text{ m}$). Szerokość pasków jest tak dobrana, aby były one węższe od rozmiaru kropli. Na początku symulacji kropla osadzana była w miejscu, w którym szerokość paska wynosiła około $0.1 L$. W tym zakresie morfologia kropli nie jest w sposób istotny zakłócona przez jej rozptywanie się wzdłuż pasków, nawet przy stosunkowo niskich kątach zwilżania, podobnie do sytuacji opisanej w [62]. Nie obserwuje się wówczas również podziału kropli na części zwilżające sąsiednie paski o wyższej zwilżalności.

Zastosowana amplituda fluktuacji termicznych T zakłada losowe przesunięcie na odległość mniejszą niż szerokość paska. Takie założenie wydaje się realistyczne i odnosi model do rzeczywistych układów, w których przy temperaturze pokojowej mamy do czynienia z kroplą o bardzo małych rozmiarach. Fluktuacje termiczne kropelek mogą powodować znaczące zmiany ich położenia i kształtu, jeśli rozmiary kropelek są wystarczająco małe, a temperatura wystarczająco wysoka. Jak wydaje się, brak jest doniesień na temat systematycznych badań eksperymentalnych nad fluktuacjami położenia małych kropelek. Obserwacje zachowania się bardzo małych kropelek, szczególnie w podwyższonej temperaturze wskazują jednak, że takie fluktuacje mogą mieć znaczący wpływ na ich położenie. Na przykład, fluktuacje zakłócające pomiary położenia kropelek zaobserwowano podczas badań nad kinetyką parowania glikolu w układzie zawierającym kropelki glikolu o średnicy $10\ \mu\text{m}$ w temperaturze $15\ ^\circ\text{C}$, gdzie stwierdzono spontaniczne termiczne zmiany kształtu i położenia kropelek o niedającej się zaniedbać amplitudzie [63, 64]. Założone wartości T mogą również poprawnie opisywać fluktuacje o większych amplitudach obserwowane dla danej cieczy w pobliżu jej temperatury wrzenia, jak również fluktuacje związane z ekspozycją próbki na ultradźwięki [65]

Podsumowując, założona skala parametrów L , $\tau(x)$ i T odpowiada wymuszaniu ruchu kropli o rozmiarach kapilarnych za pomocą niewielkich mechanicznych lub termicznych fluktuacji [66] na układzie pasków o szerokościach o rząd wielkości mniejszych od rozmiarów kropli.

W przypadku symulacji ruchu wywoływanego poziomymi wibracjami podłoża (model 2), zastosowano parametry liniowe L , $\tau(x)$ i X (gdzie X jest amplitudą wibracji). Dobór amplitudy wibracji przeprowadzony w rozsądnych granicach nie ma krytycznego znaczenia dla realizmu przeprowadzonych symulacji.

5.2 Symulacje numeryczne za pomocą programu SE

Zastosowany w projekcie program Surface Evolver został napisany przez Kennetha Brakke'a dla symulacji kształtów powierzchni w układach dwu- i

trójwymiarowych, przy zadanych parametrach określających energie międzyfazowe, napięcia powierzchniowe, energię w polu grawitacyjnym, energię pola krystalicznego oraz inne rodzaje energii zdefiniowane przez użytkownika. Modelowana powierzchnia jest implementowana jako siatka trójkątów, analogiczna do używanej w projektowaniu grafiki 3D. Ilość wierzchołków, z których zbudowana jest powierzchnia, ich położenie oraz połączenia pomiędzy nimi (krawędzie, płaszczyzny) podlegają kontroli użytkownika. Program przeprowadza minimalizację energii poprzez zmianę współrzędnych wierzchołków poszczególnych trójkątów. Pod terminem energia jest rozumiana kombinacja energii powierzchniowej, energii grawitacji, energii zakrzywienia powierzchni (średniego kąta krzywizny powierzchni), energii węzłów oraz ewentualnej energii zdefiniowanej przez użytkownika. Wbudowane procedury programu pozwalają na wykonanie pojedynczej iteracji minimalizującej energię za pomocą procedury *g* (wykorzystującej metodę gradientu prostego lub sprzężonego) oraz procedury *hessian* (wykorzystującej metodę Newtona). W trakcie symulacji użytkownik może dynamicznie modyfikować powierzchnię oraz parametry symulacji, aby zapewnić jej pożądany przebieg. Wynikiem symulacji są układy przedstawione graficznie oraz ich parametry określone przez predefiniowane wewnętrzne zmienne programu oraz zmienne zdefiniowane przez użytkownika [51].

Surface Evolver jest aplikacją darmową, będącą narzędziem wielu badaczy. Został zastosowany m.in. podczas modelowania kształtu powierzchni paliwa w zbiornikach silników rakietowych w warunkach niskiej grawitacji [52], symulacji wzrostu ziaren w materiałach polikrystalicznych [53, 54], badania reologii pian w układach Weaire'a-Phelana [55], czy badania zjawiska nieodwracalnego elektrozwilżania [56].

5.2.2 Algorytmy minimalizacji energii

W programie Surface Evolver są stosowane dwa rodzaje ewolucji z wykorzystaniem dwóch typów algorytmów numerycznych. Ich bezpośrednim efektem działania jest znalezienie minimum lokalnego zadanej funkcji. Stanowią one główny, lecz nie jedyny element procesu minimalizacji energii układu.

5.2.2.1 Metoda gradientu prostego

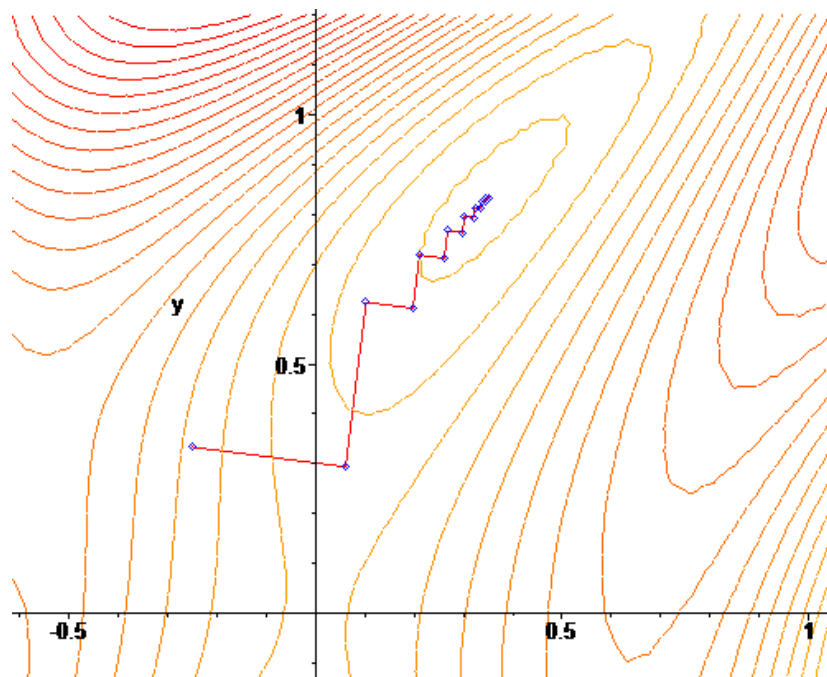
Metody gradientowe polegają na wyznaczaniu kolejnego kierunku poszukiwań na podstawie znajomości gradientu funkcji celu, w punkcie osiągniętym w poprzednim kroku [57]. Celem metody gradientu prostego jest znalezienie minimum funkcji celu.

Aby ją zastosować, funkcja musi spełniać dwa warunki:

- f jest ściśle wypukła w badanej dziedzinie
- f jest funkcją ciągłą i różniczkowalną

Algorytm metody:

1. Przyjąć punkt startowy $x_i = x_0$, długość kroku e , współczynnik redukcji kroku $a < 1$, dokładność wyznaczenia ekstremum ε (zerowania się gradientu).
2. Obliczyć w punkcie x_i wartość funkcji celu $f(x_i)$ i jej gradientu $g(x_i)$.
3. Wyznaczyć kierunek poszukiwań przeciwny do kierunku gradientu $d = -g(x_i)$.
4. Wykonać z punktu x_i krok w wyznaczonym kierunku d o długości e przechodząc do punktu $x_{i+1} = x_i + ed$, czyli do punktu $[x_i - eg(x_i)]$.
5. Obliczyć wartość funkcji celu i jej gradientu w nowym punkcie.
6. Jeśli $g(x_i) < \varepsilon$, zakończyć postępowanie.
7. Jeśli $f(x_{i+1}) < f(x_i)$, powtórzyć postępowanie dla wyznaczonego punktu x_{i+1} , czyli przyjmując $i = i + 1$, przejść do punktu 2.
8. W przypadku przeciwnym cofnąć się do poprzedniego punktu i zmniejszyć krok, czyli przyjmując $e = ae$ i przejść do punktu 4.



Rys. 5.1 Przykład zastosowanie algorytmu gradientu prostego dla funkcji $F(x, y) = \sin\left(\frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{4}y^2 + 3\right) \cos(2x + 1 - e^y)$.

Program Surface Evolver posiada wbudowane funkcjonalności pozwalające modyfikować działanie metody gradientu prostego. Aby zostały zastosowane, w skrypcie symulacji muszą być umieszczone odpowiednie polecenia. Do najważniejszych z nich należą:

U – użycie metody gradientu sprzężonego minimalizującego efekt „zygzakowania” (widoczny na Rysunku 5.1) poprzez zapamiętywanie drogi, którą podąża algorytm. W przypadku wystąpienia „zygzakowania” jest wyznaczana wypadkowa poprzednich punktów jako dalsza droga symulacji, dzięki czemu proces jest wydajniejszy (metoda Fletchera - Reevesa).

RIBIERE – wykorzystanie metody gradientu sprzężonego Polaka – Ribiere’a, która wykazuje mniejszą podatność na utknięcie symulacji w punkcie pozornego minimum, zamiast metody Fletchera - Reevesa.

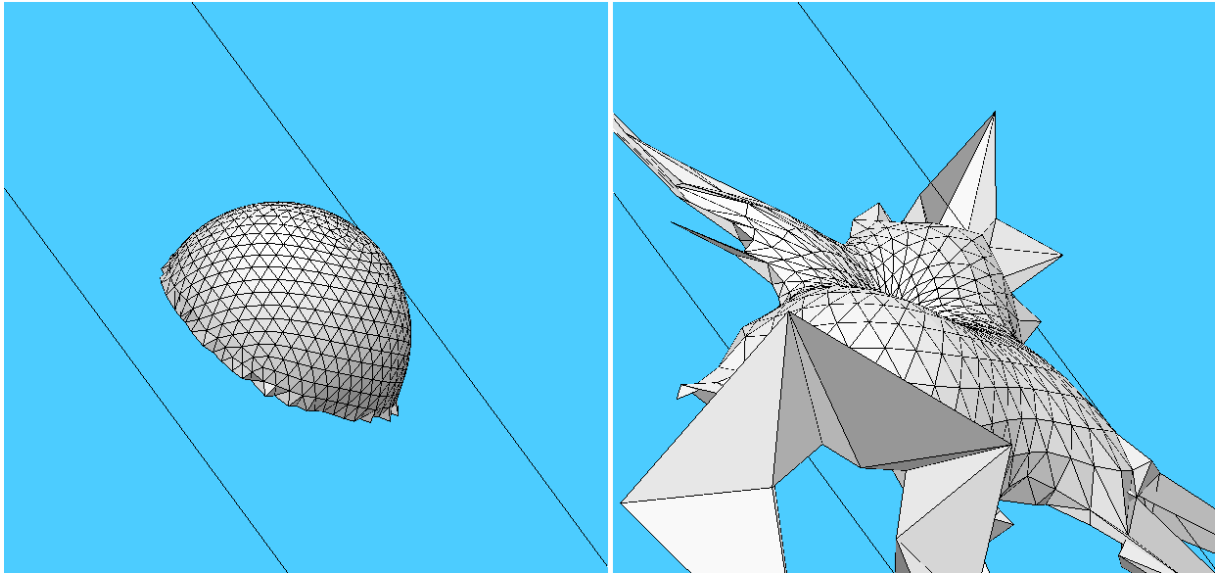
RUNGE-KUTTA – użycie metody rozwiązywania równań różniczkowych Runge-Kutta 4-tego stopnia zamiast domyślnej (prostszej) metody Eulera. Ich zastosowanie jest możliwe jedynie przy zastosowaniu stałej wartości współczynnika skali (*scale factor*), który odpowiada za długość przesunięcia położenia pojedynczego węzła sieci podczas jednej iteracji.

5.2.2.2 Metoda Newtona

Metoda Newtona, podobnie jak metoda gradientu prostego jest algorytmem numerycznym, który służy do znalezienia minimum funkcji celu i należy do metod gradientowych. Aby ją zastosować do danej funkcji, musi ona spełniać wymagania:

- f jest ściśle wypukła w badanej dziedzinie
- f jest funkcją ciągłą i podwójnie różniczkowalną

Do wyznaczenia kierunku poszukiwań wykorzystuje się gradient funkcji oraz Hessian – macierz drugich pochodnych. Zaletą metody Newtona jest szybka zbieżność dla równań kwadratowych. Jej wadami są jednak rozbieżność dla pewnych funkcji oraz punktów początkowych oraz konieczność liczenia macierzy Hessego oraz jej odwracanie [57]. Ponadto zastosowanie metody Newtona w momencie, w którym symulowany układ znajduje się niedostatecznie blisko punktu równowagi może spowodować zniszczenie symulowanej powierzchni [51]. Przykład użycia polecenia *hessian* w niewłaściwym położeniu został przedstawiony na Rysunku 5.2.

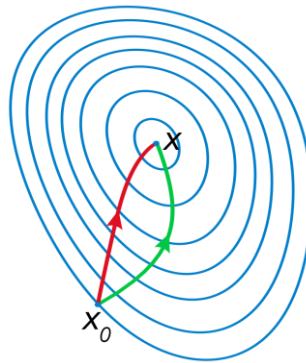


Rys. 5.2 Kropla w położeniu oddalonym od punktu równowagi przed i po jednokrotnej iteracji *hessian*.

Algorytm metody:

1. Przyjąć punkt startowy $x_i = x_0$, długość kroku e , współczynnik redukcji kroku $a < 1$, dokładność wyznaczenia ekstremum ε (zerowania się gradientu).
2. Obliczyć w punkcie x_i wartość funkcji celu $f(x_i)$ i jej gradientu $g(x_i)$ oraz macierz drugich pochodnych $H(x_i)$.
3. Wyznaczyć kierunek poszukiwań przeciwny do kierunku gradientu $d = -g(x_i)H^{-1}(x_i)$.
4. Wykonać z punktu x_i krok w wyznaczonym kierunku d o długości e przechodząc do punktu $x_{i+1} = x_i + ed$, czyli do punktu $[x_i - eg(x_i)H^{-1}(x_i)]$.
5. Obliczyć wartość funkcji celu, jej gradientu oraz Hessianu w nowym punkcie.
6. Jeśli $|g(x_i)|^2 < \varepsilon$, zakończyć postępowanie.

7. Jeśli $f(x_{i+1}) < f(x_i)$, powtórzyć postępowanie dla wyznaczonego punktu x_{i+1} , czyli przyjmując $i = i + 1$, przejść do punktu 2.
8. W przypadku przeciwnym cofnąć się do poprzedniego punktu i zmniejszyć krok, czyli przyjmując $e = ae$ i przejść do punktu 4.



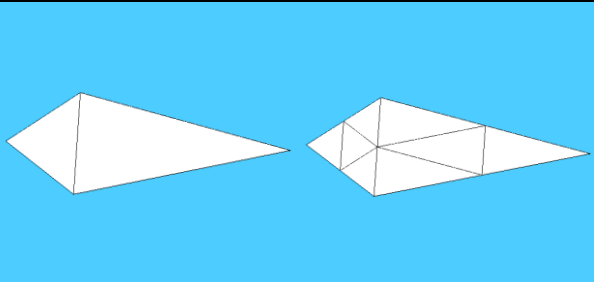
Rys. 5.3 Porównanie działania metody Newtona (czerwona linia) oraz gradientu prostego (zielona linia).

Surface Evolver pozwala na zastosowanie dodatkowych wbudowanych poleceń modyfikujących metodę Newtona: DIRICHLET_MODE i SOBOLEV_MODE. W standardowej procedurze modelu Newtona należy obliczyć macierz Hessego, która zwykle jest nieokreślona aż do momentu, w którym funkcja znajduje się bardzo blisko minimum. Z tego powodu jej skuteczne zastosowanie jest ograniczone. Przy zastosowaniu modyfikacji Dirichleta lub Sobolewa rozwiązano ten problem przez stworzenie przybliżonej formy Hessianu, stycznej do rozwiązywanej funkcji. Przybliżenie może zostać rozwiązane standardowymi metodami numerycznymi, dzięki czemu układ nie musi się znajdować tak blisko stanu równowagi, jak przy klasycznej metodzie Newtona, aby jej zastosowanie nie spowodowało zniszczenia symulowanego modelu [51].

5.2.3 Metody optymalizacji symulacji

Aby zapewnić optymalny przebieg symulacji w programie Surface Evolver należy zadbać o poprawne przygotowanie modelu przed rozpoczęciem procesu minimalizacji energii oraz o poprawną ewolucję podczas jego trwania. Metody optymalizacji pozwalają na sterowanie ilością oraz położeniem węzłów oraz połączeń między nimi, na bazie których tworzona jest siatka trójkątów stanowiąca odwzorowanie powierzchni podczas poszczególnych symulacji. Zbyt duża liczba węzłów lub obecność trójkątów rozwartokątnych o zbyt długich bokach w stosunku do powierzchni powoduje utrudnienie optymalizacji energii. Zbyt niska liczba węzłów jest przyczyną niskiej dokładności symulacji, prowadzi do możliwości „przeskoczenia” przez minimum energii układu, co w prezentowanych symulacjach może oznaczać niekontrolowany i niefizyczny przeskok kropli na dużą odległość (jeśli w procesie symulacji możliwa jest optymalizacja skali przesunięcia węzłów sieci).

Tabela 5.1 przedstawia zestaw najbardziej przydatnych poleceń programu Surface Evolver pozwalających na wprowadzanie zmian w morfologii sieci odwzorowujących analizowane powierzchnie.

Komenda programu	Efekt	Wygląd fragmentu sieci
r	dodaje węzeł pośrodku każdej krawędzi, co zwiększa liczbę trójkątów	

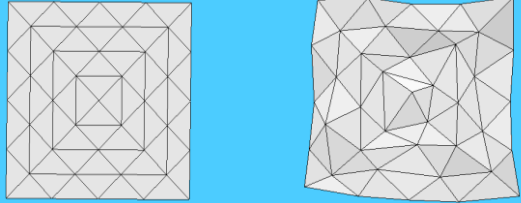
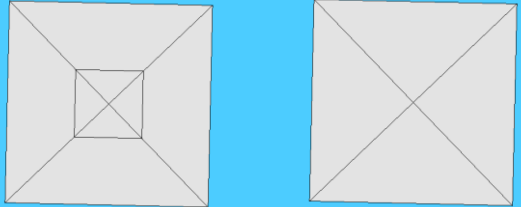
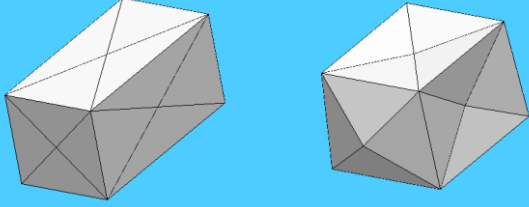
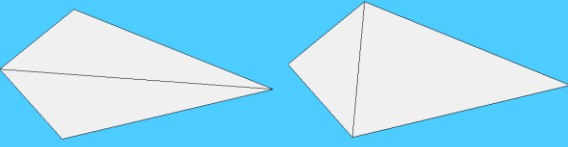
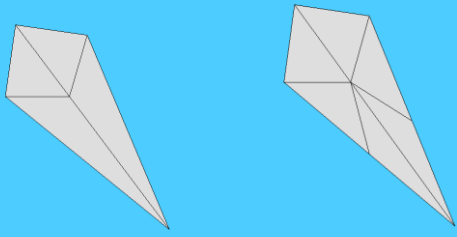
j	przesuwa każdy węzeł modelu o zadaną odległość w losowo wybranym kierunku	
t	eliminuje krawędzie oraz trójkąty o rozmiarze mniejszym od zadanego	
v	uśrednia długości krawędzi przy zachowaniu niezmiennej objętości modelu	
u	dąży do uśredniania wartości kątów w trójkątach bez zmiany położenia węzłów	
K	tworzy węzeł pośrodku najdłuższej krawędzi trójkąta, jeśli trójkąt zawiera kąt poniżej zadanej wartości	

Tabela 5.1 Zestaw poleceń SE służących do wspomaganie symulacji

5.3. Implementacja modelu do programu SE

Symulacje ruchu kropli na powierzchni prowadzono za pomocą programu Surface Evolver metodą elementów skończonych przy wykorzystaniu poleceń,

procedur i metod opisanych w rozdziale 5.2. Każda symulacja zaczynała się od wygenerowania początkowej morfologii kropli. Bryłą wyjściową we wszystkich badanych układach był ostrosłup o podstawie kwadratowej, z którego drogą minimalizacji energii uzyskiwano czaszą kulistą przy zadanych wartościach napięcia powierzchniowego swobodnej powierzchni cieczy oraz założonego średniego kąta zwilżania θ_M . Morfologia kropli w tym momencie oraz w trakcie następującej dalej symulacji była reprezentowana przez sieć składającą się z 1536 węzłów. Następnie tak ukształtowaną kroplę przenoszono na badaną powierzchnię. W praktyce oznaczało to, że każda symulacja zaczynała się od odczytania tego samego zbioru zawierającego „zrównowagowaną” kroplę przy zadanej wartości θ_M . Początkowe położenie kropli było tak dobrane, aby jej środek znalazł się na współrzędnej $\tilde{x}_0 = 3$. W kolejnym kroku, kropla podlegała „zrównowagowaniu” na powierzchni badanej.

