

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. Ломоносова

На правах рукописи

Беляев Алексей Вячеславович

**Гидродинамические и электрокинетические
течения вблизи супергидрофобных
поверхностей**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук

Виноградова Ольга Игоревна

Москва – 2012

Содержание

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Теоретические представления об эффектах вблизи супергидрофобных поверхностей	15
1.2. Методы экспериментальных исследований гидродинамического скольжения жидкости	30
1.3. Мезоскопическое компьютерное моделирование эффектов скольжения на супергидрофобных поверхностях	31
1.4. Выводы по первой главе	35
Глава 2. Гидродинамические течения вблизи супергидрофобных поверхностей	36
2.1. Собственные значения тензора эффективной длины скольжения	38
2.2. Эффективное скольжение в произвольном направлении	50
2.3. Генерация поперечного потока жидкости за счет анизотропии скольжения	53
2.4. Выводы по второй главе	58
Глава 3. Гидродинамическое взаимодействие с супергидрофобной поверхностью	59
3.1. Сила гидродинамического сопротивления, действующая на диск	59
3.2. Сила гидродинамического сопротивления, действующая на сферу	70
3.3. Выводы по третьей главе	80
Глава 4. Электроосмос вблизи супергидрофобных поверхностей	81

4.1. Течение вблизи супергидрофобной плоскости с полосатой текстурой	81
4.2. Анизотропия электроосмотической подвижности	92
4.3. Выводы по четвертой главе	98
Заключение	99
Литература	101
Приложение А.	115
А.1. Взаимосвязь симметрии узора поверхности и главных осей тензора эффективной длины скольжения	115
Приложение Б.	118
Б.1. Вывод аналитических выражений для главных значений тензора эффективной длины скольжения в пределе широкого канала	118
Б.2. Алгоритм численного решения систем уравнений для Фурьекоэффициентов скорости жидкости	120
Приложение В.	123
В.1. Алгоритм численного решения систем уравнений для Фурьекоэффициентов скорости электроосмотического течения	123

Введение

Устойчивая тенденция к уменьшению размеров элементов гетероструктур микроэлектроники естественным образом распространилась на решение аналогичных задач микрофлюидики – междисциплинарной науки, описывающей поведение малых (порядка нано- и пиколитра) объёмов жидкостей. Проектирование и разработка интегральных “лабораторий-на-чипе” требует уменьшения характерных размеров каналов, по которым осуществляется транспорт жидкости в таких устройствах, что приводит к возрастающей роли поверхностных и межфазных явлений в подобных системах.

Как правило, поверхность твердого тела не является однородной и идеально гладкой на микро- и нано-масштабе. Неоднородность профиля поверхности и локальных физических свойств, таких как плотность заряда и смачивание, могут оказывать существенное влияние на макроскопические эффекты, наблюдаемые вблизи таких гетерогенных поверхностей в составе многофазной физической системы. Так, в частности, неоднородность распределения электрического заряда на поверхностях коллоидных частиц может существенно изменить величину силы и характер их взаимодействия [1], а эффекты переноса в жидкости могут быть усилены вблизи неоднородно заряженной плоской поверхности за счет электрокинетической конвекции [2]. Другим примером могут служить супергидрофобные (СГФ) покрытия [3], получаемые в результате придания микро-/нано-рельефа гидрофобной твердой поверхности. При контакте такой поверхности с жидкостью (водой) углубления рельефа могут оставаться заполненными газовой фазой (так называемое состояние Касси) вследствие гидрофобности материала. Показано, что на макроскопическом уровне подобный эффект приводит к проявлению сильных водоотталкивающих свойств, “самоочистке” поверхностей [4] и заставляет капли жидкости катиться по наклонной поверхности под действием силы

тяжести и при столкновении отскакивать от поверхности (а не растекаться по ней) [5].

Благодаря технологиям, широко применяемым в микроэлектронике, имеется возможность с высокой степенью точности создавать текстуру рельефа поверхности, неоднородное распределение заряда (паттерн, узор), чередование гидрофильных и гидрофобных участков и так далее. Научно-исследовательская работа в этой сфере, главным образом, сосредоточена на двух вопросах: разработке новых материалов и характеристике их смачивания (по данным измерения статических краевых углов, образуемых каплями воды на данной поверхности), создании на их основе приборов и устройств, представляющих собой **многофазные физические системы**. В таких устройствах, где предполагается движение жидкости, большой интерес представляют динамические свойства поверхностей, в частности, возможность снижения вязкого сопротивления использованием эффекта скольжения на гидрофобных участках и/или на газовых пузырьках, стабилизированных в углублениях рельефа [6, 7]. Подобные материалы являются весьма перспективными для использования в микро-/нано-электромеханических устройствах [8, 9], поскольку новые свойства, обусловленные нанесением текстуры или паттерна, позволяют задавать направление и управлять скоростью потока жидкости.