Właściwa symulacja składała się z wielu iteracji, w trakcie których układ ulegał zaburzeniu (ulegały zaburzeniu położenia wszystkich węzłów sieci określających powierzchnię swobodną cieczy i powierzchnię międzyfazową ciecz - ciało stałe w przypadku modelowania ruchów termicznych lub ulegała przesunięciu powierzchnia ciała stałego w przypadku modelowania wibracji podłoża).

W pierwszym przypadku zaburzenie położenia węzłów sieci obliczane dla każdego z węzłów niezależnie miało postać:

$$v_2 = v_1 + 2 \zeta T = v_1 + 2 \left(\frac{1}{2} - \zeta \right) T \quad (5.1)$$

gdzie v_1 i v_2 są współrzędnymi węzła przed i po modyfikacji (pod v należy podstawić współrzędną x , y i z w przypadku każdego węzła odwzorowującego powierzchnię ciecz-gaz oraz współrzędną x i y w przypadku odwzorowania powierzchni ciecz – ciało stałe), ζ jest liczbą pseudolosową o rozkładzie jednostajnym w przedziale $(0,1]$. Zmienna \mathcal{G} w powyższym równaniu została wprowadzona w celach kontrolnych, aby śledzić trend generatora liczb pseudolosowych (dla długich serii pobieranych z generatora liczb pseudolosowych suma wartości \mathcal{G} powinna dążyć do zera, co stwierdzono w niezależnych testach (test średniej, test liczby serii, test χ^2),

W przypadku modelowania ruchu kropli wywołanego wibracjami podłoża, zaburzenie obliczano z równania

$$v_2 = v_1 \pm 2X + 2\left(\frac{1}{2} - \zeta\right)T \quad (5.2)$$

w którym X oznacza amplitudę wibracji.

Następnie za pomocą wbudowanych funkcji SE przeprowadzano minimalizację energii układu, która wiązała się z osiągnięciem przez kroplę nowej morfologii i położenia odpowiadającego lokalnemu minimum energetycznemu. Po minimalizacji energii przeprowadzano obliczenia wybranych parametrów opisujących lokalną morfologię kropli. Obliczano mianowicie aktualne położenie środka kropli x jako średnią arytmetyczną współrzędnych najbardziej oddalonych od siebie wzdłuż osi x punktów sieci odwzorowującej kroplę i całkowitą energię swobodną kropli zdefiniowaną równaniem

$$E_T = \gamma_L A_L + \gamma_L \int \cos(\theta(x)) A_{LS}(x) dx \quad (5.3)$$

W praktyce obliczenie tej energii sprowadzało się do zsumowania iloczynów napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego i pola powierzchni trójkątów sieci określających powierzchnię kropli.

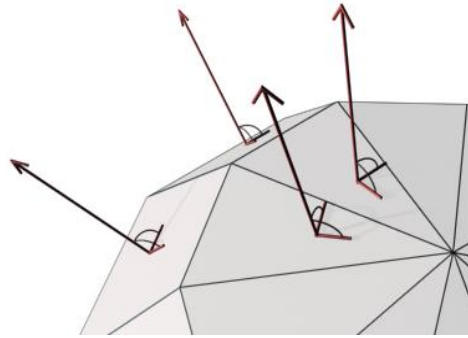
Ciśnienie Laplace'a zdefiniowane równaniem (3.2) uzyskiwano jako atrybut bryły obliczony jako mnożnik Lagrange'a wynikający z warunku stałej objętości.

Lokalny kąt zwilżania θ_L oraz uśredniony rzeczywisty kąt zwilżania θ^* uzyskiwano z wyników symulacji z poniższych równań

$$\theta_L = \arccos\left(\frac{z}{S_T}\right) \quad (5.4)$$

$$\theta^* = \arccos\left(2 \cos\left(4\pi + \frac{\arccos\left(\frac{3V}{16\pi}\left(\frac{\Delta p}{\gamma_L}\right) - 1\right)}{3}\right)\right) \quad (5.5)$$

gdzie z to pionowa współrzędna końca wektora normalnego do powierzchni trójkąta sieci reprezentującego swobodną powierzchnię cieczy przy linii kontaktu trójfazowego, a S_T jest długością tego wektora (w programie SE wektor normalny do elementu powierzchni ma długość określoną przez pole powierzchni tego elementu, a nie jednostkową, jak się na ogół przyjmuje – patrz Rys. 5.4).



Rys. 5.4 Wektory normalne (Autodesk Autocad 2016 Help [69]).

Ponadto dla charakterystyki kształtu kropli obliczano współczynnik deformacji kropli zdefiniowany jako

$$A = \frac{d_x}{d_y} \quad (5.6)$$

gdzie d_x i d_y oznaczają średnice podstawy kropli zmierzone wzdłuż osi x i y . We wszystkich krokach symulacji zakładano stałą wartość objętości kropli V .

5.4. Właściwości badanej powierzchni PSZ

Symulację ruchu kropli prowadzono na powierzchni pokrytej paskami o różnej geometrii – na ogół o szerokości rosnącej w kierunku prostopadłym do pasków (wzdłuż osi x) i zmieniającej się naprzemiennie zwilżalności. Tak określoną powierzchnię przyjęto nazywać, od zaznaczonych pierwszych liter, powierzchnią PSZ. Zastosowano przy tym różne funkcje opisujące wzrost szerokości pasków w kierunku x . I tak, dla celów kontrolnych wykorzystano układ pasków o jednakowej szerokości. Funkcję Ψ określającą typ powierzchni paska definiuje wówczas wyrażenie:

$$\Psi = A_1(\tilde{x}+1) \quad (5.7)$$

gdzie \tilde{x} jest zredukowaną współrzędną x (x / L), natomiast współczynnik A_1 określa szerokość pasków. W symulacjach przyjęto $A_1 = 50$.

Okres zmienności zwilżalności powierzchni jest zatem określony przez

$$\tau = 2\pi \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^{-1} = \frac{2\pi}{A_1} \quad (5.8)$$

Symulacje na układach pasków o szerokości rosnącej wzdłuż osi x przeprowadzono zakładając, że szerokość pasków rośnie liniowo, zgodnie z pierwiastkiem drugiego stopnia oraz kwadratem współrzędnej x . Funkcje Ψ były zdefiniowane równaniami:

- dla funkcji liniowej

$$\Psi = A_2 \ln(|\tilde{x} + 1|) \quad (5.9)$$

- dla pierwiastka kwadratowego

$$\Psi = A_3 \sqrt{\tilde{x} + 1} \quad (5.10)$$

- dla kwadratu współrzędnej x

$$\Psi = \frac{A_4}{\tilde{x} + 1} \quad (5.11)$$

Okresy zmienności szerokości pasków określone zostały zatem odpowiednimi wyrażeniami:

$$\tau = 2\pi \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^{-1} = \frac{2\pi}{A_2} (\tilde{x} + 1) \quad (5.12)$$

$$\tau = \frac{4\pi}{A_3} \sqrt{\tilde{x} + 1} \quad (5.13)$$

$$\tau = \frac{2\pi}{A_4} (\tilde{x} + 1)^2 \quad (5.14)$$

gdzie A_2 , A_3 i A_4 to stałe o wartościach odpowiednio 200, 200 raz 800.

Kąty zwilżania powierzchni wzdłuż współrzędnej x określone były przez wyrażenie:

$$\theta = \frac{\sin(\Psi)}{|\sin(\Psi)|} \Delta\theta + \theta_M \quad (5.15)$$

lub równoważnie

$$\theta = 2 \left[\left(\frac{\Psi}{\pi} \bmod 1 \right) - \left(\frac{\Psi}{\pi} \bmod 2 \right) + \frac{1}{2} \right] \Delta\theta + \theta_M \quad (5.16)$$

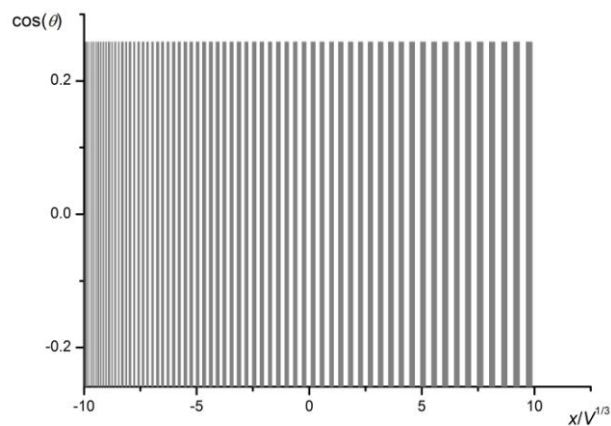
gdzie $\Delta\theta$ określa amplitudę zmienności kąta zwilżania, natomiast θ_M jest zadaną średnią arytmetyczną kąta zwilżania.

Rzeczywista średnia wartość kąta zwilżania uwzględniająca energię powierzchniową (średnia cosinusów) określona jest przez zależność

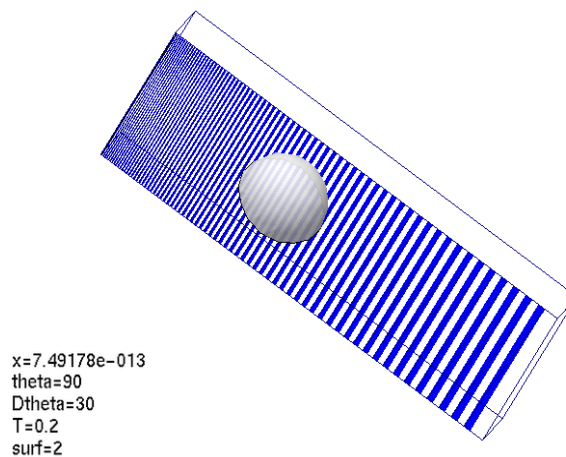
$$\theta^* = \arccos \left(\frac{\cos(\theta_M - \Delta\theta) + \cos(\theta_M + \Delta\theta)}{2} \right) \quad (5.17)$$

Różnice pomiędzy średnimi θ_M i θ^* rosną w miarę oddalania się wartości θ_M od 90.

Przykładowy układ pasków pokazuje Rys. 5.5.



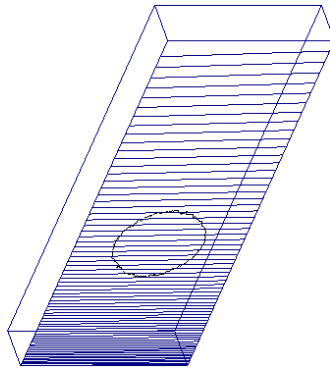
Rys. 5.5 Przykładowy układ pasków o rosnącej liniowo szerokości.



Rys. 5.6 Układ pasków zdefiniowany równaniem (5.9) – zależność liniowa. Fragmenty powierzchni o wysokiej zwilżalności są zaznaczone kolorem niebieskim (kąt zwilżania $\theta_M - \Delta\theta$) natomiast fragmenty o niskiej zwilżalności – białym ($\theta_M + \Delta\theta$). Na powierzchnię naniesiono kroplę przy wartościach parametrów modelu: $\theta_M = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$, $\gamma_L = 0.207E_{sph}/L^2$.

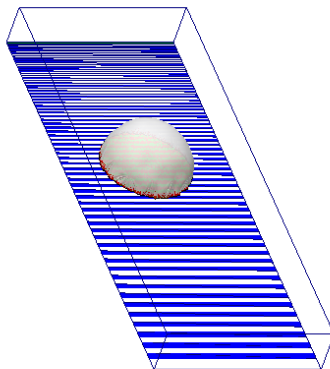
Symulacje na różnych powierzchniach PSZ prowadzono w ten sposób, że początkowe położenie kropli, niezależnie od przyjętego równania definiującego powierzchnię, odpowiadało takiej samej gęstości pasków pod środkiem kropli (takiej samej szerokości pasków). Wartość takiej początkowej współrzędnej wynikająca z wartości stałych A_1 , A_2 , A_3 i A_4 wynosiła $\tilde{x}_0 = 3$, a przypadająca w tym punkcie szerokość paska była równa $0.02 \cdot 2 \cdot \pi L = 0.126 L$.

Kolejne rysunki przedstawiają widok kropli podczas symulacji: z dołu (5.7), w formie uproszczonej, obrazującej jedynie położenie kropli oraz granice kolejnych pasków; z góry (5.8) i dołu (5.9) ukazując poszczególne paski, z których składa się powierzchnia (białe i granatowe) oraz ich fragmenty, na których została osadzona kropla (odpowiednio zielone i czerwone) wraz z ukazaniem trójkątów mających kontakt z powierzchnią (czerwone, użyto ich do obliczania lokalnego kąta zwilżania); z dołu (5.10) ukazujący rzeczywistą strukturę siatki trójkątów, z których została zbudowana powierzchnia.



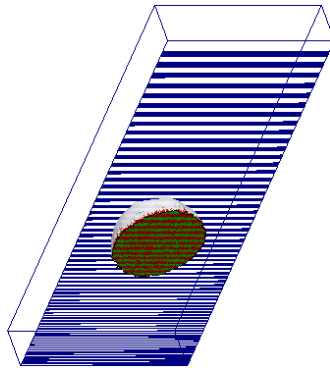
```
x=0.00215821 (2/0)
theta=90
Dtheta=30
T=0.1
surf=2
```

Rys. 5.7 Uproszczony widok kropli od dołu. Widoczna linia kontaktu trójfazowego zdeformowana przez obecność pasków o różnej zwilżalności, krawędzie pasków i zarys pudła symulacyjnego.



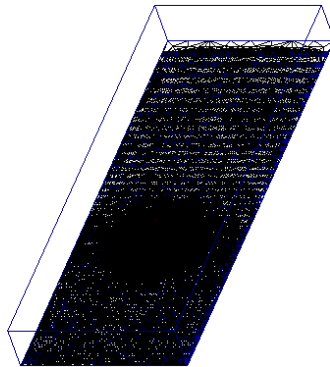
```
x=0.00109501 (2/0)
theta=90
Dtheta=30
T=0.1
surf=2
```

Rys. 5.8 Obraz kropli od góry. Czerwono zaznaczone trójkąty leżące na swobodnej powierzchni cieczy i mające wspólny bok z linią kontaktu trójfazowego wykorzystano do obliczania lokalnego kąta zwilżania.



x=0.00215821 (2/0)
 theta=90
 Dtheta=30
 T=0.1
 surf=2

Rys. 5.9 Uproszczony widok kropli od dołu. Różnymi kolorami zaznaczono paski o różnych energiach powierzchniowych i międzyfazowych. Paski odpowiadające powierzchni międzyfazowej ciecz – ciało stałe reprezentowane przez trójkąty sieci w kolorze czerwonym i zielonym znajdują się w trakcie dopasowania do założonej morfologii powierzchni.



x=0.00215821 (2/0)
 theta=90
 Dtheta=30
 T=0.1
 surf=2

Rys. 5.10 Rzeczywisty widok modelowej siatki od dołu. Widoczne wszystkie krawędzie trójkątów tworzących sieć. Dla efektywnego podniesienia dokładności obliczeń gęstość

trójkątów sieci odwzorowującej powierzchnię międzyfazową oraz bezpośrednie otoczenie kropli jest większa niż w pozostałych miejscach powierzchni.

6. Omówienie wyników

6.1. Ukierunkowany ruch kropli na powierzchni PSZ wywołany fluktuacjami losowymi – wyniki symulacji SE

Środowisko Surface Evolver umożliwia bezpośrednią lub pośrednią rejestrację wielu parametrów symulowanego układu, dzięki którym możliwe jest prześledzenie bardzo dużej liczby możliwych zależności między nimi, przekraczającej obszar zainteresowania niniejszej pracy. Dla przejrzystości wybrano zależności najistotniejszych obserwabli (albo wielkości) charakteryzujących układ od głównych zadanych parametrów modelu wraz z omówieniem ich wpływu na zjawisko indukowanego ruchu kropli cieczy. Wyniki zostały pogrupowane w trzy główne kategorie: analizę trajektorii kropli, morfologii kropli oraz energetyki układu. Wszystkie wartości położenia, energii lub objętości przedstawione w omówieniu zostały znormalizowane.

6.1.1. Trajektorie kropli

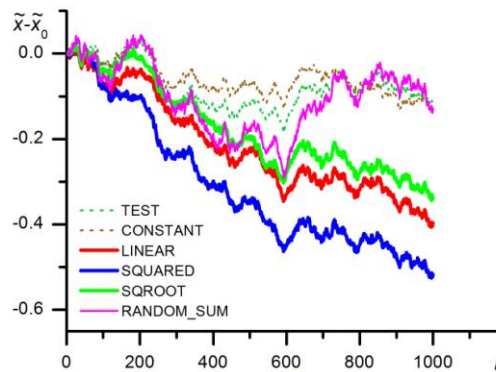
W pracy przyjęto nazywać trajektorią kropli zależność pomiędzy położeniem kropli (współrzędną w kierunku x) a numerem iteracji. Rys. 6.1 przedstawia trajektorię kropli uzyskaną w wyniku pojedynczej symulacji przeprowadzonej na różnych układach pasków zdefiniowanych równaniami (5.9), (5.10) i (5.11). Rysunek zawiera również trajektorie kropli w układach odniesienia, które stanowiły:

- powierzchnia jednorodna o $\Delta\theta = 0^\circ$ (zielona przerywana linia)
- powierzchnia o stałej szerokości pasków (brązowa przerywana linia)

Ponadto na wykresie umieszczono również trend wartości generatora liczb pseudolosowych (różowa linia).

Wyniki przedstawione na Rys. 6.1 pokazują trajektorie kropli uzyskane na powierzchniach o różnych pokryciach. Stanowią one jednocześnie test wewnętrzny stosowanej metody symulacji pozwalający na wykluczenie zależności wynikających jedynie z właściwości środowiska obliczeniowego i ewentualnych zawartych w nim błędów. Aby umożliwić porównanie wyników pojedynczych symulacji uzyskiwanych w losowych fluktuacjach, generator liczb pseudolosowych został (jedynie w tym przypadku) skonfigurowany w sposób zapewniający generowanie identycznego ciągu liczb podczas każdej z symulacji. Zostało to osiągnięte dzięki przyjęciu stałej wartości liczby '*random seed*', która odpowiada za wartości generowanego ciągu. Dzięki temu fluktuacje, którym poddawana była kropla były zawsze niezmiennie.

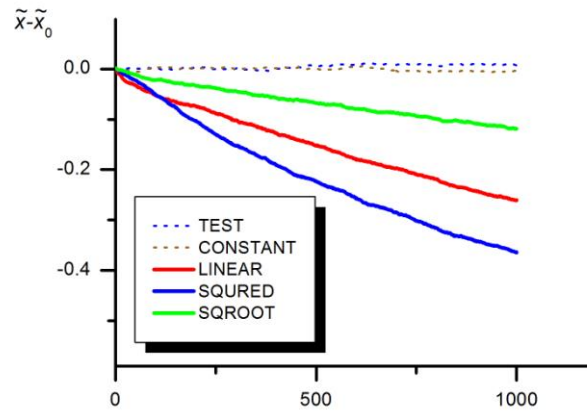
Jak pokazuje Rys. 6.1, uzyskane trajektorie są chaotyczne i podczas początkowych iteracji stanowią wierne odbicie trendu generatora liczb pseudolosowych, który z powodu asymetrii, jest odchylony w ujemnym kierunku. Około iteracji nr 200 układy odniesienia ulegają stabilizacji na położeniu kropli około $x = 0.1$. Podczas dalszej symulacji położenie kropli jedynie oscyluje wokół tej wartości. Do iteracji o numerze około 600, kształty trajektorii symulowanych układów są zbieżne z trendem generatora liczb pseudolosowych. Następnie można zaobserwować zmianę zwrotu generatora, która znajduje odzwierciedlenie w trajektorii układu odniesienia (powierzchni pokrytej paskami o jednakowej szerokości), natomiast krople w układach o zmiennej szerokości pasków nie wykazują zmiany trendu ulegając dalszym przemieszczeniom w kierunku ujemnych wartości x aż do końca symulacji. Przemieszczenie kropli na powierzchni o zmiennej szerokości pasków nie jest zatem jedynie wynikiem wpływu trendu generatora liczb pseudolosowych, co obserwujemy dla trajektorii kropli w układach odniesienia, lecz charakterystyczną cechą pokryć złożonych z pasków o rosnącej szerokości.



Rys. 6.1 Trajektoria kropli w funkcji numeru iteracji, pojedyncza symulacja, $\theta_{sr} = 90^\circ$, $\Delta\theta = 15^\circ$, $T/V^{1/3} = 0.2$.

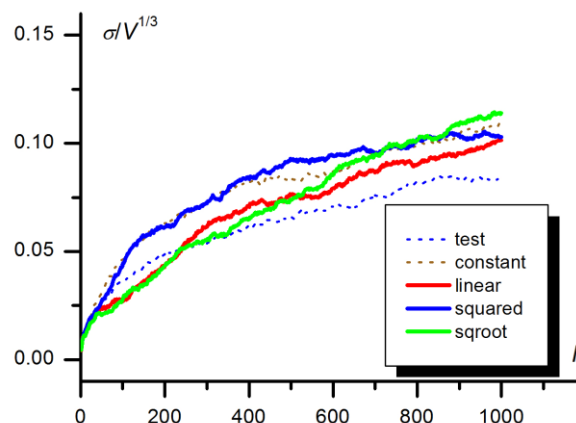
Wszystkie następne rysunki przedstawiają wyniki uśrednione z 1000 przeprowadzonych pojedynczych symulacji. Generator liczb pseudolosowych dla każdej pojedynczej symulacji przyjmował inną wartość liczby 'random seed' pobieraną z licznika czasu pracy procesora, co jest standardowym rozwiązaniem przyjętym przy generowaniu liczb pseudolosowych, aby zapewnić losowość fluktuacji modelu kropli dla kolejnych symulacji. Jak stwierdzono w trakcie badań wstępnych, liczba startowa generatora liczb pseudolosowych stosowana przez program SE jest generowana błędnie. Błąd polega na kolejności pobieranych bajtów zawartości zegara systemowego. Błąd skorygowano poprzez zamianę konwencji Little Endian do Big Endian (dotyczy wszystkich wersji SE do 2.70 włącznie).

Z Rys. 6.2 można odczytać, że przemieszczenia kropli dla obu układów odniesienia są zanedbywalnie małe i oscylują wokół punktu początkowego osadzenia kropli. Przemieszczenie dla układów o zmiennej szerokości pasków jest systematyczne i wyraźnie widoczne, przy czym wartość przesunięcia jest najmniejsza dla układu o okresie zmiany szerokości paska zgodnej z funkcją pierwiastka kwadratowego od położenia na osi x, a najwyższa dla zmiany zgodnej z funkcją kwadratową.



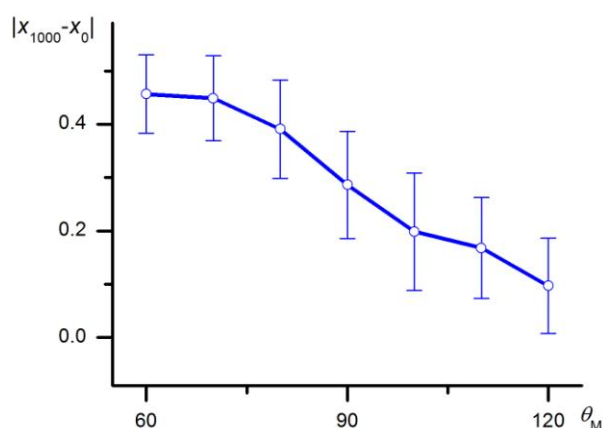
Rys. 6.2 Trajektoria kropli w funkcji iteracji, 1000 symulacji, $\theta_{sr} = 90^\circ$, $\Delta\theta = 15^\circ$, $T/V^{1/3} = 0.2$.

W celu wykluczenia możliwości przypadkowego przemieszczenia kropli cieczy, nie będącego wynikiem struktury powierzchni na której została ona osadzona, zbadano zależność odchylenia standardowego trajektorii kropli w zależności od numeru iteracji (Rys. 6.3). Na wykresie wyraźnie można zaobserwować wzrastającą wartość odchylenia standardowego wraz ze wzrostem numeru iteracji dla wszystkich symulowanych modeli. Wzrost odchylenia standardowego praktycznie nie zależy od modelu. W przypadku układów odniesienia, w których wartość wypadkowa przemieszczenia uśredniona z dużej liczby symulacji jest bliska zeru (Rys. 6.3), wielkość odchylenia znacząco przekracza wartość samego przemieszczenia, co jednoznacznie wskazuje, że są one efektem wyłącznie losowych fluktuacji. W każdym z przypadków badanych układów o rosnącej szerokości pasków, wartość odchylenia standardowego jest niższa niż wartość przemieszczenia kropli, co wyklucza możliwość wskazania losowych fluktuacji jako przyczyny kierunkowego ruchu kropli.



Rys. 6.3 Odchylenia standardowe trajektorii w funkcji iteracji, 1000 symulacji, $\theta_{sr} = 90^\circ$, $\Delta\theta = 15^\circ$, $T/V^{1/3} = 0.2$.

Do dalszej analizy wybrano powierzchnię o liniowo zmieniającej się szerokości pasków. Rys. 6.4 przedstawia zależność maksymalnego średniego dystansu pokonanego przez kroplę w 1000 krokach od średniego kąta zwilżania powierzchni, wraz z wartościami odchyłeń standardowych. Przedstawione wyniki jednoznacznie obrazują silny wpływ wielkości pola powierzchni podstawy kropli na jej zdolność do przemieszczania się. Jak widać, wartość przemieszczenia kropli spada wraz ze wzrostem kąta zwilżania dążąc do zera. W zakresie kątów θ z przedziału $60^\circ - 70^\circ$ wielkość przemieszczenia przyjmuje wartość maksymalną i praktycznie nie zmienia się. Przyczyną spadku zasięgu przemieszczenia wraz ze wzrostem θ jest wpływ morfologii powierzchni, na której została osadzona kropla. Wraz ze spadkiem kąta zwilżania kropla ulega silniejszemu rozplynięciu, a zatem wzrasta powierzchnia kontaktu ciała stałego – ciecz. To prowadzi do wzrostu oddziaływań międzyfazowych, których wielkość jest wprost proporcjonalna do powierzchni styku. Rośnie zatem udział tych oddziaływań w całkowitej energii kropli, co wpływa na motorykę kropli.



Rys. 6.4 Maksymalny dystans pokonany przez kroplę jako funkcja średniego kąta zwilżania θ (1000 symulacji, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/V^{1/3} = 0.2$).

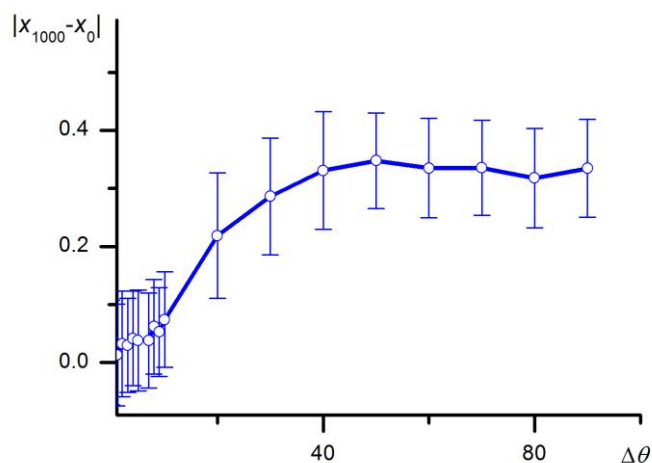
Jak można spodziewać się, zachowanie kropli na rozważanej powierzchni powinno przede wszystkim zależeć od różnicy zwilżalności. Jak pokazano na Rys 6.2 (brązowa przerywana linia), jeśli założyć, że amplituda kąta zwilżania jest równa zero, kropla podlega jedynie chaotycznym nieukierunkowanym przesunięciom. Poniżej przedstawiono wyniki obliczeń zasięgu trajektorii kropli po 1000 iteracji uzyskanego przy różnych wartościach amplitudy $\Delta\theta$.

Rys. 6.5 pokazuje wpływ amplitudy kąta zwilżania $\Delta\theta$ na zasięg przesunięcia kropli $|x_{1000} - x_0|$. Jak widać, przy niskich wartościach amplitudy kąta zwilżania $\Delta\theta < 10^\circ$ trajektoria kropli jest zdominowana przez chaotyczną składową ruchu, a średnia pokonana odległość jest mniejsza niż wartość odchylenia standardowego. Można przyjąć, że w tym zakresie kropla nie porusza się w sposób ukierunkowany. Dla wartości $10^\circ < \Delta\theta < 40^\circ$ następuje wzrost zasięgu przemieszczenia kropli, a przy różnicy kątów zwilżania $\Delta\theta > 40^\circ$ zasięg kropli jest praktycznie niezależny od tej różnicy.

Interpretując otrzymaną zależność trzeba wziąć pod uwagę, że rzeczywiste wartości kątów zwilżania w przedniej oraz tylnej części kropli mogą odpowiadać wartości kąta zwilżania powierzchni paska, na którym aktualnie znajduje się linia kontaktu trójfazowego, lub też, gdy lina ta pokrywa się z granicą pomiędzy paskami, wartości kąta przypinania Φ , który musi spełniać warunek:

$$\theta + \Delta\theta \geq \varphi \geq \theta - \Delta\theta \quad (6.1)$$

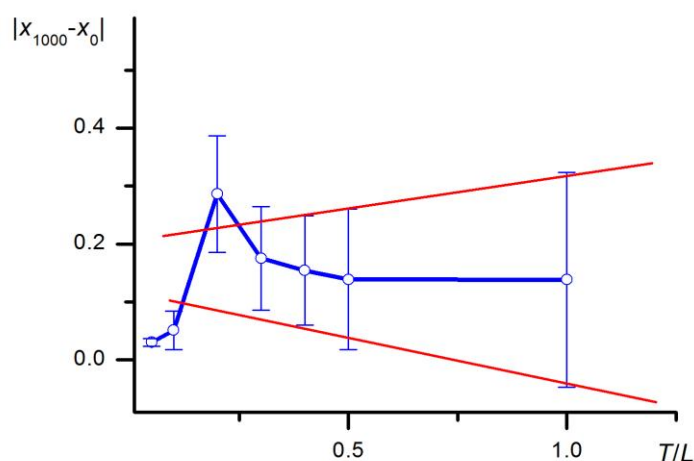
Dla małych amplitud kąta zwilżania zakres zmienności kąta przypinania jest mały, a stąd przemieszczanie się linii kontaktu trójfazowego przez granicę między paskami wymaga pokonania niewielkiej bariery potencjału związanej z deformacją kropli. Sam efekt przypinania jest więc zaniedbywanie mały, w wyniku czego nie wpływa on efektywnie na ruch kropli. Kropla porusza się zatem jedynie w chaotyczny i nieukierunkowany sposób. Po przekroczeniu stosunkowo niedużej wartości $\Delta\theta$ wpływ zjawiska przypinania na przemieszczenie kropli staje się wystarczająco istotny, aby umożliwić jednokierunkowy ruch kropli.



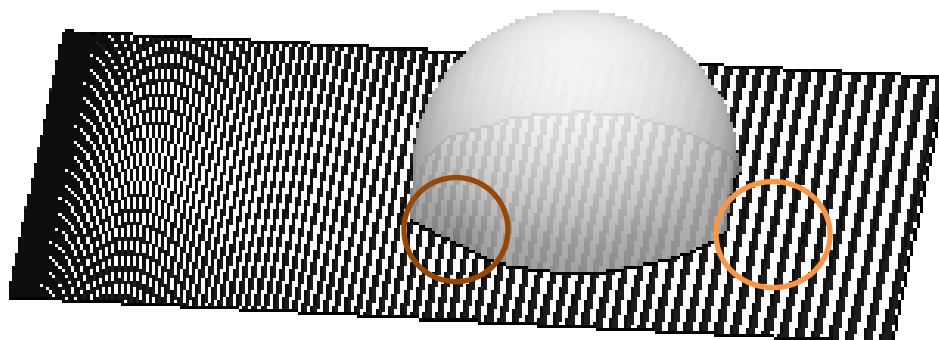
Rys. 6.5 Zależność zasięgu trajektorii kropli od różnicy kątów zwilżania powierzchni $\Delta\theta$, (1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $T/L = 0.2$).

Rys.6.6 przedstawia wyniki symulacji ruchu kropli przy różnych wartościach amplitudy fluktuacji termicznych. W przyjętym modelu symulacji, mikroruchy termiczne kropli, na które w rzeczywistości składają się chaotyczne deformacje kropli połączone z przemieszczeniem się cieczy w jej wnętrzu, są modelowane za pomocą losowych przesunięć węzłów sieci obrazujących jej powierzchnię swobodną oraz powierzchnię międzyfazową ciecz – ciało stałe przy zachowaniu stałej objętości kropli. Parametrem modelowym zastępującym temperaturę układu jest tutaj zredukowana amplituda zmian położenia węzłów T/L (gdzie T – amplituda ruchu węzła, L – stała normalizacyjna), zwana dalej temperaturą fluktuacji.

Jak należy oczekiwać, gdy wartość $T/L = 0$, nie obserwuje się żadnego ruchu kropli. Natomiast wzrost T/L powinien powodować wzrost intensywności chaotycznych ruchów kropli. Rys. 6.6 obrazujący wpływ temperatury fluktuacji na ruch kropli w postaci zależności zasięgu tego ruchu od temperatury ruchów termicznych, potwierdza to oczekiwanie. Jak widać, wzrost temperatury ruchów termicznych pociąga za sobą wyraźny monotoniczny wzrost odchylenia standardowego zasięgu trajektorii kropli. Jednak przy niskich wartościach T/L efektywne jednokierunkowe przesunięcie kropli jest niewielkie. Wzrost temperatury powoduje początkowo wzrost zasięgu jednokierunkowego przesunięcia, które osiąga maksimum przy $T/L = 0.2$, a następnie spada osiągając wartość niezależną od temperatury fluktuacji. Jak wydaje się, przy tej temperaturze zasięg ruchów termicznych poszczególnych węzłów sieci odwzorowującej powierzchnie kropli staje się wystarczający do efektywnego pokonania paska o niskiej zwilżalności i „zaczepienia się” na skraju paska o wyższej zwilżalności, po czym następuje przesunięcie kropli tak, aby pokryła ona ten pasek, jak ilustruje to Rys. 6.7. Gdy amplituda ruchów termicznych osiągnie zbyt dużą wartość – przesunięcia kropli stają się chaotyczne, gdyż kropla osiąga stany dalekie od lokalnego minimum energetycznego. Obserwuje się wtedy systematyczny wzrost odchylenia standardowego przy niezmiennym się zasięgu ruchu kropli.

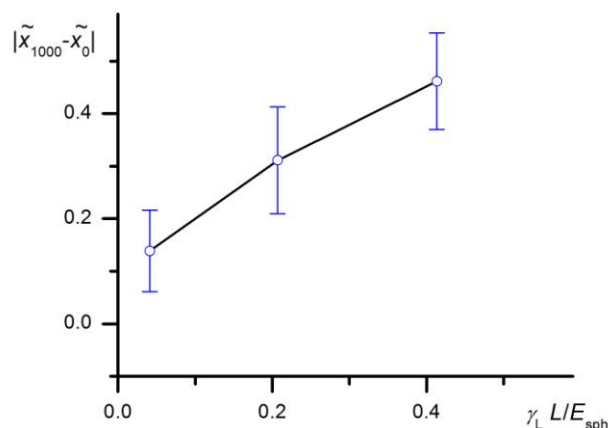


Rys. 6.6 Zasięg trajektorii kropli w funkcji wielkości mikrooscylacji (znormalizowanej wartości temperatury T/L , 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$). Czerwone linie pokazują wzrostowy trend odchylenia standardowego.



Rys. 6.7 Widoczna deformacja powierzchni kropli spowodowana przypinaniem do brzegu paska o większej zwilżalności i rozlewaniu się wzdłuż niego.

Wpływ wartości napięcia powierzchniowego cieczy γ_L na trajektorię kropli przedstawiono na wykresie 6.8. Można zauważyć jednostajny przyrost zasięgu kropli wraz ze wzrostem napięcia powierzchniowego. Zwiększenie wartości γ_L przy zachowaniu stałego kąta zwilżania θ powoduje również wzrost różnicy $\gamma_{SL} - \gamma_S$, zgodnie z prawem Younga. Rezultatem jest zwiększenie różnicy energii zwilżania pomiędzy sąsiadującymi paskami, co za tym idzie wzrost efektywności efektu przypinania do krawędzi pasków, które znajduje odzwierciedlenie jako wzrost zasięgu przemieszczenia kropli.



Rys. 6.6 Zasięg ruchu kropli w 1000 iteracjach w funkcji wielkości napięcia powierzchniowego cieczy γ_L (1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$).

Ostatnim zbadanym czynnikiem mogącym wpływać na ruch kropli jest napięcie liniowe działające wzdłuż linii trójfazowego kontaktu. Wyniki symulacji zachowania się kropli przy różnych wartościach napięcia liniowego przedstawia Rys. 6.9.

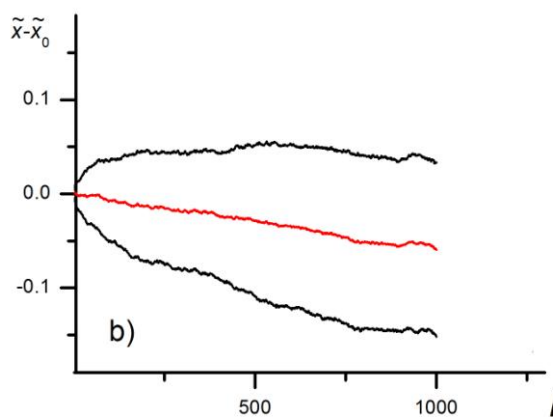
Aby odseparować wpływ napięcia międzyfazowego na powierzchni kontaktu kropla – ciało stałe od napięcia liniowego na linii kontaktu trójfazowego, symulacje przeprowadzono tak, aby całkowicie wyeliminować napięcie międzyfazowe, tzn. przy jednakowej wartości napięć międzyfazowych γ_{SL} i γ_S . Wartości napięć liniowych działających wzdłuż linii kontaktu na obu rodzajach pasków dobrano tak, aby średni kąt zwilżania oraz amplituda tego kąta wynosiły odpowiednio $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$ (podobnie, jak przy symulacjach prowadzonych dla różnych napięć międzyfazowych opisanych na początku niniejszego rozdziału). Oznacza to, że parametry obu porównywanych symulacji (tych prowadzonych przy różnych wartościach napięć powierzchniowych i napięć liniowych) są tak dobrane, żeby uzyskać dokładnie taką samą morfologię kropli w stanie równowagi. Różnice energetyczne wynikające z położenia i kształtowania jej powierzchni pochodzą więc teraz jedynie od napięcia liniowego i napięcia powierzchniowego swobodnej powierzchni cieczy.

Jak widać na zaprezentowanym wykresie (Rys. 6.9), wpływ liniowego napięcia powierzchniowego na ruch kropli w badanych warunkach nie jest znaczący w

porównaniu z wpływem napięcia międzyfazowego, a wartość odchylenia standardowego jest znacznie wyższa niż dystans pokonany przez kroplę.

Wynika stąd, że napięcie międzyfazowe ma zdecydowanie większy wpływ na zachowanie kropli niż napięcie liniowe, co podważa interpretację wyników zachowania się kropli na oscylującym podłożu zawartą w pracy [19].

Oznacza to również, że wyniki symulacji prowadzonych w ramach niniejszej pracy można odnieść również do kropelek o bardzo małych rozmiarach, przy których nie można zaniedbywać wpływu napięcia liniowego na morfologię kropelek. Jakkolwiek bowiem napięcie liniowe wpływa na kąt zwilżania niewielkich kropelek, jego wpływ na badany jednokierunkowy ruch kropelek jest zaniedbywane mały. Pozwala to na zredukowanie liczby parametrów rządzących właściwościami modelu oraz na wyeliminowanie z niego napięcia liniowego, jako parametru budzącego wciąż kontrowersje teoretyczne i eksperymentalne [41].

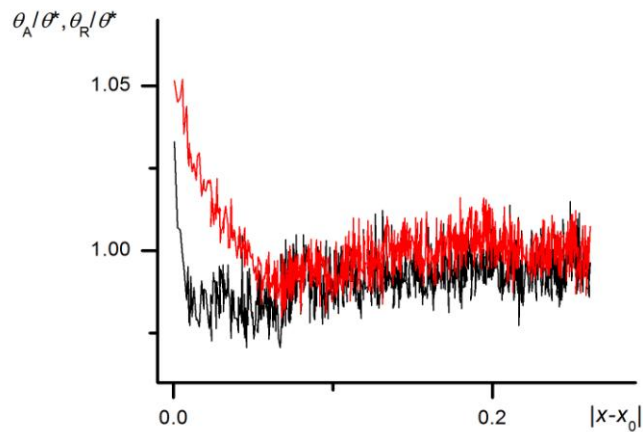


Rys. 6.7 Trajektoria kropli przy niezerowym napięciu liniowym i zaniedbaniu napięcia międzyfazowego, 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$. Czarne linie wyznaczają wartość odchylenia standardowego.

6.1.2. Morfologia kropli

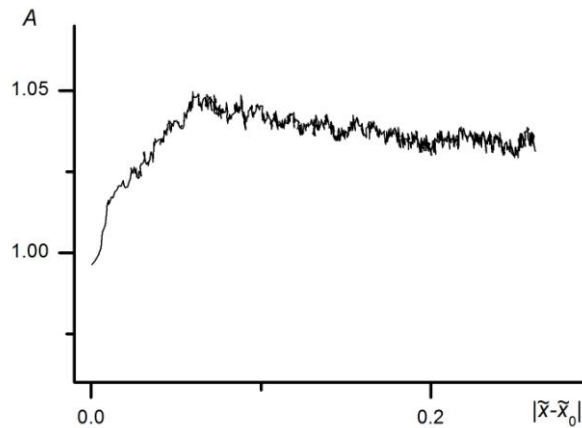
Jak można spodziewać się, kropla poruszająca się w poprzek układu pasków stanowi skomplikowany układ dążący do osiągnięcia lokalnego minimum energetycznego w położeniach wybranych przez losowe przesunięcia termiczne. Oznacza to maksymalne zwilżenie pasków o dużej zwilżalności oraz unikanie pasków o małej zwilżalności. Położenie i wartość tego minimum jest przy tym ograniczona efektem przypinania brzegów kropli do granic między paskami. W takiej sytuacji spodziewać się można zmiany morfologii kropli w trakcie jej indukowanego ruchu związanej z dopasowaniem się jej kształtu do lokalnego układu pasków.

Rys. 6.10 przedstawia zależność kątów zwilżania – kąta natarcia (kąta czoła) oraz kąta ogona kropli w zależności od jej położenia. Oba kąty zostały znormalizowane względem średniego kąta zwilżania. Jak widać, początkowo wartości obu kątów przyjmują stosunkowo duże wartości względem kąta zwilżania, jaki został osiągnięty na jednorodnej powierzchni. Po pewnym przesunięciu i dopasowaniu się morfologii do rozkładu pasków, wartości obu kątów pozostają w zasadzie niezmienione – oscylują jedynie wokół wzrastających bardzo powoli wartości średnich. Ponadto, w całym zbadanym zakresie kąt natarcia przyjmuje nieco większe wartości od kąta ogona kropli. Zjawisko to jest analogiczne do powstawania histerezy zwilżalności powierzchni. Przyczyną takiego zjawiska jest przyjmowanie przez czoło kropli kształtu bardziej stromego, związanego z pokonywaniem granic pasków, z powierzchni o niższym kącie zwilżania, na powierzchnię o wyższym kącie zwilżania. W momencie pokonania granicy kąt natarcia gwałtownie maleje, co również znajduje odzwierciedlenie na wykresie w postaci skokowych zmian jego wartości. Analogiczne, lecz odwrotne zjawisko obserwujemy na ogonie kropli. Wartość kąta zwilżania ogona kropli jest niższa ponieważ kropla poruszając się ciągnie za sobą „ogon”, który zajmuje powierzchnię pasków hydrofilowych tak długo, na ile pozwala na to wzrost energii kropli związany z jej deformacją, gdy jej środek ciężkości oddala się od krawędzi, do której przypięty jest jej brzeg.



Rys. 6.8 Zależność stosunku kąta natarcia i kąta ogona kropli do uśrednionego kąta zwilżania θ^* do jej położenia, 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$. Czerwony – kąt natarcia θ_A , czarny – kąt ogona kropli θ_R .

Przewidywanym skutkiem zjawiska opisanego powyżej jest asymetria kropli polegająca na jej rozciągnięciu wzdłuż osi x. Można ją zaobserwować na Rys. 6.11, który przedstawia wartość asymetrii kropli A (jako stosunku długości kropli do jej szerokości) w funkcji jej położenia. Wartości asymetrii dla początkowych położeń kropli, analogicznie jak kąty natarcia/ogona, są efektem relaksacji początkowej morfologii kropli na powierzchni jednorodnej, bezpośrednio po przeniesieniu jej na powierzchnię pokrytą paskami i rozpoczęciu symulacji. W dalszej części wykresu wyraźnie widać wydłużenie kropli wzdłuż kierunku ruchu spowodowane przypinaniem ogona kropli do powierzchni hydrofilowej. Fluktuacje tej wartości są efektem pokonywania przez kroplę kolejnych granic między paskami.



Rys. 6.9 Stosunek asymetrii kropli do jej położenia, 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$.

6.1.3. Energetyka kropli

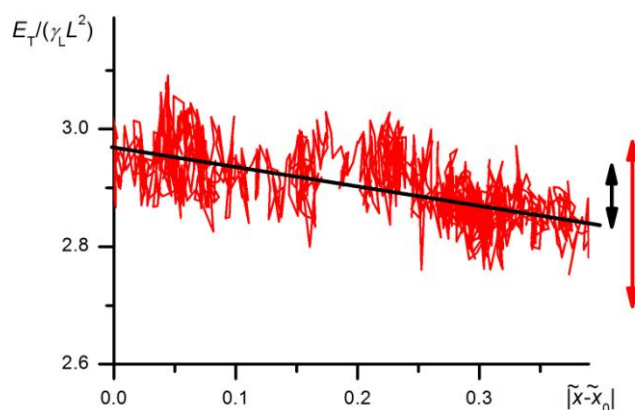
Podstawowym parametrem określającym zarówno położenie, jak i morfologię kropli w jej ruchu w poprzek pasków jest energia układu. Jak wydawać by się mogło, zachowanie kropli powinno być warunkowane dążeniem tej energii do globalnego minimum.

Obliczenia prowadzone za pomocą programu Surface Evolver nie dają niestety możliwości zbadania całego zakresu zmienności energii w każdym punkcie trajektorii kropli. Wynika to z faktu, że na koniec każdej iteracji kropla przyjmuje znajdujące się w pobliżu jej otoczenia lokalne minimum energetyczne określone zarówno przez położenie, jak i morfologię kropli. Pojedyncza symulacja daje więc jedynie zależność wartości lokalnych minimów energii dla dyskretnych położzeń kropli odpowiadających współrzędnej x tych minimów.

Rys. 6.12. przedstawia zależność tej energii (sumy energii swobodnej powierzchni cieczy i energii międzyfazowej) od położenia kropli uzyskaną w pojedynczej symulacji. Przebieg krzywej uzyskanej przez połączenie punktów uzyskanych w kolejnych iteracjach jest dość chaotyczny – widoczne są miejsca, w

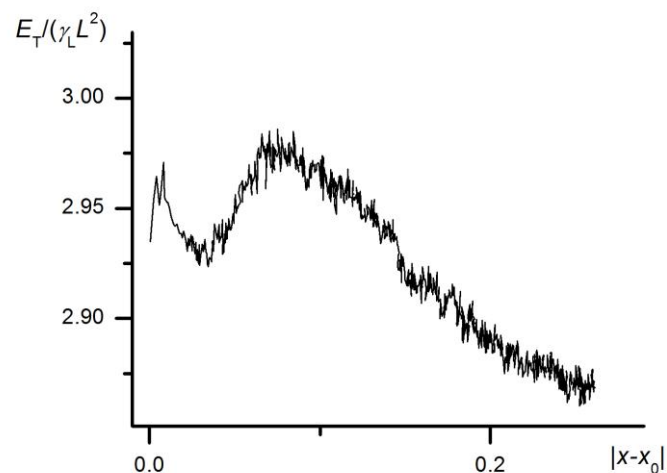
których kropla przebywała dłużej, wykonując „oscylacje” w pewnym ograniczonym obszarze, dłuższe odcinki pokonywane „jednym skokiem”, jak również miejsca, w których kropla poruszała się w kierunku przeciwnym do generalnego trendu. Jak widać z rysunku, amplituda oscylacji energetycznych znacznie przekracza zysk energetyczny, jaki kropla uzyskuje pokonując stosunkowo długie dystanse (np. $0.4L$). Przy takiej rozbieżności, pomimo obniżenia energii, kropla powinna poruszać się ruchem niedeterministycznym z powodu „wyskakiwania” z minimów energetycznych w losowym kierunku szczególnie, jeśli zważyć, że rysunek zawiera jedynie lokalne minima a nie rozdzielające je bariery potencjału, które są wielokrotnie wyższe, jak sprawdzono to śledząc zmiany energii towarzyszące optymalizacji morfologii kropli w poszczególnych krokach obliczeń prowadzonych przez program Surface Evolver, a nie przedstawionych tutaj, gdyż obrazują one jedynie proces obliczeniowy dążący do znalezienia minimum energetycznego i nie mają sensu fizycznego, tzn. nie obrazują wprost procesu zmiany morfologii i położenia kropli.

Wydaje się więc, że dążenie układu do globalnego minimum energetycznego nie może być wyjaśnieniem jednokierunkowego ruchu kropli.



Rys. 6.10 Energie i położenia kropli uzyskiwane w kolejnych iteracjach (pojedyncza symulacja, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$). Na czarno zaznaczono linię regresji liniowej. Strzałki obrazują amplitudę fluktuacji energii (czerwona) i zysku energetycznego (czarna).

Zależność całkowitej energii kropli od jej położenia przy tych samych, jak powyżej wartościach parametrów, lecz obliczonej jako wartość średnia uzyskana dla wielu symulacji przedstawiono na Rys 6.13. Jak widać, analogicznie do wykresów przedstawiających morfologię kropli, w początkowym zakresie ewolucji można zaobserwować relaksację osadzonej kropli. Powyżej położenia kropli odpowiadającego $|x-x_0| = 0.1$, średnia energia kropli obniża się jednostajnie. Jednak nawet w tym zakresie wyników zysk energetyczny kropli jest zanedbywalny w porównaniu z wartością odchylenia standardowego energii wynoszącego w przybliżeniu $\Delta E_T / \gamma_L L^2 = 0.2$. Przedstawione tutaj wyniki również poddają w wątpliwość wyjaśnienie jednokierunkowego ruchu kropli jako konsekwencję dążenia układu do osiągnięcia globalnego minimum energetycznego.



Rys. 6.11 Zależność energii kropli od pokonanego przez nią dystansu (średnia z 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$).

6.2. Wprowadzenie do mechanizmu zapadkowego

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale wyniki symulacji zachowania kropli na pokrytej paskami powierzchni przeprowadzone przy zastosowaniu programu SE

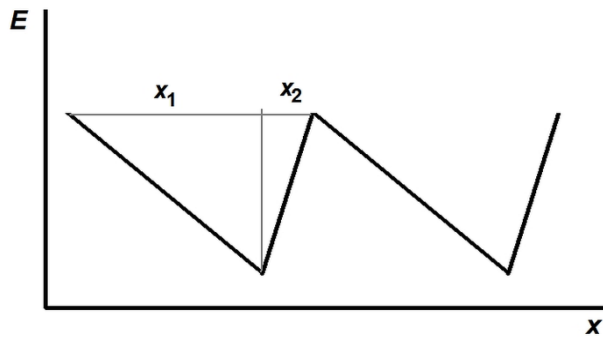
opisują właściwości rozważanego układu, ale nie odpowiadają na podstawowe pytanie dotyczące mechanizmu zjawiska.

W układach nieco zbliżonych do rozważanego w tej pracy, zjawisko ukierunkowanego ruchu kropli wiązano z tzw. mechanizmem zapadkowym [34,35]. Efekt ten jest zjawiskiem analogicznym do obserwowanego w tzw. motorach Browna. Jeśli do układu dostarczana jest energia w postaci losowych fluktuacji, ruchy Browna mogą wykazywać ukierunkowanie, jeśli zachodzą w anizotropowym obszarze o periodycznym potencjale [36-41] bez udziału zewnętrznych pól siłowych takich jak siła grawitacji czy siła elektrostatyczna. Fluktuacyjny profil energii potencjalnej wzdłuż powierzchni może wywoływać ruch kropli nawet wbrew kierunkowi wymuszonemu przez zewnętrzną siłę [42,43].

Mechanizm zapadkowy jest związany zatem z periodycznym potencjałem o asymetrycznej (odchylonej w określonym kierunku) charakterystyce. Wyniki otrzymane za pomocą SE dotyczą jednak jedynie stanów odpowiadających lokalnym minimom energetycznym, nie można z nich zatem wnioskować o pełnym profilu energetycznym wzdłuż osi x . Dlatego, dalsze rozważania nad ukierunkowanym ruchem kropli były prowadzone na podstawie badania właściwości układów uproszczonych.

6.2.1. Dynamika uproszczonych modeli – symulacja ruchu metodą Monte Carlo

Przyjmijmy założenie, że znany jest profil energetyczny powierzchni, na której porusza się kropla, i że profil ten jest jednoznaczny, tzn. że kropla wielokrotnie trafiająca w punkt o tej samej współrzędnej x , przyjmuje tę samą wartość energii. Przyjęte założenie zaniedbuje zmiany kształtu kropli wywołane dopasowaniem do pasków powierzchni PSZ oraz efekty przypinania. Niech przykładem takiego profilu energetycznego będzie łamana (krzywa piłokształtna) przedstawiona na Rys. 6.14



Rys. 6.12 Profil energetyczny powierzchni – zależność energii kropli od współrzędnej x prostopadłej do pasków ($x_M=0.8$).

Kształt linii łamanej określony jest wielkością parametru x_M zdefiniowanego równaniem:

$$x_M = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \quad (6.2)$$

gdzie x_1 i x_2 są długościami odcinków spadku i wzrostu energii.

Przyjmijmy również dla ułatwienia, że zamiast kropli posłużymy się jedynie punktem materialnym. Punkt ten będzie wykonywał jednowymiarowy (wzdłuż osi x) ruch Browna o średnim przemieszczeniu opisanym rozkładem normalnym ze standardowym odchyleniem T_A . Długość przesunięcia jest obliczana, przyjmując założenie centralnego twierdzenia granicznego, za pomocą uproszczonego równania [51]:

$$\xi = T_A \sum_{i=1}^{12} (\zeta - 6) \quad (6.3)$$

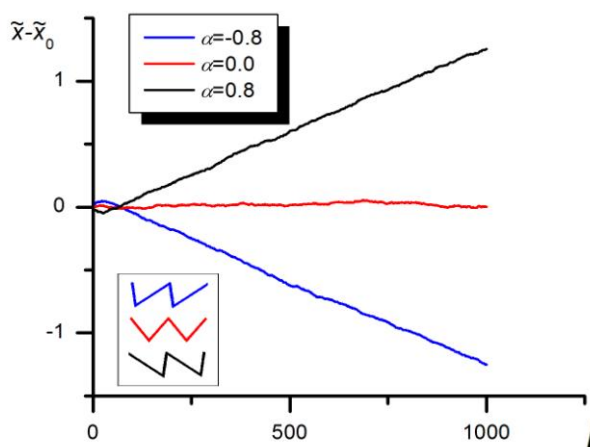
gdzie ζ oznacza liczbę pseudolosową o rozkładzie jednostajnym.

Dla zbadania trajektorii ruchu punktu posłużymy się zmodyfikowaną nierównowagową metodą Monte Carlo (nMC) [50]. Zastosowany w tej metodzie algorytm Metropolisa bazuje na kryterium:

$$x_{i+1} = \begin{cases} x_i + \xi & \text{dla } \zeta \leq \exp(-(\Delta E + J)/k_B T) \\ x_i & \end{cases} \quad (6.4)$$

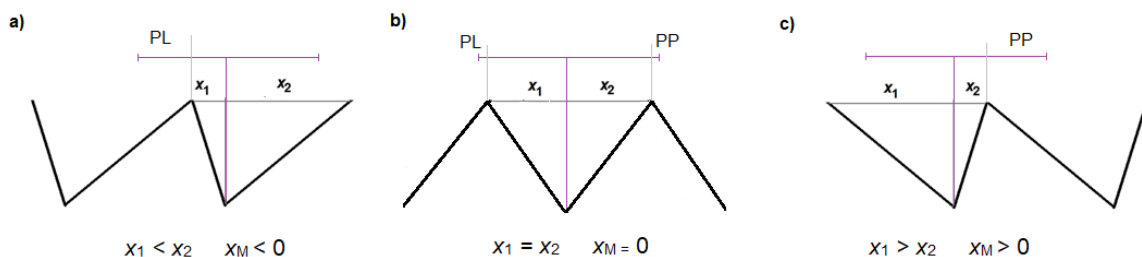
determinującym prawdopodobieństwo przyjęcia nowej pozycji (ΔE jest różnicą energii punktu pomiędzy pozycjami i oraz $i+1$, J jest arbitralnie wybraną stałą, która gwarantuje że przemieszczenie punktu nastąpi w dostatecznie szerokim przedziale energii. Zakładamy, że wartość $J = 0.1E_T$).

Obliczone trajektorie punktu wykonującego ruchy Browna na powierzchni o profilu energetycznym określonym różnymi wartościami parametru x_M są przedstawione na Rys. 6.15 .



Rys. 6.13 Trajektorie punktów poruszających wzdłuż osi x , uśrednione wartości, 1000 symulacji.

Jak widać, przy wartościach parametru x_M różnych od zera, gdy profil energii tworzy asymetryczne zęby, obserwuje się ukierunkowany ruch Browna, przy czym kierunek ruchu zależy od kierunku pochylenia zębów.



Rys. 6.14 Profile energetyczne powierzchni dla a) $x_M < 0$; b) $x_M = 0$; i c) $x_M > 0$.

I tak, aby lepiej zrozumieć istotę zjawiska należy przyjrzeć się rysunkowi 6.16, który przedstawia profile energetyczne powierzchni o trzech możliwych konfiguracjach pochylenia zębów. Przyjmijmy, że w minimum energetycznym znajduje się punkt, podlegający losowym, lecz symetrycznym fluktuacjom położenia, których maksymalny zasięg zaznaczono poziomą, fioletową linią. Ponadto po każdym losowym przemieszczeniu punkt dąży do uzyskania lokalnego minimum energetycznego. Jeśli wielkości przemieszczeń jednym kierunkiem będziemy liczyli jako wartości ujemne, a w przeciwnym jako dodatnie, to wypadkowa wartość wszystkich przesunięć będzie dążyła do zera wraz z wzrostem ich ilości.

W przypadku powierzchni o symetrycznym profilu prawdopodobieństwo znalezienia się punktu poza wierzchołkiem maksimum energetycznego w każdym kierunku jest identyczne, przy $x_M = 0$ punkt wykonuje nieukierunkowany ruch Browna. W pojedynczej symulacji przemieszczenie poruszającego się w ten sposób punktu może być znaczne, jednak wartości średnie uzyskane z wielu symulacji wskazują, że średnie położenie punktu obliczone dla wielu symulacji praktycznie nie odbiega od położenia początkowego.

Dla powierzchni o niesymetrycznym profilu, gdy $x_M \neq 0$, prawdopodobieństwo przemieszczenia się punktu w jednym z kierunków jest wyższe. W przypadku nachylenia korbów w lewo, gdy $x_M > 0$ obserwuje się ruch w prawo, ponieważ prawdopodobieństwo przekroczenia przez punkt maksimum energetycznego w tym kierunku jest wyższe. Analogicznie w przypadku nachylenia korbów w prawo, gdy $x_M < 0$ obserwuje się ruch w lewo. Intensywność ruchu jest tym wyższa im bardziej wartość x_M odbiega od 0.

Trajektoria ruchu punktu na zębatym profilu w Rys. 6.15 obliczona metodą nMC jest bardzo daleką analogią ruchu kropli na powierzchni PSZ z powodu zastosowanych przybliżeń. Pozwala jednak na postawienie hipotezy, że przyczyną ruchu kropli w określonym kierunku wywołanym fluktuacjami termicznymi jest mechanizm zapadkowy działający na nieregularnym profilu energetycznym powierzchni.

6.2.2. Model sztywnej czaszy - SSCM

Aby zbadać możliwość i parametry ruchu kropli na powierzchni PSZ został stworzony kolejny prosty model analityczny. W tym modelu założono, że przybliżeniem morfologii kropli będzie sztywna czasza kulista (SSCM – Stiff Spherical Cap Model). Model ten nie uwzględnia anizotropii kształtu kropli oraz jej fluktuacji. Przyjęte uproszczenia pozwalają na zastosowanie stosunkowo prostego sposobu obliczenia energii kropli.

W rozważanym układzie, podobnie jak w symulacji SE, kąt zwilżania określa równanie (5.17). Kąt ten jest oczywiście jednakowy dla każdego punktu obwodu kontakt kropli z podłożem.

Ze względu na to, że kąt θ_c jednoznacznie definiuje kształt czaszy, energia międzyfazowa E_1 granicy faz ciecz-gaz może zostać wyrażona równaniem

$$E_1 = 2\pi R^2 \gamma_L \left(1 - \frac{\sin(2\theta_c)}{2} \right) \quad (6.5)$$

gdzie γ_L jest napięciem powierzchniowym cieczy, a R jest promieniem krzywizny kropli, który dla czaszy kulistej może zostać wyrażony przez równanie:

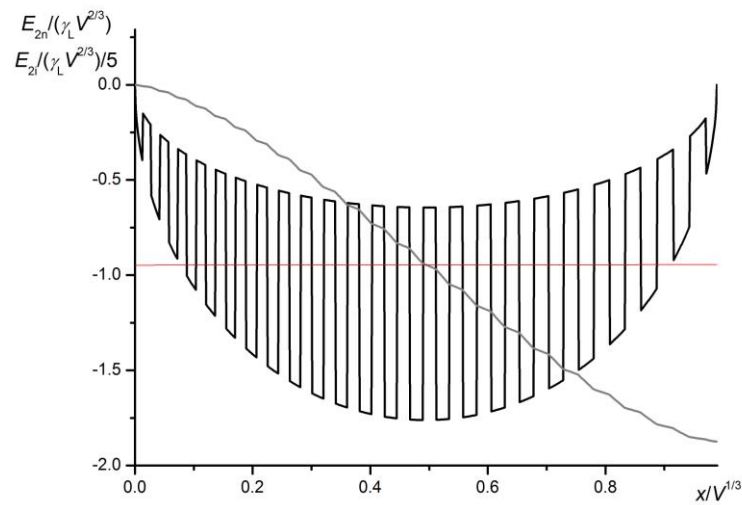
$$R^3 = \frac{3V}{\pi(2 - 3\cos(\theta_c) + \cos(\theta_c)^3)} \quad (6.6)$$

Energię międzyfazową granicy faz ciecz-ciało stałe dla kropli, której środek został osadzony w pozycji x_c można obliczyć jako całkę energii międzyfazowych po powierzchni całego kola stanowiącego podstawę kropli, za pomocą równania:

$$E_2(x_c) = 2\gamma_L \int_{x_c-R}^{x_c+R} \sqrt{R^2 - x^2} \cos(\theta(x)) dx \quad (6.7)$$

Obliczenia całki zostały przeprowadzone numerycznie w krokach 100-krotnie mniejszych niż szerokość pasków wzdłuż osi x .

Udział energii międzyfazowych E_2 pochodzących od wszystkich pasków pokrytych przez kroplę zlokalizowaną w pozycji $x = 5$ ($\theta = 60^\circ$, $\Delta\theta = 15^\circ$, $V = 1000$) został przedstawiony na Rys. 6.17.

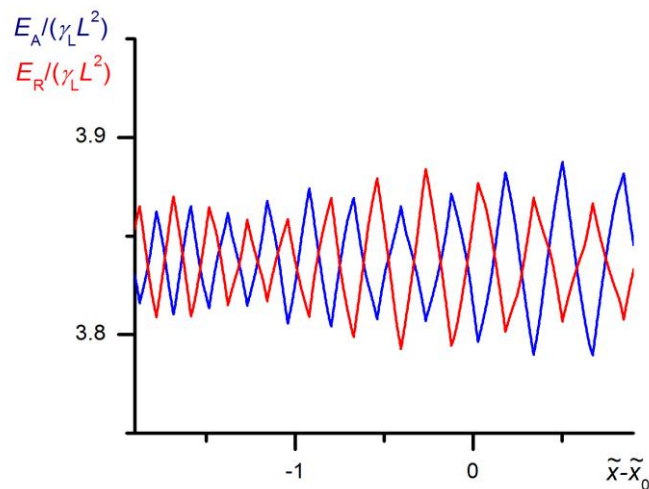


Rys. 6.15 Udział energii powierzchniowej i międzyfazowej dla kropli osadzonej w pozycji $x=5$, ($\theta=60^\circ$, $\Delta\theta=15^\circ$, $V=1000$). Linia łamana pokazuje lokalną energię międzyfazową przekroju kropli w poprzek pasków, linia ciągła przedstawia całkę energii lokalnej wyliczaną w celu wyznaczenia całkowitej energii międzyfazowej.

Całkowitą energię międzyfazową kropli osadzonej na powierzchni PSZ obliczono z równania:

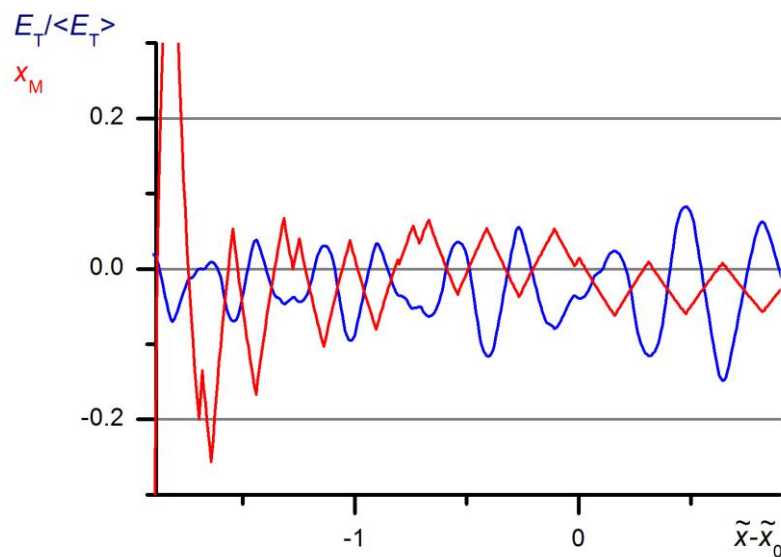
$$E_T = E_A + E_R \quad (6.8)$$

Energia E_T została obliczona jako funkcja położenia kropli na osi x z układu równań (6.5 ÷ 6.8). Jak widać na Rys. 6.18, całkowita energia przedniej i tylnej części jest funkcją periodyczną o amplitudzie podlegającej niewielkim wahaniom wzdłuż współrzędnej x oraz o jednostajnie rosnącym okresie. Periodyczność wahań energii pokrywa się w z układem pasków powierzchni PSZ.



Rys. 6.16 Energia przedniej oraz tylnej części kropli w funkcji jej położenia ($\theta=60^\circ$, $\Delta\theta=15^\circ$, $V=1000$).

Złożenie obu cząstkowych energii obliczonych dla połówek kropli na skutek interferencji prowadzi do periodycznej i bardzo nieregularnej krzywej złożonej z serii wzmocnionych lub wygaszonych oscylacji energii. Można przypuszczać, że kropla umieszczona na takim profilu będzie dążyła do najbliższego stanu metastabilnego w jednym z minimów energetycznych, przy czym ewentualne pokonywanie bariery potencjału na tej drodze może wiązać się z deformacją kropli, która nie jest w tym modelu uwzględniana. Zakładając więc, że zmiany kształtu kropli mogą pomagać przy pokonywaniu lokalnych barier energetycznych poddano analizie zachowanie się kropli poruszającej się po minimach oscylacji przedstawionych na Rys. 6.18. Profil energetyczny złożony z takich minimów przedstawiono na Rys. 6.19.



Rys. 6.17 Profil energetyczny złożony z minimum energetycznych połówek kropli wraz z współczynnikiem asymetrii x_M .

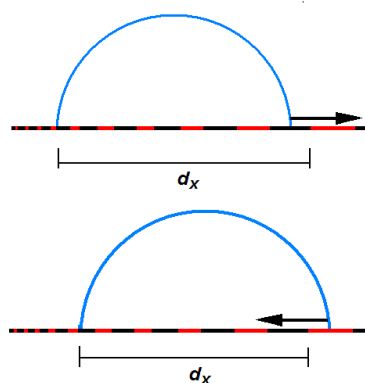
Jak widać, krzywa przedstawiona na Rys. 6.19. ma również charakter piłokształtny, przy czym pochylenie zębów piły ma charakter nieregularny, jak wskazuje na to współczynnik asymetrii x_M .

Zaprezentowany model oparty na założeniu, że kropla przyjmuje kształt sztywnej cząstki zaniedbuje całkowicie możliwe fluktuacje jej powierzchni, jak również anizotropię, które mogą być istotne dla zachowania układu. Wydaje się, że oscylacje kształtu kropli są rezultatem oscylacji ciśnienia Laplace'a, której konsekwencją jest zmiana energii swobodnej powierzchni cieczy mająca wpływ na całkowitą energię układu. Te warunki nie zostały uwzględnione w omawianym uproszczonym modelu.

6.2.3. Model kropli deformowalnej - ESM

W modelu uwzględniającym możliwość deformacji kropli (ESM – Elastic Spheroid Model) przyjęto, że na powierzchni PSZ porusza się kropla o niezmiennym objętości V reprezentowana przez połowę elipsoidy obrotowej uzyskaną przez przecięcie elipsoidy płaszczyzną wzdłuż jej osi symetrii. Oznacza to, że kąty pomiędzy

linią styczną do powierzchni cieczy, a powierzchnią ciała stałego (kąty zwilżania wzdłuż całego obwodu kropli) są równe 90° . Powierzchnia elipsoidy nie jest powierzchnią CMC. Jej krzywizna zależy od wybranego punktu, czyli nie spełnia ona prawa Laplace'a, jednak w pobliżu punktu, w którym elipsoida przechodzi z formy skróconej w wydłużoną (kiedy jej kształt jest zbliżony do czaszy kulistej), błąd oszacowania powierzchni jest niewielki. Zakłada się, że osadzona kropla przyjmuje kształt zbliżony do czaszy kulistej tak bardzo, jak pozwalają jej na to warunki przypinania oraz warunek maksymalnego pokrycia pasków o niższej energii powierzchniowej (patrz Rys. 6.20).



Rys. 6.18 Kropla w modelu ESM dążąca do minimalizacji energii.

Położenie pasków określa zatem długość półosi elipsy mierzoną w kierunku prostopadłym do pasków:

$$c = \frac{1}{2} \Delta x \quad (6.9)$$

Z warunku stałości objętości kropli można obliczyć długość pozostałych półosi

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3V}{\pi c}} \quad (6.10)$$

Powierzchnię elipsoidy obrotowej (pole powierzchni swobodnej cieczy) można wyznaczyć z następującego równania uwzględniającego wydłużony i skrócony kształt elipsoidy:

$$S_L = \begin{cases} 2\pi a \left(a + \frac{c}{\varepsilon_1} \arcsin(\varepsilon_1) \right) & \text{dla } 1 - \frac{a^2}{c^2} > 0 \\ 2\pi c^2 + \pi \frac{a^2}{\varepsilon_2} \ln \left(\frac{1 + \varepsilon_2}{1 - \varepsilon_2} \right) & \text{dla } 1 - \frac{a^2}{c^2} < 0 \end{cases} \quad (6.11)$$

gdzie rzeczywisty mimośród elipsoidy skróconej i wydłużonej definiują równania

$$\varepsilon_1 = \sqrt{1 - \frac{a^2}{c^2}} \quad \varepsilon_2 = \sqrt{1 - \frac{c^2}{a^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - 1}} \quad (6.12, 6.13)$$

Całkowitą swobodną energię powierzchniową kropli można obliczyć z równania:

$$E_T = E_S + E_I \quad (6.14)$$

gdzie dominującą wartością jest energia powierzchniowa:

$$E_S = S_L \gamma_L \quad (6.15)$$

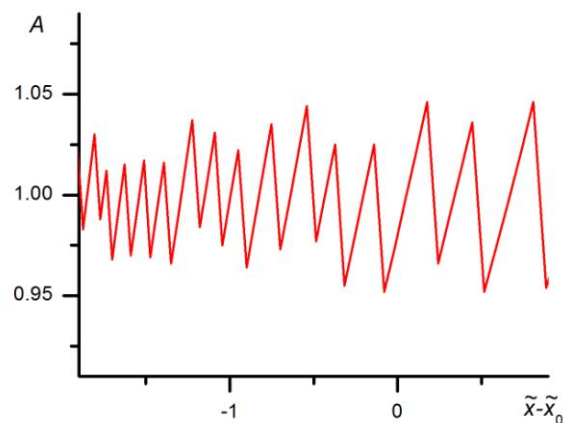
a wartość energii międzyfazowej, dążącą do zera przy kącie zwilżania równym 90° , można obliczyć z równania:

$$E_I(x_c) = 2\gamma_L a \int_{x_c - c}^{x_c + c} \left(1 - \frac{x^2}{c^2}\right)^{1/2} \cos[\theta(x)] dx \quad (6.16)$$

Ponadto można obliczyć również wartość napięcia liniowego kropli wokół całego jej obwodu λ , z równania:

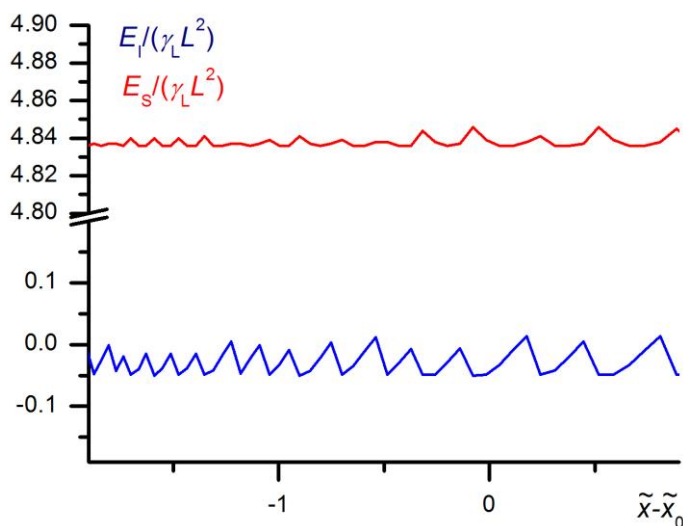
$$E_L = \oint_{\lambda} \gamma_{line}(l) dl \quad (6.17)$$

Wyniki obliczeń przeprowadzonych w ramach modelu przedstawiono na kolejnych rysunkach. Rys. 6.21 ilustruje zmiany kształtu kropli związane z jej dopasowaniem się do układu pasków PSZ w postaci zależności współczynnika asymetrii kropli od współrzędnej x . Wyraźnie widać dynamiczną zmianę struktury kropli, która dostosowuje swój kształt do kolejnych minimów energetycznych. Zmiana jest periodyczna, lecz nieregularna, oscylująca wokół struktury kropli niezdeformowanej, przy $A = 1$. Funkcja ma charakter piłokształtny, o zębach pochylonych w prawo.



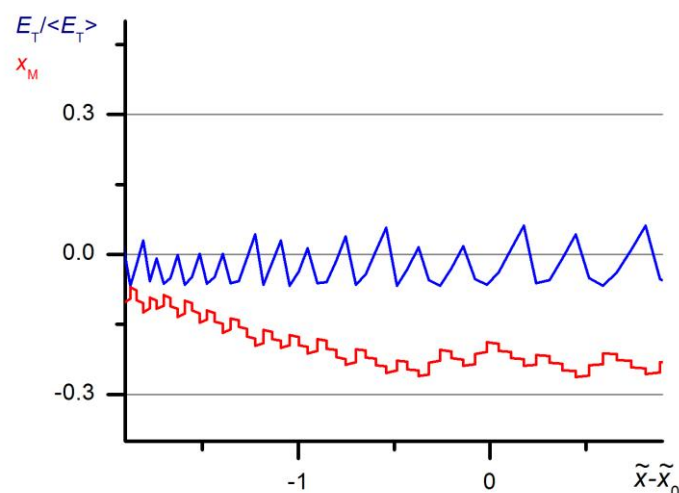
Rys. 6.19 Asymetria kropli w zależności od jej położenia.

Następny rysunek (Rys. 6.22) przedstawia zmiany energii międzyfazowej oraz powierzchniowej zachodzące wraz ze zmianą położenia kropli. Obie funkcje przedstawiają profil piłokształtny, jednak nachylenie zębów jest różne. W przypadku energii powierzchniowej $E_S = f(x)$ widać nachylenie w lewo, natomiast dla energii międzyfazowej $E_I = f(x)$ nachylenie w prawo.



Rys. 6.20 Wartości energii międzyfazowej E_I oraz powierzchniowej E_S w zależności od położenia kropli.

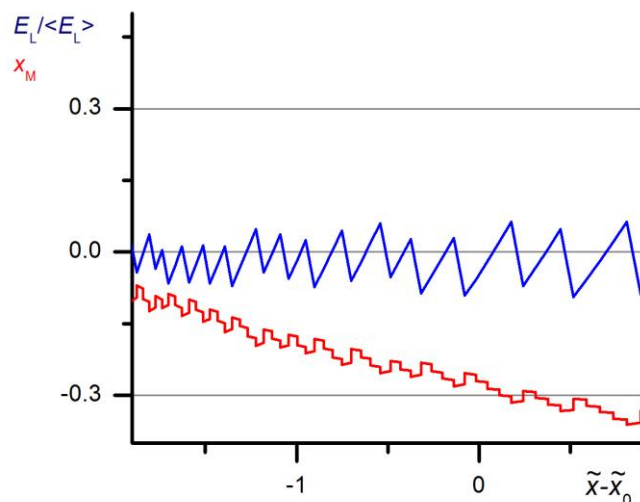
Sumaryczna wartość oscylacji energii międzyfazowej oraz powierzchniowej w zależności od położenia na osi x została przedstawiona na rysunku 6.23. Zęby są pochylone w prawo w całym badanym zakresie położenia kropli, co determinuje ujemną wartość współczynnika asymetrii x_M . Obserwowana struktura pozwala przewidywać ruch kropli w lewo, w kierunku malejącej szerokości pasków powierzchni.



Rys. 6.21 Całkowita energia (międzyfazowa oraz powierzchniowa) wraz z współczynnikiem asymetrii x_M w funkcji położenia środka kropli wzdłuż osi x .

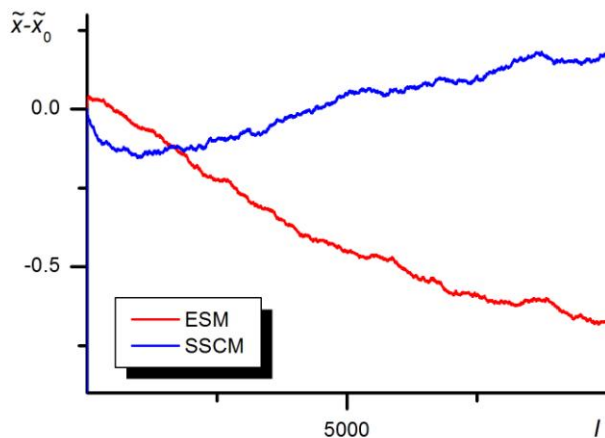
Ostatni rysunek przedstawia analogiczną zależność, lecz wyznaczoną przy założeniu zaniedbania napięcia międzyfazowego i zastąpieniu go jedynie napięciem liniowym dobranym w ten sposób, aby uzyskać taką samą morfologię kropli. Na rysunku tym zatem znajduje się zależność sumy energii powierzchniowej swobodnej powierzchni cieczy i energii napięcia liniowego kropli od jej położenia. Kształt zębów jest inny niż dla całkowitej energii kropli E_T , jednak ich nachylenie jest również prawostronne, wartość współczynnika x_M jest stosunkowo wysoka. To pozwala wnioskować, że dla kropeł o rozmiarze liniowym mniejszym niż kapilarny, kiedy napięcie liniowe wnosi znaczący wkład do energii całej kropli, obserwowane przemieszczenie również powinno być ukierunkowane w lewo. Warto zauważyć, że efekt jest zbliżony do zaobserwowanego przez Davida i Neumanna [58], jednak model ESM nie uwzględnia zmiany kształtu *triple line* spowodowanego jej dostosowywaniem

się do pasków o różnych zwilżalnościach oraz zaniedbuje różnice wartości kąta zwilżania na czole i ogonie kropli.



Rys. 6.22 Energia całkowita kropli (w modelu zastępującym napięcie powierzchniowe napięciem liniowym jako czynnikiem determinującym morfologię kropli) wraz z współczynnikiem asymetrii x_M w funkcji położenia środka kropli wzdłuż osi x .

Przeprowadzono symulacje nMC dla punktu materialnego poruszającego się wzdłuż obu profili energetycznych – to znaczy wzdłuż profilu uzyskanego dla kropli reprezentowanej przez czaszę kulistą oraz przez fragment elipsoidy obrotowej. Trajektorie punktu przedstawiono na Rys. 6.25. Dla modelu sztywnej czaszy (SSCM) obserwowane przemieszczenie jest nieduże oraz niejednostajne, a jego kierunek jest przeciwny do oczekiwanego. W przypadku modelu elastycznej czaszy (ESM) przemieszczenie jest jednostajne, stosunkowo duże, a jego kierunek jest zgodny z oczekiwanym. Jest ono zbliżone do obserwowanego dla modelu z punktem osadzonym na powierzchni o piłokształtnym profilu energetycznym (rozdział 6.2.1, Rys. 6.15), jak i do wyników obserwowanych w przypadku symulacji przeprowadzonych przy użyciu programu Surface Evolver dla zakresu kapilarnego wymiarów kropli. Rozbieżność trajektorii uzyskanych w obu modelach (SSCM i ESM) pokazuje, że nawet częściowa możliwość adaptacji kształtu kropli do lokalnej struktury powierzchni jest kluczowa dla możliwości jej efektywnego przemieszczania się.

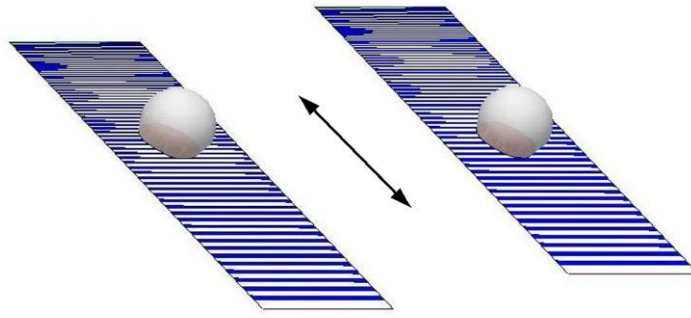


Rys. 6.23 Trajektorie dla modelu sztywnej czaszy i deformowalnej elipsoidy, uśrednione wartości, 1000 symulacji.

6.3. Ukierunkowany ruch kropli na powierzchni PSZ wywołany wibracjami podłoża – wyniki symulacji SE

Modele opisane powyżej zakładają ruch kropli indukowany jedynie fluktuacjami termicznymi jej powierzchni. Innym sposobem indukcji ukierunkowanego ruchu kropli, omówionym w tym rozdziale, są wibracje podłoża, na którym kropla została osadzona.

W poniższych rozważaniach podłożo składa się z naprzemiennych pasków o różnej wartości kąta zwilżania, których szerokość rośnie liniowo wzdłuż osi x , tak jak w modelu opisanym w rozdziale 6.1 (równania 5.9 i 5.15). Ruch cząstki wywołany jest poziomymi wibracjami podłoża. Kierunek wibracji jest prostopadły do pasków, a jej amplituda jest stała (Rys. 6.26). Po każdym przesunięciu powierzchnia kropli zostaje poddana losowym fluktuacjom, analogicznie do modelu opisanego w punkcie 6.1, aby ułatwić znalezienie lokalnego minimum energetycznego.



Rys. 6.24 Obraz kropli osadzonej na wibrującej powierzchni przy dwóch skrajnych położeniach powierzchni.

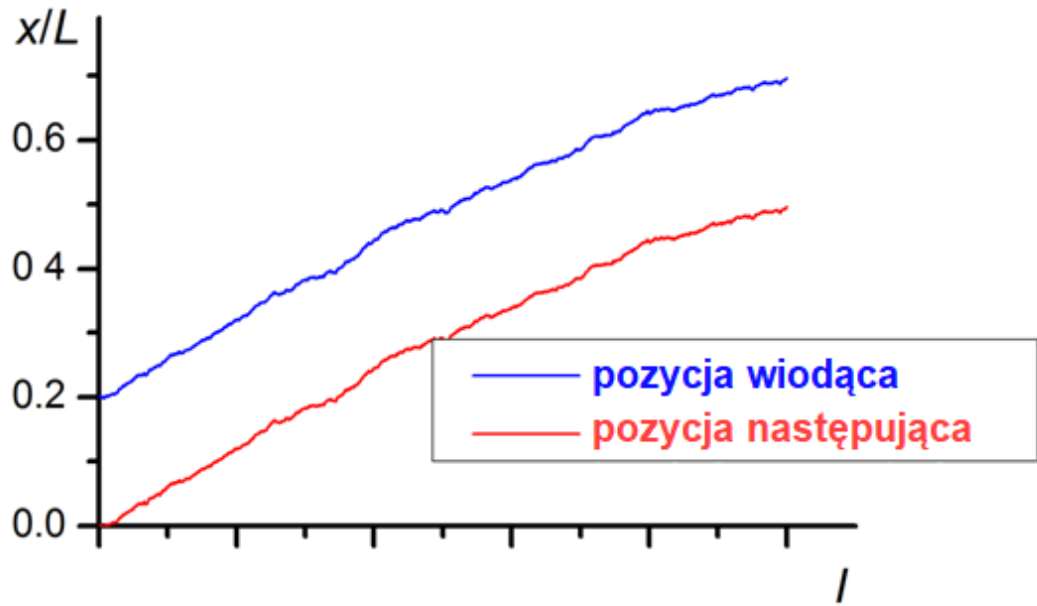
Dla wszystkich symulacji, których wyniki przedstawiono poniżej, przyjęto następujące wartości parametrów wyjściowych (o ile nie zostały zaznaczone inaczej przy opisie rysunku):

- średni kąt zwilżania $\theta = 120^\circ$
- amplituda kątów zwilżania $\Delta\theta = 30^\circ$
- znormalizowana wartość temperatury fluktuacji kropli $T/L = 0.1$
- wartość amplitudy oscylacji podłoża kropli $2X/L = 0.2$
- napięcie powierzchniowe kropli $\gamma_L = 0.207 E_{sph}/L^2$

Wartości parametrów zostały dobrane tak, aby przybliżyć warunki eksperymentu przeprowadzonego przez Lv i Hao [19].

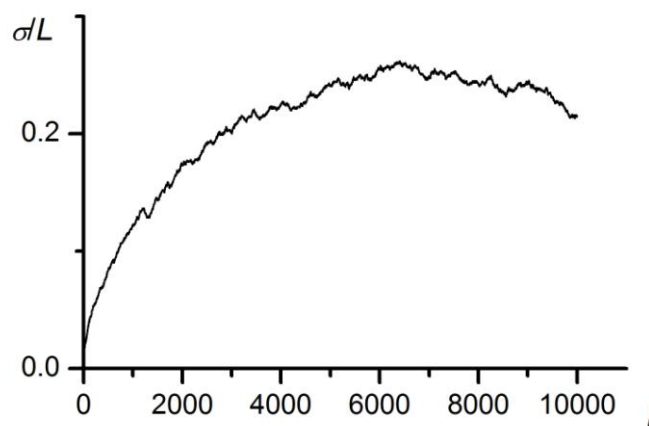
6.3.1. Trajektorie kropli

Rezultatem oscylacji podłoża jest zmiana położenia kropli, która została przedstawiona na Rys. 6.27 jako zależność położenia środka masy kropli względem podłoża od numeru iteracji. Przedstawiono oba położenia podczas oscylacji – pozycję wiodącą oraz pozycję następującą. Trajektorja wynikająca z pojedynczej symulacji jest chaotyczna, jednak uśredniony wynik dla 300 symulacji przedstawia jednoznaczny trend ruchu w kierunku wzrastającej szerokości pasków.



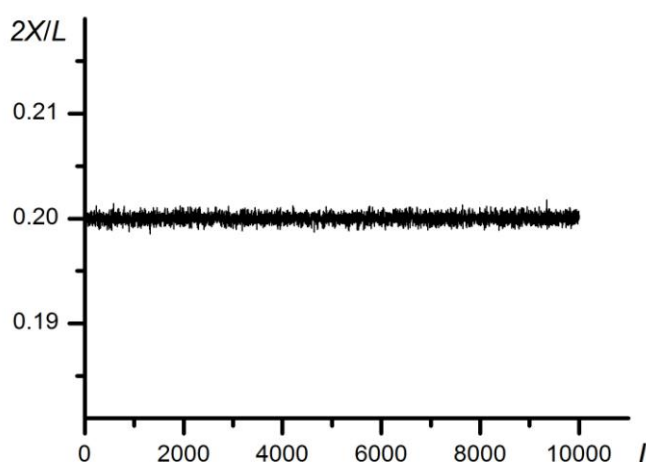
Rys. 6.25 Uśrednione położenie kropli w pozycji wiodącej i następującej dla 300 symulacji.

Na Rys. 6.28 przedstawiono zależność odchylenia standardowego od wartości średniej położenia kropli od numeru iteracji. Jak można odczytać z wykresu, dystans pokonany przez kroplę jest znacząco większy niż wartość odchylenia, co dowodzi statystycznej istotności samego przesunięcia.



Rys. 6.26 Wartość odchylenia standardowego dla przesunięcia kropli, uśrednionego dla 300 symulacji.

Lokalna minimalizacja energii kropli jest wykonywana za pomocą oscylacji termicznych oraz procedur optymalizacji zbliżonych do metod indukujących ruch kropli opisany w rozdziale 6.1. W celu wykluczenia ich jako głównej przyczyny indukcji ruchu zbadano odległość pomiędzy położeniem kropli w pozycji wiodącej i następującej w funkcji liczby iteracji. Jak można odczytać z Rys. 6.29, odległość pomiędzy obu pozycjami kropli jest w przybliżeniu stała i równa wartości podwojonej amplitudy oscylacji podstawy kropli $2X = 0.2$, a więc wpływ lokalnej minimalizacji energii na położenie kropli jest zanedbywalnie mały.



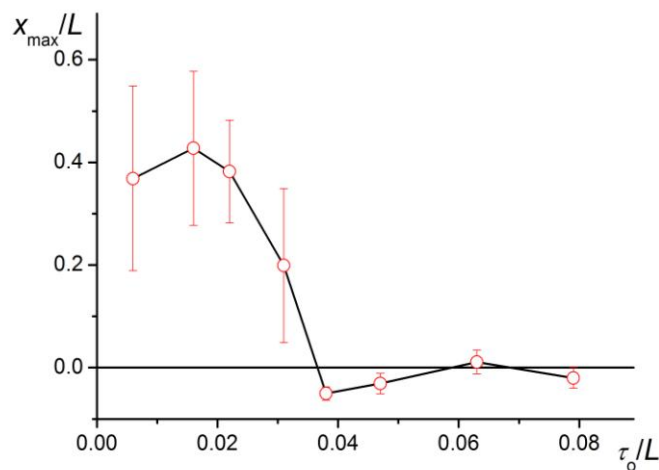
Rys. 6.27 Odległość pomiędzy położeniem kropli w pozycji wiodącej oraz następującej w funkcji iteracji.

Rys. 6.30 przedstawia z kolei wpływ szerokości pasków na dystans pokonywany przez kroplę. Rysunek zawiera średnią efektywną odległość (zasięg), na jaką przemieszcza się kropla w trakcie 10^5 iteracji jako funkcję lokalnej szerokości pasków w punkcie startowym kropli. Tak wybrany sposób przedstawienia wyników pozwala na uniknięcie czasochłonnej symulacji ruchu kropli na długim odcinku i na zastąpienie jej pewną liczbą próbek zachowania się kropli na określonych odcinkach jej trajektorii. Rysunek zawiera także wartości odchyłeń standardowych zasięgu kropli.

Na Rys. 6.30, wyraźnie można zaobserwować występowanie stosunkowo dużych efektywnych przesunięć jedynie przy niskich szerokości paska τ_0 . Wartością graniczną, powyżej której kierunkowany ruch kropli wyraźnie zanika, a amplituda

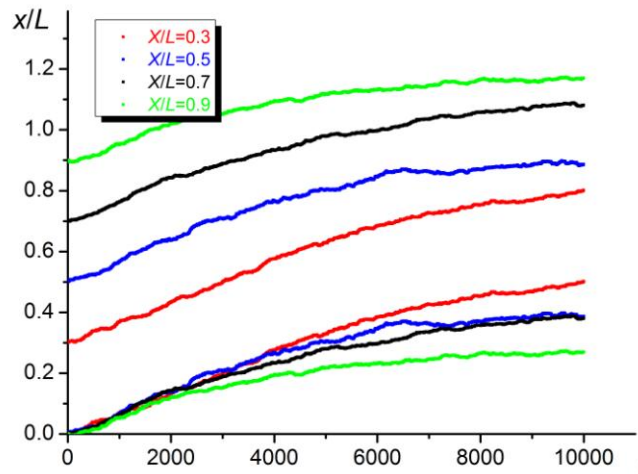
fluktuacji jej położenia (odchylenie standardowe) znacznie maleje jest $\tau_0 = 0.05$, co odpowiada lokalizacji na osi x w pozycji $x/L \approx 0.35$.

Powyżej krytycznej szerokości pasków efektywny ruch kropli zanika. Jest to zjawisko analogiczne do zaniku przesunięcia kropli cieczy przy niskich wartościach temperatury przesunięć pseudolosowych (Rys. 6.6 z pkt 6.1). Elementem wiążącym obie zależności jest konieczność pokonania większej odległości pomiędzy paskami wraz ze wzrostem ich szerokości, co wymaga wzrostu wartości oscylacji, a która dla badanego układu jest stała.



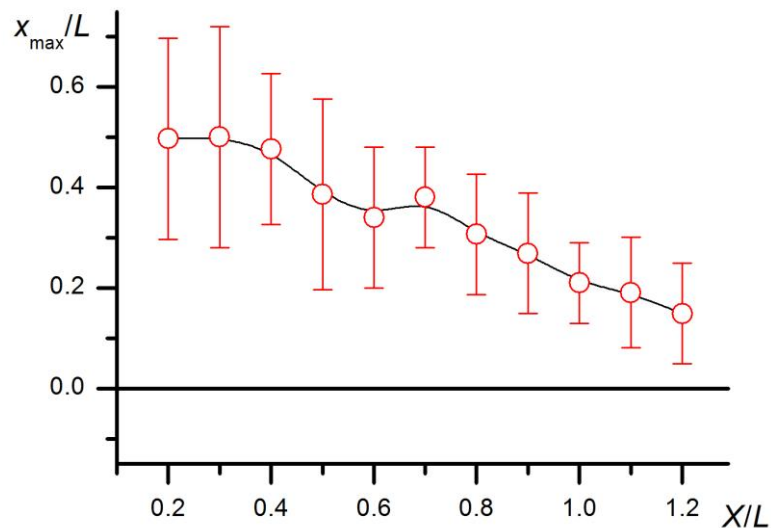
Rys. 6.28 Wartość efektywnego przemieszczenia kropli po 10 tys. iteracji, w zależności od szerokości pasków.

Wpływ wielkości oscylacji podłoża na uzyskiwane przemieszczenie kropli został przedstawiony na rysunku 6.31. Wraz ze wzrostem wielkości oscylacji spada wartość przemieszczenia kropli. Dla najwyższej wartości oscylacji, w pozycji wiodącej, można zaobserwować asymptotę krzywej dla wartości $x/L \approx 1.2$. Osiągnięcie tego punktu wiąże się z zatrzymaniem ruchu kropli ze względu na konieczność pokonania pasków o zbyt dużej szerokości, które nie jest możliwe ze względu na brak możliwości dokładnego dopasowania morfologii kropli do lokalnego otoczenia.



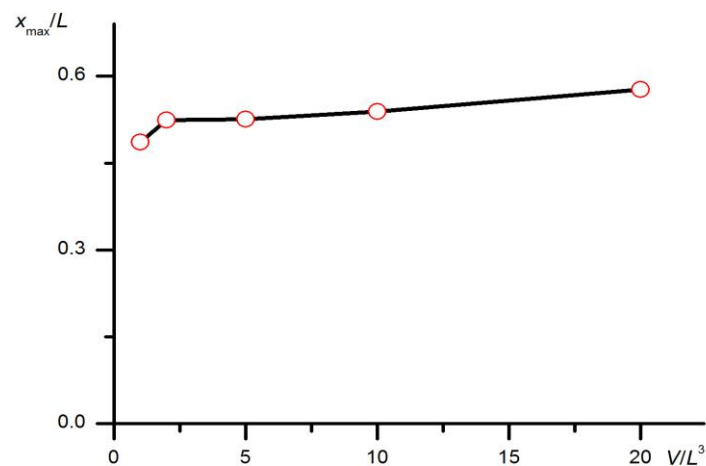
Rys. 6.29 Wielkość przemieszczenia kropli w pozycji wiodącej i następującej, w funkcji iteracji dla różnych wartości amplitudy oscylacji podstawy kropli.

Rys. 6.32 ilustruje pokonaną przez kroplę odległość, wraz z wartościami odchyłeń standardowych, dla wzrastającej amplitudy oscylacji. Zgodnie z wnioskami wyciągniętymi z analizy poprzedniego wykresu pokonywana odległość dąży do zera wraz ze wzrostem amplitudy oscylacji.



Rys. 6.30 Wielkość przemieszczenia kropli, w zależności wartości amplitudy oscylacji podstawy kropli, 10 tys. iteracji.

Ostatnim wykresem opisującym trajektorię kropli, jest jej zależność od objętości kropli cieczy (Rys. 6.33). Analizowane objętości znajdują się stale w zakresie dominacji sił kapilarnych określających zachowanie kropli. Wykres wyraźnie przedstawia zanedbywalnie niski wpływ objętości kropli na obserwowane zjawisko. Jak wydaje się, wzrost objętości powinien powodować wzrost energii potrzebnej do przemieszczenia kropli. Z drugiej strony przyrost pola powierzchni międzyfazowej wzmacnia efekty powierzchniowe (pogłębiają się różnice energetyczne związane w pokryciem pasków), dzięki czemu kropla powinna poruszać się skuteczniej. Jak wskazuje Rys. 6.33, w zbadanym zakresie oba efekty pozostają we względnej równowadze i wzajemnie znoszą swój wpływ na zasięg przemieszczenia kropli.

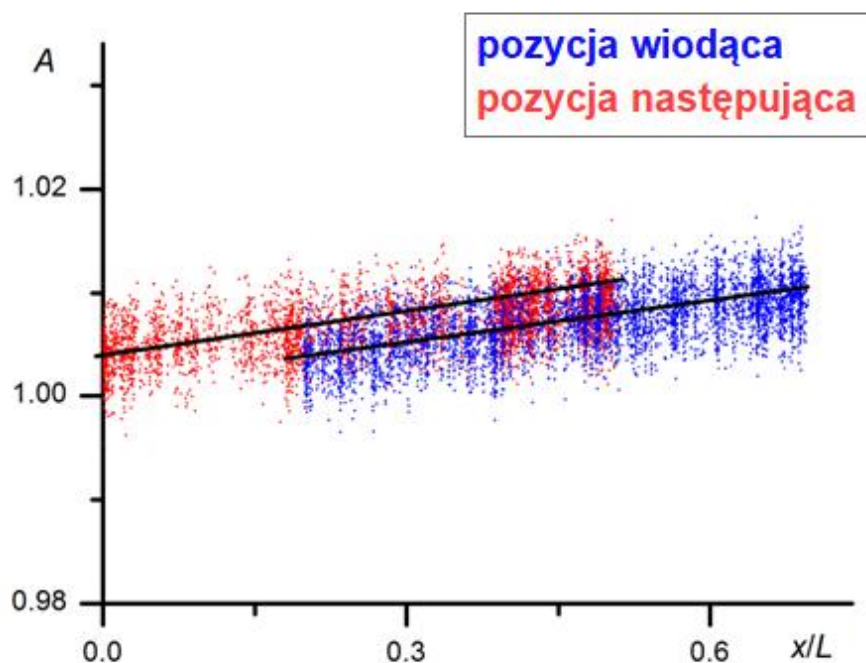


Rys. 6.31 Wielkość przemieszczenia kropli, w zależności od objętości kropli, 10 tys. iteracji.

6.3.2. Morfologia kropli

Podczas przemieszczania się, kropla ulega nieregularnym zmianom morfologii na skutek dopasowywania się do lokalnej struktury powierzchni. Na Rys. 6.34 została przedstawiona zależność współczynnika asymetrii kropli A od położenia kropli. Jak widać, w trakcie ruchu asymetria kropli rośnie – ulega ona rozciągnięciu. Jednak wbrew oczekiwaniom, wartości współczynnika asymetrii w pozycji wiodącej i następującej

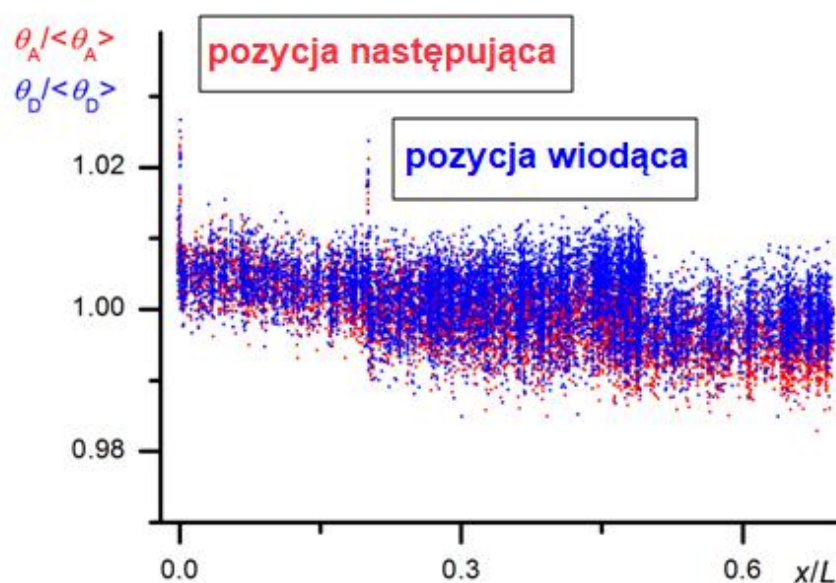
kropki nie wykazują istotnych różnic. Jest to najprawdopodobniej efektem ograniczonej relaksacji morfologii kropli w każdej z tych pozycji. Zakładając, że główną przyczyną wzrostu długości kropli jest wzrost odległości pomiędzy kolejnymi granicami pasków, do których przypinają się jej skrajne krawędzie w pozycji wiodącej, kropla w pozycji następującej dopasowuje się do krawędzi pasków najlepiej odpowiadających morfologii na paskach szerokich. W konsekwencji kropla w pozycji następującej jest bardziej wydłużona, niż należałoby tego oczekiwać, gdyby przesunęła się ona na niewielkim dystansie z jednego ciasnego układu pasków na sąsiedni (tzn. gdyby pozostawała stale w pozycji następującej) [44].



Rys. 6.32 Asymetria kropli w zależności od pokonanego dystansu.

Rys. 6.35 pokazuje zależność wielkości wiodącego oraz następującego kąta zwilżania poruszającej się kropli od jej położenia. Zaobserwowany duży rozrzut zmienności tych kątów sugeruje, że mamy tutaj do czynienia raczej z kątami przypinania dostosowującymi się do lokalnych warunków, które muszą spełniać warunek *canthotaxis* [9] przedstawiony nierównością (6.1), niż z kątami zwilżania [45].

W badanym układzie kąt przypinania ϕ może przyjmować wartości z zakresu pomiędzy 90° , a 150° . Jak można odczytać z wykresu, rzeczywiste wartości dla pozycji wiodącej oraz następującej różnią się jedynie o około 1%. Analizując zmienność wartości kątów przypinania należy wziąć pod uwagę, że występują one jedynie na stosunkowo niewielkich odcinkach obwodu podstawy kropli przypiętych do granic między paskami i sąsiadujących z odcinkami leżącymi na paskach, gdzie kąt pomiędzy powierzchnią cieczy a podłożem musi wynosić $\theta - \Delta\theta$ albo $\theta + \Delta\theta$. W takiej sytuacji, kąty przypinania przybierają takie wartości, aby lokalna swobodna powierzchnia cieczy była zdeformowana w jak najmniejszym stopniu. Duża deformacja powodowałaby bowiem duży wzrost pola powierzchni i energii powierzchniowej. Ponadto kąt natarcia jest większy niż kąt ogona kropli, co jest spowodowane histerezą kąta zwilżania dla przemieszczającej się kropli. W miarę postępu ruchu kropli jest obserwowany przyrost wielkości amplitudy kątów, co potwierdza przyjmowanie przez nią bardziej asymetrycznego kształtu, jak zostało przedstawione na rysunku 6.35.

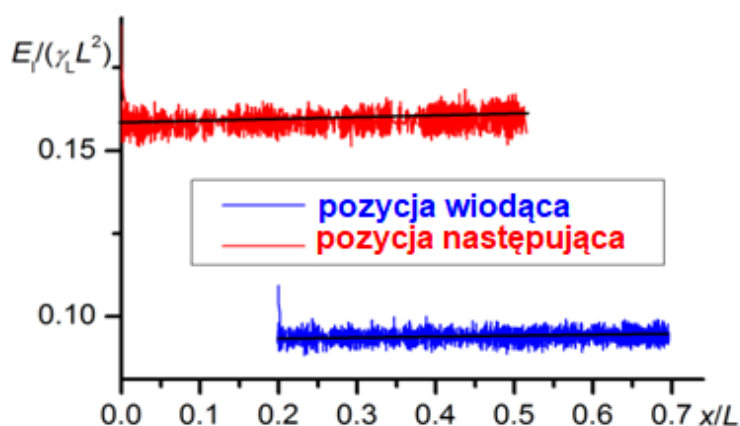


Rys. 6.33 Zależność stosunku wartości kątów zwilżania (natarcia - czerwony oraz ogona - niebieski) do średniej wartości kąta zwilżania od pokonanego dystansu.

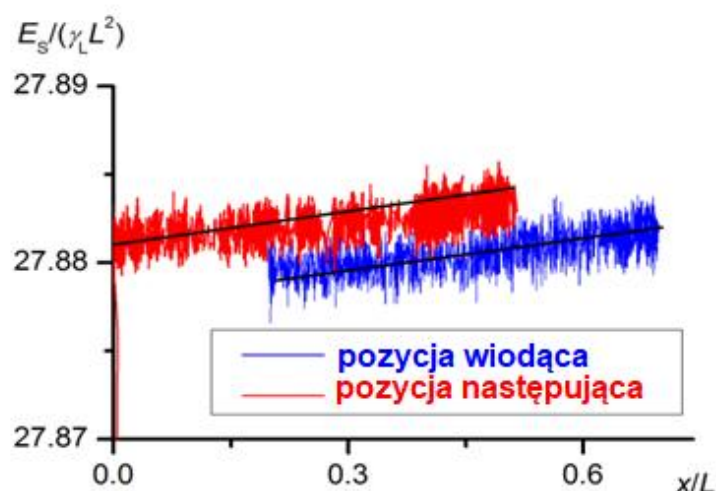
6.3.3. Energetyka kropli

Zmiany energii towarzyszące przemieszczeniu kropli zostały pokazane na dwóch następujących rysunkach, przedstawiających składowe całkowitej energii przemieszczającej się kropli cieczy, a mianowicie energię międzyfazową (Rys. 6.36) oraz energię powierzchniową (Rys. 6.37). Obie energie wykazują trend rosnący podczas jednostajnego przemieszczania kropli wzdłuż osi x , jednak zmiana położenia kropli z pozycji następującej do wiodącej wiąże się w obu przypadkach ze znacznym spadkiem energii. Lokalnie obserwowane wartości E_I i E_S charakteryzują się znacznym rozrzutem, co jest spowodowane dostosowywaniem się kąta zwilżania krawędzi kropli oraz jej morfologii do otoczenia.

Ze względu na to, że środowisko SE zostało stworzone jako narzędzie do poszukiwania minimów energetycznych danego układu, przedstawione na Rys. 6.36 i 6.37 nie są pełnymi profilami energetycznymi ewoluującego układu. Ze względu na to, że nie zawierają one maksimum energetycznych, w których kropla i tak przebywa stosunkowo krótko, uzyskane wyniki można traktować jako aproksymację profilu energetycznego, który można powiązać z rozkładem prawdopodobieństwa położenia kropli. W tym ujęciu, kropla stanowi swoistą sondę, a gęstość prawdopodobieństwa jej przebywania przy określonej wartości współrzędnej x niesie informację o energii kropli w tym punkcie.



Rys. 6.34 Energia międzyfazowa osadzone kropli w funkcji jej położenia dla obu badanych pozycji.



Rys. 6.35 Energia powierzchniowa osadzone kropli w funkcji jej położenia dla obu badanych pozycji.

6.4. Analiza gęstości prawdopodobieństwa znalezienia kropli wzdłuż jej trajektorii

Jak wspomniano wyżej, symulacje przy pomocy programu SE nie dają możliwości uzyskania pełnego profilu energii wzdłuż kierunku ruchu kropli. Poniżej przedstawiono próbę oszacowania takiego profilu w oparciu o założenie, że prawdopodobieństwo znalezienia kropli przy określonej wartości współrzędnej x jest miarą energii kropli w tym punkcie. Zakładano przy tym, że prawdopodobieństwo znalezienia środka kropli w pozycji w infinitezymalnie małym przedziale x (Δx) można opisać rozkładem Boltzmanna [42]:

$$p_{\Delta x} = \frac{1}{A} \exp\left(-\frac{E_{\Delta x}}{kT}\right) \quad (6.18)$$

gdzie $E_{\Delta x}$ jest energią kropli, której środek znajduje się w przedziale Δx , $p_{\Delta x}$ jest prawdopodobieństwem znalezienia kropli w tym przedziale. Odwrotność stałej normalizacji A wyznaczono jako sumę wyrażen eksponentialnych $\exp(-E_{\Delta x}/kT)$

obliczonych dla wszystkich rozważanych pasków wzdłuż trajektorii. Prawdopodobieństwo p_i obliczano ze wzoru

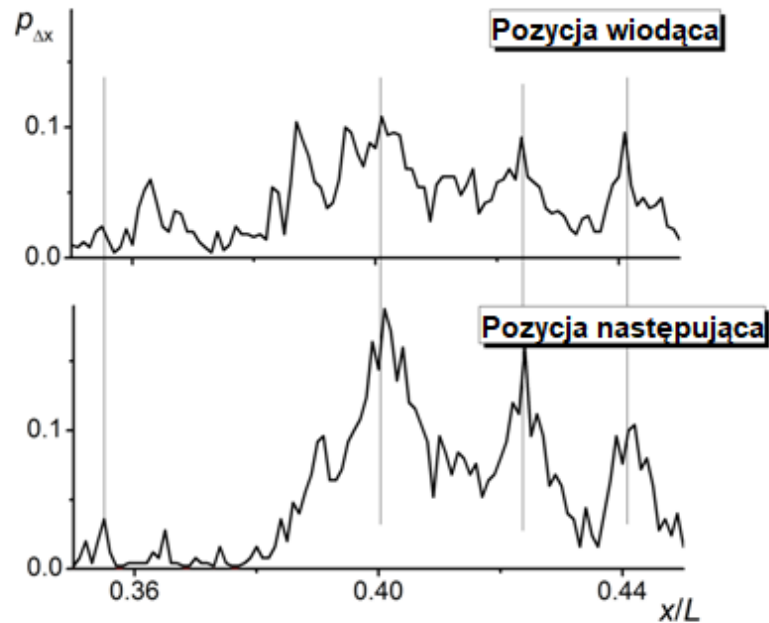
$$p_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^K N_i} \quad (6.19)$$

gdzie N_i jest liczbą określającą liczbę wystąpień środka kropli w przedziale Δx oznaczonym numerem i (założono, że wszystkie przedziały posiadały tę samą szerokość Δx ; przedziały te powstały przez podzielenie całego zakresu rozważanej trajektorii na $K = 1000$ odcinków).

Założenie stosowalności równań (6.19) i (6.20) do opisu relacji pomiędzy energią kropli a prawdopodobieństwem jej znalezienia w konkretnym przedziale Δx , pozwala na zastosowanie kropli jako „sondy” profilu energetycznego powierzchni i na oszacowanie wartości energii kropli osadzonej w każdym z rozważanych przedziałów.

Prawdopodobieństwa znalezienia kropli w pozycji I i II przy określonej wartości współrzędnej x są pokazane na Rys. 6.38. Jak widać, profil energii kropli znajdującej się w pozycji wiodącej i następującej pokonującej ten sam fragment trajektorii jest podobny, ale nie identyczny. Niektóre występujące na obu wykresach maksima częściowo pokrywają się, jednak w całym zakresie krzywe różnią się. Różnice pomiędzy obu profilami wynikają z historii ewolucji kropli poprzedzającej zajęcie przez nią określonej pozycji. W poprzednim położeniu kropla znajdowała się w oddalonym położeniu (przed przeskokiem z I na II lub z II na I), gdzie jej lokalna morfologia różniła się od bieżącej. Bieżąca morfologia powstała więc z morfologii odpowiadającej innemu układowi pasków i była w pewnym stopniu od niej uzależniona (inna wartość współczynnika asymetrii kropli, inne wartości kątów zwilżania na powierzchni cieczy postępującej i cofającej się).

Należy podkreślić, że profil energetyczny powierzchni uzyskany w opisany wyżej sposób jest jedynie przybliżeniem pełnego profilu energetycznego wzdłuż trajektorii, gdyż w przedziałach, w których kropla nigdy nie została zlokalizowana, energia jest nieokreślona.



Rys. 6.36 Prawdopodobieństwo znalezienia kropli w pozycji wiodącej oraz następującej dla współrzędnej $x=0.4$ ($\theta_M=120^\circ$, $\Delta\theta=30^\circ$, $T/L=0.1$, $\gamma_l=0.207E_{sph}/L^2$).

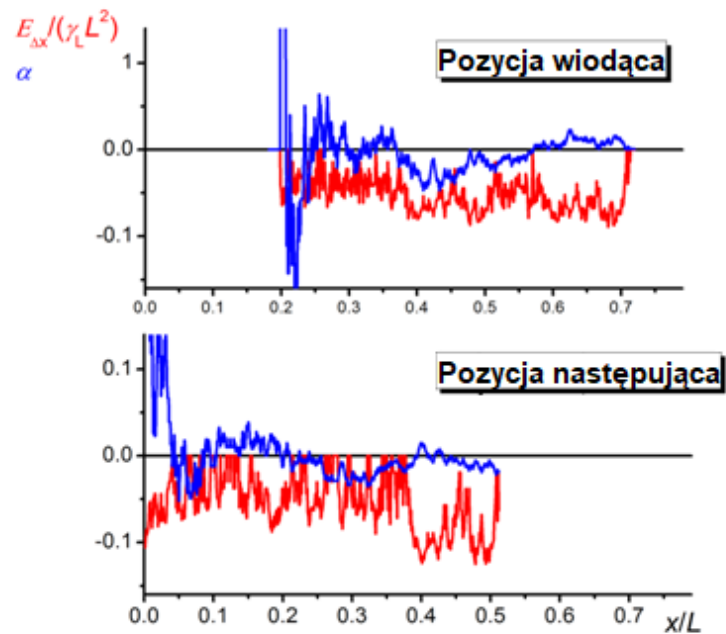
6.5. Asymetria profilu energetycznego i mechanizm zapadkowy

Profile energii otrzymane dla kropli znajdującej się w pozycji I i II pokazano na Rys. 6.38. Przedstawione zależności są nieregularne i kształty maksimów wydają się asymetryczne. Jak wykazano wcześniej, takie złamanie symetrii może prowadzić do wywołania ruchu asymetrycznego ruchu kropli na skutek mechanizmu zapadkowego.

W celu obiektywnej i ilościowej analizy asymetrii pików obliczono wzdłuż trajektorii kropli wartości współczynnika asymetrii α . Współczynnik ten przyjmuje wartości dodatnie w przypadku odchylenia ruchu kropli w kierunku wzrastającej szerokości pasków i ujemne w sytuacji przeciwnej. Współczynnik asymetrii α przedstawiony na Rys. 6.38 jest zdefiniowany równaniem:

$$\alpha_j = \sum_{k=1}^j \frac{1}{j} \frac{E_k - E_{k-1}}{|E_k - E_{k-1}|} \quad (6.20)$$

gdzie indeksy j i k oznaczają numery wybranych odcinków Δx .



Rys. 6.37 Zależności lokalnej energii $E_{\Delta x}$ i współczynnika asymetrii α od położenia kropli x ($\theta_M=120^\circ$, $\Delta\theta=30^\circ$, $T/L=0.1$, $\gamma_L=0.207E_{sph}/L^2$).

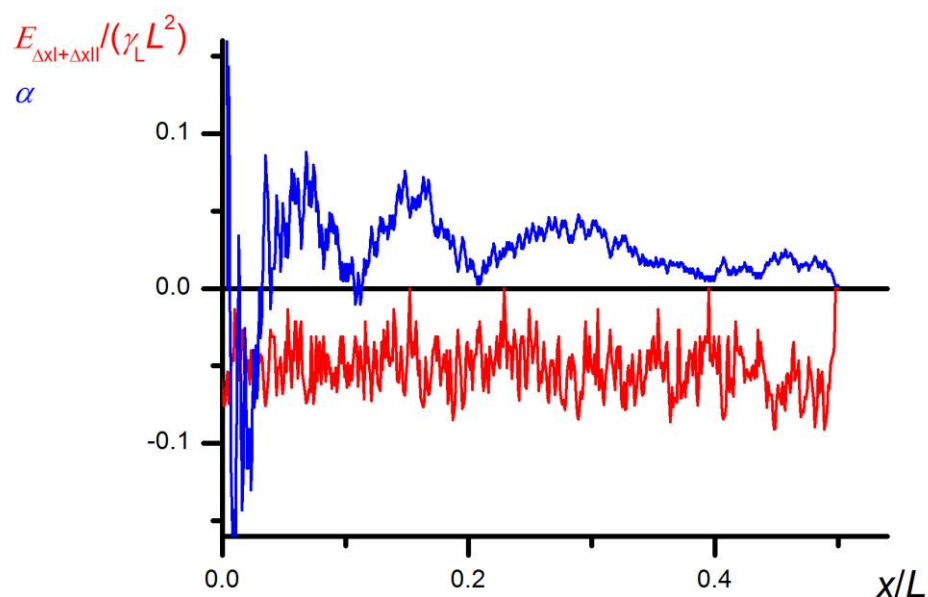
Jak wynika z Rys. 6.39, współczynnik asymetrii przyjmuje wartości zbliżone do zera z tendencją do raczej ujemnych wartości. Wynik ten sugeruje ruch kropli w stronę zmniejszającej się szerokości pasków, jak zaobserwowano to w wyniku ruchów termicznych o bardzo małej amplitudzie (patrz rozdział 6.1). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że przedstawione na Rys. 6.39 wartości współczynnika asymetrii zostały obliczone dla pozycji kropli I i II niezależnie. Wydaje się, że bardziej prawidłowy opis zachowania się kropli powinien obejmować jednoczesną analizę asymetrii pików w obu położeniach. Wynika to z faktu, że morfologia kropli w jej konkretnym położeniu jest wynikiem relaksacji morfologii osiągniętej przy innej wartości współrzędnej. Morfologia kropli powinna być zatem traktowana jako superpozycja morfologii w określonym stanie i stanie bezpośrednio go poprzedzającym. Przy założeniu, że oba stany determinują energię kropli w ten sam sposób, można zapisać wyrażenie na „bilokalną” energię kropli (energię kropli obliczoną na podstawie prawdopodobieństwa znalezienia kropli w aktualnym przedziale Δx_I oraz w przedziale Δx_{II} odpowiadającym

jej poprzedniemu położeniu różniącym się współrzędną x w przybliżeniu o wartość amplitudy oscylacji $2X$ w postaci:

$$\frac{E_{\Delta x I + \Delta x II}}{kT} = -\ln(A p_{\Delta x I + \Delta x II}) \quad (6.21)$$

Zależność obliczonej w ten sposób energii oraz współczynnika asymetrii od położenia kropli ilustruje Rys. 6.40. Jak widać, niemal w całym zakresie położenia kropli współczynnik asymetrii przyjmuje dodatnie wartości, tzn. wartości, jakich należało oczekiwać zakładając mechanizm zapadkowy ruchu kropli w stronę wzrastającej szerokości pasków. Należy przy tym zaznaczyć, że ukierunkowany ruch kropli odbywa się w kierunku, przy którym całkowita energia układu wzrasta. Obserwacja ta wyklucza hipotezę, że ukierunkowany ruch kropli jest prostą konsekwencją dążenia układu do stanu o minimalnej wartości energii.

Omówione powyżej wyniki symulacji numerycznych pozostają w zgodzie z wynikami pomiarów eksperymentalnych przeprowadzonych przez Lv I Hao [19] dla kropli osadzonej na wibrującym podłożu.



Rys. 6.38 Zależności energii bilokalnej $E_{\Delta x I + \Delta x II}$ i współczynnika asymetrii α od położenia kropli ($\theta_M = 120^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.1$, $\gamma_L = 0.207 E_{sph}/L^2$).

6.6. Porównanie wyników badań modelowych i eksperymentalnych

Opracowane oraz zbadane zostały dwa modele kropli osadzonej na powierzchni pokrytej paskami o wzrastającej szerokości. Zasadniczą różnicą między nimi jest sposób wzbudzenia ruchu kropli poprzez losowe fluktuacje (I) lub wibracje podłoża (II). Drugi model odtwarza warunki zbliżone do badań eksperymentalnych (III) prowadzonych przez Lv i Hao [19], w których podłoże kropli również poddano symetrycznym wibracjom.

W obu układach sterowanych wibracjami kropla jest osadzona na silnie hydrofobowej powierzchni: (II) - $\theta_m = 120^\circ$, (III) - $\theta_m \sim 142^\circ$. Główną różnicą jest szczegółowa konstrukcja podłoża, która dla układu (III) jest zbudowana z pionowych filarów o podstawie kwadratu, o rosnącej skokowo długości boku podstawy (przy zachowaniu stałego średniego kąta zwilżania) podczas, gdy w układzie (II) zastosowanym w niniejszej pracy podłoże pokryte jest paskami o liniowo rosnącej szerokości.

W każdym z modeli zaobserwowano przemieszczanie kropli prostopadle do układu pasków na powierzchni. W modelu o losowych fluktuacjach (I) przemieszczenie następuje w kierunku malejącej szerokości pasków, w przyjętej w pracy konwencji oznacza to przesunięcie „w lewo”. W obu układach o wibrującym podłożu, zarówno w układzie (II) jak i w układzie eksperymentalnym (III) przemieszczenie następuje w kierunku rosnącej szerokości pasków, „w prawo”.

Przemieszczenie kropli nie może zostać wyjaśnione, jako dążenie do osiągnięcia minimum energetycznego. Energia kropli rośnie wraz z przemieszczaniem „w prawo”, co wyklucza takie wyjaśnienie dla układu (II) i (III). W przypadku układu (I) przemieszczenie następuje w kierunku malejącej energii, jednak amplituda oscylacji energetycznych w obserwowanych trakcie symulacji znacznie przekracza zysk energetyczny.

Pomimo różnych kierunków ruchu kropli wywołanych oboma sposobami ich wzbudzenia, mechanizm zapadkowy pozwala na wyjaśnienie przyczyny zjawiska w obu przypadkach. Przybliżenie profilu energetycznego powierzchni za pomocą modeli

szytywnej oraz elastycznej czaszy pozwala wysnuć wniosek, że jest on piłokształtny, o współczynniku $\alpha < 0$. W takim przypadku należy oczekiwać przemieszczenia „w lewo”, które obserwujemy w modelu (I). Dla modelu (II) współczynnik α również przyjmuje wartości ujemne, jeśli jest obliczony niezależnie dla kropli w pozycjach wiodącej i następującej. Jednak przy założeniu, że oba stany determinują energię kropli, należy uwzględnić jej energię „bilokalną”. W takiej sytuacji współczynnik α przyjmuje wartości dodatnie niemal w całym zakresie położenia kropli, co tłumaczy jej przemieszczenie „w prawo”, analogiczne do przemieszczenia zaobserwowanego eksperymentalnie.

7. Podsumowanie

Cunfing Lv i Pengfei Hao stworzyli eksperymentalny układ, w którym kropla cieczy osadzona na powierzchni złożonej z filarów o rosnącej liniowo krawędzi, poddana wibracjom podłoża, ulega przemieszczeniu w określonym kierunku [19]. Aby odtworzyć układ zbliżony do ich eksperymentu zostały stworzone dwa numeryczne modele komputerowe w programie Surface Evolver. Modele obejmują kroplę cieczy osadzoną na powierzchni pokrytej naprzemiennymi paskami o dwóch różnych wartościach napięcia powierzchniowego, których szerokość rośnie liniowo. Powierzchnia jest jednorodna geometrycznie, lecz niejednorodna energetycznie, co można uzyskać metodami opartymi na preparatyce chemicznej. Pierwszy z modeli zakłada wzbudzenie ruchu za pomocą drgań termicznych, w drugim ruch jest wzbudzany dzięki symetrycznym wibracjom podłoża (bardziej zbliżony do układu eksperymentalnego). W obu modelach zaobserwowano ukierunkowany ruch kropli, w poprzek pasków, lecz o przeciwnym zwrocie. Zbadany został wpływ wielu czynników na ruch kropli:

- średni kąt zwilżania
- różnica kątów zwilżania pomiędzy paskami
- temperatura drgań / wielkość oscylacji podłoża
- napięcie powierzchniowe cieczy
- napięcie liniowe
- objętość kropli

W celu określenia mechanizmu przemieszczania zbadane zostały również zmiany energii oraz morfologii kropli zachodzące w trakcie jej przemieszczania się. Uzyskane wyniki wykluczają możliwość przemieszczenia kropli jedynie jako efekt prostego dążenia układu do osiągnięcia minimum energetycznego. Zaproponowanym

wyjaśnieniem ruchu jest mechanizm zapadkowy. W celu jego lepszego przybliżenia zostały stworzone trzy modele numeryczne:

- symulacja ruchu pojedynczego punktu metodą Monte Carlo
- model sztywnej czaszy (SSCM)
- model kropli deformowalnej (ESM)

Otrzymane wyniki potwierdzają asymetryczną piłokształtność profilu energetycznego badanej powierzchni i wskazują, że wyjaśnienie ukierunkowanego ruchu kropli należy oprzeć na mechanizmie zapadkowym. Wyniki symulacji przeprowadzonych przy różnych wartościach parametrów określających właściwości badanego układu wskazują na duży wpływ dostosowywania się morfologii kropli do podłoża na efektywność ruchu. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki można przedstawić następujące wnioski:

- kropla poddana wibracjom lub drganiom termicznym osadzona na spreparowanej powierzchni pokrytej paskami o zwiększającej się szerokości ulega ukierunkowanym przemieszczeniom
- ruch kropli odbywa się w poprzek pasków, jednak jego zwrot zależy od rodzaju wzbudzenia ruchu
- przyczyną ukierunkowanego przemieszczenia się kropli jest mechanizm zapadkowy
- możliwość dostosowywania się morfologii kropli do lokalnego otoczenia jest konieczna dla wystąpienia asymetrii profilu energetycznego układu kropla – powierzchnia, a więc dla efektywnego przemieszczania się kropli.

Uzyskane wyniki dają podstawy do praktycznego zastosowania omawianych powierzchni do wywoływania ukierunkowanego ruchu kropli cieczy. Badania pokazują,

że indukowany termicznie ruch kropli charakteryzuje się małym zasięgiem, jednak ruch wywołany wibracjami podłoża niesie większe nadzieje, wymaga jednak badań eksperymentalnych pokazujących, jak należy spreparować podłoże i w jaki sposób niedoskonałości pokrycia podłoża mogą wpływać na dynamikę przemieszczania się kropli.

8. Literatura

- [1] W. Shutao, L. Jiang, "Definition of superhydrophobic states", *Advanced Materials*, **19**, 3423–3424 (2007)
- [2] H. S. Khoo, F. G. Tseng "Self-Directed Movements of Droplets on Radially Patterned Surfaces Based on Self-Assembled Monolayers", *Microtechnologies in Medicine and Biology, 2006 International Conference*, 273-276 (2006)
- [3] J. Kan, K. Tang, G. Liu, G. Zhu, C. Shao, "Development of serial-connection piezoelectric pumps", *Sens Actuat A*, **144**, 321-327 (2008)
- [4] L. R Volpatti, A. K. Yetisen, "Commercialization of microfluidic devices", *Trends in Biotechnology*, **7** (2014)
- [5] Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A Heller, "Photo-oxidative Self-cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Glass", *J. Mater. Res.*, **10**, 2842–2848 (1995)
- [6] C. Xue, S. Jia, L. Zhang, H. Chen, M. Wang. "Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles", *Science and Technology of Advanced Materials*, **9**, (2008)
- [7] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **95**, 65–87, (1805)
- [8] P. S. de Laplace, "Traité de Mécanique Céleste", *Courcier*, **4**, 1–79, (1805)
- [9] J. Berthier, K.A. Brakke, "The physics of microdroplets", *Scrivener – Wiley* (2012)
- [10] E. Schrader, E. Malcolm, "Young-Dupre Revisited" *Langmuir*, **11**, 3585–3589, (2002)
- [11] A. M. Dupré, P. Dupré, "Théorie mécanique de la chaleur", *Gauthier-Villars*, (1869)
- [12] P.G. deGennes, F. Brochart-Wyart, D. Qu'ér'e, "Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls and Waves", *Springer*, (2005)
- [13] W. H. Hager, "Wilfrid Noel Bond and the Bond number", *Journal of Hydraulic Research*, **50**, 3–9, (2012)
- [14] S.C. Georgescu, J.L. Achard, "Comments on Eötvös Number versus Bond Number", *Journal of Engineering Mathematics*, **51**, 147-164, (2005)
- [15] C. Delaunay, "Sur la surface de révolution dont la courbure moyenne est

- constant”, *J. Math. Pures Appl.*, **6**, 309–320, (1841)
- [16] A. Carlson „Capillarity and dynamic wetting”, *Royal Institute of Technology, Sztokholm*, (2012)
- [17] J.Y. Wang, S. Betelu, B.M. Law, "Line tension approaching a first-order wetting transition: Experimental results from contact angle measurements" *Physical Review E*, **63**, (2001)
- [18] J. Drelich, "The significance and magnitude of the line tension in three-phase (solidliquid-fluid) system", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **116**, 43-54, (1996)
- [19] L. Cunjing, H. Pengfei, “Driving droplet by scale effect on microstructured hydrophobic surface”, *Langmuir*, **28**, 16958–16965, (2012)
- [20] A. B. D. Cassie, S. Baxter, "Wettability of porous surfaces", *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 546 (1944)
- [21] R. N. Wenzel, “Surface Roughness and Contact Angle”, *J. Phys. Chem.*, **53**, 1466–1467, (1949)
- [22] M. H. Shamsi, K. Choi, A. H. Ng, M. D. Chamberlain, A. R. Wheeler, "Electrochemiluminescence on digital microfluidics for microRNA analysis", *Biosensors & Bioelectronics*, **77**, 845–852, (2016)
- [23] V. Jain, V. Devarasetty, R. Patrikar, "Effect of electrode geometry on droplet velocity in open EWOD based device for digital microfluidics applications", *Journal of Electrostatics*, **87**, 11–18, (2017)
- [24] K. Choi, A. H. Ng, R. Fobrl, A. R. Wheeler, "Digital Microfluidics", *Annual Review of Analytical Chemistry*, **5**, 413–440, (2012)
- [25] A. Marmur "Wetting of Hydrophobic Rough Surfaces: To be heterogeneous or not to be", *Langmuir*, **19**, 8343–8348, (2003)
- [26] P. Concus, R. Finn, “On the behavior of a capillary surface in a wedge”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, **63**, 292–299, (1969)
- [27] R. Shuttleworth, G. L. J. Bailey, “The Spreading of a Liquid over a Rough Solid“, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 16, (1948)
- [28] F. Hauksbee, *Philos. Trans.*, **27**, 395, (1712)
- [29] H. Bouasse, “Capillarité, phénomènes superficiels”, *Delagrave*, Paris, (1924)
- [30] Z. Jiaa, M. Chen, and H. Zhu “Reversible self-propelled Leidenfrost droplets on ratchet surfaces” *Appl. Phys. Lett.*, **110**, (2017)
- [31] H. Linke, B. J. Alemán, L. D. Melling, M.J. Taormina, M. J. Francis, C. C. Dow-Hygelund, V. Narayanan, R. P. Taylor, A. Stout, “Self-propelled Leidenfrost

- droplets.” *Phys Rev Lett.*, **96**, (2006)
- [32] J. Walker, "Boiling and the Leidenfrost Effect"
(http://www.wiley.com/college/phy/halliday320005/pdf/leidenfrost_essay.pdf)
Fundamentals of Physics: 1–4, Dostęp 26.07.2017
- [33] H. P. Jansen, O. Bliznyuk, E. S. Kooij, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet,
„Simulating anisotropic droplet shapes on chemically striped patterned surfaces”,
Langmuir, **28**, 499–505, (2012)
- [34] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, „How to Make Water Run Uphill”, *Science*,
256, 1539–1541, (1992)
- [35] S. Daniel, S. Sircar, J. Gliem, M. K. Chaudhury, „Ratcheting Motion of Liquid
Drops on Gradient Surfaces”, *Langmuir*, **20**, 4085–4092, (2004)
- [36] R. D. Astumian, P. B. Chock, T. Y. Tsong, Y. D. Chen, H. V. Westerhoff, “Can
free energy be transduced from electric noise?”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**,
434–438, (1987)
- [37] M. Magnasco, “Forced Thermal Ratchets”, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1477–1481,
(1993)
- [38] R. D. Astumian, M. Bier, “Fluctuation driven ratchets: molecular motors”, *Phys.
Rev. Lett.*, **72**, 1766–1769, (1994)
- [39] C. S. Peskin, B. Ermentrout, G. Oster, “Cell Mechanics and Cellular
Engineering”, *Springer-Verlag*, (1994)
- [40] R. D. Astumian, “Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor”, *Science*,
276, 917–922, (1997)
- [41] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, “The Feynman lectures on Physics”,
Volume 1, *Addison-Wesley, Reading, MA*, (1966)
- [42] L. E. Reichl, “A Modern Course in Statistical Physics”, *4th Ed.*, *Viley-VCH*,
Veinheim, (2016)
- [43] A. Ajdari, “Mouvement induit par un potentiel périodique de basse symétrie:
diélectrophorese pulse”, *J. Prost. C. R. Acad. Sci.*, **315**, 1635–1639, (1992)
- [44] A. E. Korenchenko, D. S. Isakov, “Numerical simulation of a vibrating sessile
droplet”. *Vestn. Yuzhno-Ural. Gos. Un-ta. Ser. Matem. Mekh. Fiz.*, **6**, 26–31,
(2014)
- [45] A. E. Korenchenko, J. P. Malkova, “Numerical investigation of phase relationships
in an oscillating sessile drop.”, *Phys. Fluids* **27**, 102104, (2015)
- [46] Amazon Liquavista, (www.liquavista.com/technology.html) dostęp 06.09.2017r.

- [47] R. Massard, J. Mans , A. Adityaputra , R. Leguijt , C. Staats, A. Girald, „Colored oil for electrowetting displays”, *Journal of Information Display*, **14**, 1-6, (2013)
- [48] J. L. Jackel, S. Hackwood, J. J. Veselka, G. Beni, „Electrowetting switch for multimode optical fibers” *Applied Optics*, **22**, 1765-1770, (1983)
- [49] C. U. Murade, J. M. Oh, D. van den Ende, F. Mugele, „Electrowetting driven optical switch and tunable aperture”, *Optics Express*, **19**, 15525-15531, (2011)
- [50] J. Berthier, „Microdrops and Digital Microfluids” *William Andrew*, New York, (2008)
- [51] K. A. Brakke „Surface Evolver Manual”, wersja 2.70, *Mathematics Department Susquehanna University*, Selinsgrove, (2013)
- [52] J. Tegart, "Three-dimensional fluid interfaces in cylindrical containers", *AIAA, 27th Joint Propulsion Conference*, Sacramento, (1991)
- [53] H. J. Frost and C. V. Thompson, "Computer Simulation of Grain Growth", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3, 361 (1996)
- [54] D. Weaire, S. McMurry, "Some Fundamentals of Grain Growth", *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, **50**, (1997)
- [55] A. Kraynik, D. Reinelt, "The linear elastic behaviour of a bidisperse Weaire-Phelan soap foam", *Chemical Engineering Communicatons*, **1**,148-150, (1996)
- [56] Y.Liu, Y. E. Liand, Y. J. Sheng, H. K. Tsao, „Ultralow Voltage Irreversible Electrowetting Dynamics of an Aqueous Drop on a Stainless Steel Surface”, *Langmuir*, **31**, 3840–3846, (2015)
- [57] A. Stachurski, A. P. Wierzbicki, “Podstawy optymalizacji”, *OficynaWydawnicza Politechniki Warszawskiej*, Warszawa, (2001)
- [58] R. David, A. W. Neumann, „Anisotropic drop shapes on chemically striped surfaces”, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **393**, 32-36, (2012)
- [59] E. M. Blokhuis, Y. Shilkrot, B. Widom, “Young's law with gravity”, *Molecular Physics*, **86**, 891-899, (1995)
- [60] Attension Technology Note 6 „Influence of droplet volume on contact angle”, *Biolin Scientific*, Espoo, (2016)
- [61] A. Amirfazlia, A.W. Neumann, “Status of the three-phase line tension”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **110**, 121– 141, (2004)
- [62] M. Brinkmann, R. Lipowsky, “Wetting morphologies on substrates with striped surface domains”, *J. Applied. Phys.*, **92**, 4296–4306, (2002)

- [63] Duc, “Optical study of dynamic of evaporation of single microdroplets”, Ph. D., (2007)
- [64] G. Derkachov, “Studies of the light scattering on microdroplets containing inclusions”, Ph.D., (2007)
- [65] A. Frohn, N. Roth, “Dynamics of Droplets (Experimental Fluid Mechanics)”, *Berlin-Heidelberg: Springer Verlag*, (2000)
- [66] Y. Sumino, K. Yoshikawa, “Self-motion of an oil droplet: a simple physicochemical model of active Brownian motion”, *Chaos*, **18**, 026106, (2008)
- [67] Wikipedia (en.wikipedia.org/wiki/Marangoni_effect#/media/File:Wine_legs_shadow.jpg), dostęp 13.03.2018
- [68] Wikipedia, Juan Ignacio Polanco ([en.wikipedia.org/wiki/Electrowetting#/media/File:Electrowetting_\(svg\).svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Electrowetting#/media/File:Electrowetting_(svg).svg)), dostęp 13.03.2018
- [69] Autodesk Autocad 2016 Help (help.autodesk.com/cloudhelp/2016/PLK/AutoCAD-Core/images/GUID-D3063913-D3CC-43CD-B8FC-C8750B4A4144.png), dostęp 13.03.2018

9. Spis tabel

Tabela 5.1 Zestaw poleceń SE służących do wspomaganie symulacji.....	42-43
--	-------

10. Spis rysunków

Rys. 3.1 Ilustracja eksperymentu Lv i Hao [19]. Podłoże jest poddawane wzdłużnym (poziomym) wibracjom.....	12
Rys. 3.2 Zależność liczby Bonda od rozmiaru kropli (woda, $g=9.81 \text{ m/s}^2$).	15
Rys. 3.3 Morfologia kropli cieczy przy wzrastającej liczbie Bonda.	16
Rys. 3.4 Schematyczny mikroskopowy przekrój kropli w punkcie styku trzech faz.	17
Rys. 3.5 Kropla w reżimie Cassiego-Baxtera.	19
Rys. 3.6 Kropla w reżimie Wenzla na powierzchni jednorodnej geometrycznie.	19
Rys. 3.7 Kropla w reżimie Wenzla na powierzchni niejednorodnej geometrycznie.	20
Rys. 3.8 Kropla osadzona w rowku o kącie dwuściennym 90° i wartości kąta zwilżania a) 70° , b) 150° oraz c) 40°	22
Rys. 3.9 Wartości kąta zwilżania wzdłuż rowka (ζ) w zależności od kąta zwilżania powierzchni (Θ) dla powierzchni złączonych pod kątem $\alpha = 90^\circ$	23
Rys. 3.10 Profil kropli osadzonej przy wypukłej krawędzi pryzmy.	24
Rys. 3.13 Efekt Marangoniego widoczny na cieniu rzucanym przez kieliszek wina (Wikipedia [67]).	27
Rys. 3.15 Ilustracja przemieszczenia kropli na powierzchni ząbkowanej pod wpływem efektu Leidenfrosta.	28
Rys. 4.1 Struktura mikroskopowa powierzchni podczas eksperymentu Lv i Hao.	30
Rys. 4.2 Struktura powierzchni pokrytej paskami o rosnącej szerokości.	31
Rys. 5.1 Przykład zastosowanie algorytmu gradientu prostego dla funkcji $F(x, y) = \sin 12x^2 - 14y^2 + 3\cos(2x + 1 - ey)$	38
Rys. 5.2 Kropla w położeniu oddalonych od punktu równowagi przed i po jednokrotnej iteracji <i>hessian</i>	40
Rys. 5.3 Porównanie działania metody Newtona (czerwona linia) oraz gradientu prostego (zielona linia).	41
Rys. 5.4 Wektory normalne (Autodesk Autocad 2016 Help [69]).	46
Rys. 5.5 Przykładowy układ pasków o rosnącej liniowo szerokości.	48

Rys. 5.7 Uproszczony widok kropli od dołu. Widoczna linia kontaktu trójfazowego zdeformowana przez obecność pasków o różnej zwilżalności, krawędzie pasków i zarys pudła symulacyjnego.	50
Rys. 5.9 Uproszczony widok kropli od dołu. Różnymi kolorami zaznaczono paski o różnych energiach powierzchniowych i międzyfazowych. Paski odpowiadające powierzchni międzyfazowej ciecz – ciało stałe reprezentowane przez trójkąty sieci w kolorze czerwonym i zielonym znajdują się w trakcie dopasowania do założonej morfologii powierzchni.....	51
Rys. 6.1 Trajektoria kropli w funkcji numeru iteracji, pojedyncza symulacja, $\theta_{sr} = 90^\circ$, $\Delta\theta = 15^\circ$, $T/V^{1/3} = 0.2$	55
Rys. 6.3 Odchylenia standardowe trajektorii w funkcji iteracji, 1000 symulacji, $\theta_{sr} = 90^\circ$, $\Delta\theta = 15^\circ$, $T/V^{1/3} = 0.2$	57
Rys. 6.4 Maksymalny dystans pokonany przez kroplę jako funkcja kąta zwilżania θ (1000 symulacji, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/V^{1/3} = 0.2$).	58
Rys. 6.5 Zależność zasięgu trajektorii kropli od różnicy kątów zwilżania powierzchni $\Delta\theta$, (1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $T/L = 0.2$).	59
Rys. 6.6 Widoczna deformacja powierzchni kropli spowodowana przypinaniem do brzegu paska o większej zwilżalności i rozlewaniu się wzdłuż niego.....	61
Rys. 6.8 Zasięg ruchu kropli w 1000 iteracjach w funkcji wielkości napięcia powierzchniowego cieczy γ_L (1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$).	62
Rys. 6.9 Trajektoria kropli przy niezerowym napięciu liniowym i zaniedbaniu napięcia międzyfazowego, 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$. Czarne linie wyznaczają wartość odchylenia standardowego.....	63
Rys. 6.10 Zależność stosunku kąta natarcia i kąta ogona kropli do uśrednionego kąta zwilżania θ^* do jej położenia, 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$. Czerwony – kąt natarcia θ_A , czarny – kąt ogona kropli θ_R	65
Rys. 6.12 Zależność energii kropli od pokonanego przez nią dystansu (pojedyncza symulacja, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$). Na czarno zaznaczono linię regresji liniowej. Strzałki obrazują amplitudę fluktuacji energii (czerwona) i zysku energetycznego (czarna).	67
Rys. 6.13 Zależność energii kropli od pokonanego przez nią dystansu (średnia z 1000 symulacji, $\theta = 90^\circ$, $\Delta\theta = 30^\circ$, $T/L = 0.2$).	68
Rys. 6.14 Profil energetyczny powierzchni – zależność energii kropli od współrzędnej x prostopadłej do pasków ($x_M=0.8$).	70
Rys. 6.15 Trajektorie punktów poruszających wzdłuż osi x, uśrednione wartości, 1000 symulacji.....	71

Rys. 6.17 Udział energii powierzchniowej i międzyfazowej dla kropli osadzonej w pozycji $x=5$, ($\theta=60^\circ$, $\Delta\theta=15^\circ$, $V=1000$). Linia łamana pokazuje lokalną energię międzyfazową przekroju kropli w poprzek pasków, linia ciągła przedstawia całkę energii lokalnej wyliczaną w celu wyznaczenia całkowitej energii międzyfazowej.....	74
Rys. 6.18 Energia przedniej oraz tylnej części kropli w funkcji jej położenia ($\theta=60^\circ$, $\Delta\theta=15^\circ$, $V=1000$).	75
Rys. 6.20 Kropla w modelu ESM dążąca do minimalizacji energii.	77
Rys. 6.21 Asymetria kropli w zależności od jej położenia.	79
Rys. 6.22 Wartości energii międzyfazowej E_I oraz powierzchniowej E_S w zależności od położenia kropli.	79
Rys. 6.23 Całkowita energia (międzyfazowa oraz powierzchniowa) wraz z współczynnikiem asymetrii x_M w funkcji położenia środka kropli wzdłuż osi x	80
Rys. 6.25 Trajektorie dla modelu sztywnej czaszy i deformowalnej elipsoidy, uśrednione wartości, 1000 symulacji.....	82
Rys. 6.28 Wartość odchylenia standardowego dla przesunięcia kropli, uśrednionego dla 300 symulacji.....	84
Rys. 6.30 Wartość efektywnego przemieszczenia kropli po 10tys. iteracji, w zależności od szerokości pasków.	86
Rys. 6.31 Wielkość przemieszczenia kropli w pozycji wiodącej i następującej, w funkcji iteracji dla różnych wartości amplitudy oscylacji podstawy kropli.....	87
Rys. 6.33 Wielkość przemieszczenia kropli, w zależności od objętości kropli, 10 tys. iteracji.	88
Rys. 6.34 Asymetria kropli w zależności od pokonanego dystansu.	89
Rys. 6.35 Stosunek wartości (rzeczywistej do teoretycznej) kątów zwilżania (natarcia - czerwony oraz ogona – czerwony) w zależności od pokonanego dystansu przez kroplę.	90
Rys. 6.36 Energia międzyfazowa osadzone kropli w funkcji jej położenia dla obu badanych pozycji.	91
Rys. 6.38 Prawdopodobieństwo znalezienia kropli w pozycji wiodącej oraz następującej dla współrzędnej $x=0.4$ ($\theta_M=120^\circ$, $\Delta\theta=30^\circ$, $T/L=0.1$, $\chi_L=0.207E_{sph}/L^2$).	94
Rys. 6.39 Zależności lokalnej energii $E_{\Delta x}$ I współczynnika asymetrii α od położenia kropli x ($\theta_M=120^\circ$, $\Delta\theta=30^\circ$, $T/L=0.1$, $\chi_L=0.207E_{sph}/L^2$).....	95
Rys. 6.40 Zależności energii bilokalnej $E_{\Delta x I + \Delta x II}$ I współczynnika asymetrii α od położenia kropli ($\theta_M=120^\circ$, $\Delta\theta=30^\circ$, $T/L=0.1$, $\chi_L=0.207E_{sph}/L^2$).....	96