Транспорт жидкостей в многофазных системах может быть усилен, благодаря различным межфазным транспортным явлениям, в частности, электрокинетическим эффектам. Электроосмотические (ЭО) течения возникают, когда под действием приложенного электрического поля диффузное облако ионов вблизи заряженной поверхности приводит в движение раствор электролита. Данный эффект может быть значительно усилен на гладких гидрофобных поверхностях [10, 11]. Ожидается, что электрокинетические явления вблизи гетерогенных (текстурированных) поверхностей помогут решить проблему перемешивания жидкостей в микроканалах, благодаря созданию на их

основе микромиксеров, использующих анизотропию течения [12] или неоднородность поверхностного заряда [13].

Для практического использования этих эффектов важно показать, как поры, дефекты и локальная неоднородность физико-химических свойств на поверхности твердых тел изменяют поведение жидкостей вблизи них. Ожидается, что уже на микро-масштабе геометрические параметры текстуры рельефа, форма паттерна (узора) и распределение электрического заряда будут определяющим образом влиять на эффективные свойства гетерогенных, микро-/нано-текстурированных поверхностей. Рациональный дизайн текстуры, таким образом, оказывается первостепенной задачей.

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния условий на границе жидкости и гетерогенной супергидрофобной поверхности на гидродинамические и электрокинетические явления. Такие поверхности характеризуются неоднородностью смачивания, распределения заряда и текстурой рельефа. Ключевыми моментами этих исследований являются поиск оптимальных параметров и рациональный дизайн микро- /нано-текстурированных (рельефных) и паттернированных (гладких, но гетерогенных) поверхностей для наиболее эффективного решения проблемы транспорта и перемешивания жидкостей в микроканалах, а также понимание фундаментальных принципов межфазных транспортных явлений в конденсированных средах.

Для исследования указанных выше физических явлений используется теория, в основе которой лежит метод эффективных величин для описания транспортных явлений вблизи гетерогенных поверхностей, предложенной рядом авторов [8, 14–17]. Концепция тензорного эффективного скольжения позволила глубже понять различные факторы, от которых зависит течение в микроканале, а также найти достаточно простые решения для сложных задач. В рамках данного метода путем усреднения течения на масштабе неоднородности поверхности формулируется эффективное граничное условие, ко-

торое имитирует действительное условие на реальной гетерогенной поверхности. Традиционные теоретические методы исследования дополнены современными методами мезоскопического компьютерного моделирования (метод решеточного уравнения Больцмана).

С помощью указанных методов в диссертационной работе усовершенствованы существующие модели гидродинамического и электрокинетического скольжения вблизи анизотропных супергидрофобных поверхностей, расширена общая теория указанных явлений, которая в *частных случаях* сводится к известным ранее теоретическим представлениям. Результаты исследований даны в виде аналитических выражений, а также графиков, иллюстрирующих численные решения.

Актуальность работы.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию и изготовлению гидрофобных материалов с микро-/нано-рельефом поверхности [5]. Такие материалы приобретают ряд уникальных свойств, среди которых повышенное водоотталкивание (супергидрофобность, СГФ) и способность снижать гидродинамическое сопротивление течению жидкостей. Эти свойства оказывают существенное влияние на динамику жидкостей в микроканалах, где вязкая диссипация и межфазные явления играют существенную роль. В частности, в каналах размером меньше 100 мкм затрудняется транспорт жидкости под действием давления и подавляется конвективный механизм перемешивания [8, 9]. Стратегия решения указанных проблем состоит в использовании явления гидродинамического скольжения на искусственных микро-/нано-текстурированных гидрофобных поверхностях. Кроме того, транспорт жидкостей может быть усилен, благодаря различным межфазным явлениям, в частности, электрокинетическим эффектам. Математическая формализация этих явлений даст возможность решить задачу рационального (оптимального) дизайна супергидрофобных микроканалов. Исследования, прово-

димые в диссертации, позволят создать теоретическую основу для решения большого спектра инженерных задач, в том числе проектирования и изготовления устройств “лаборатория-на-чипе”.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной работе приоритетной программой фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений» (проекты “Интеллектуальный дизайн супергидрофобных полимерных поверхностей для микро- и нанофлюидики” и “Насосы и миксеры для микрофлюидики на основе электроосмотических течений вблизи полимерных супергидрофобных текстур”, руководитель – д.ф.-м.н. О.И. Виноградова), стипендией LG Chem Scholarship 2010, стипендией Правительства Российской Федерации (приказ Министерства образования и науки Российской Федерации от 19 октября 2011 г. № 2483), Премией имени А. Н. Фрумкина (2011 г.), грантом фонда некоммерческих программ “Династия” в рамках программы поддержки аспирантов и молодых ученых без степени (2012 г.).

Цель диссертационной работы состоит в теоретическом изучении гидродинамических и электрокинетических явлений, обусловленных супергидрофобной текстурой. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Математическая формализация эффекта скольжения на анизотропной супергидрофобной поверхности с геометрией периодических полос (бороздок) в канале произвольной ширины при условии неидеального скольжения на газовых участках.
- Оптимизация анизотропного скольжения на супергидрофобной поверхности.
- Математическая формализация гидродинамического взаимодействия

при сближении гидрофильной поверхности и супергидрофобной плоскости.

- Математическое описание электроосмотического скольжения раствора электролита вблизи анизотропной супергидрофобной плоскости с произвольной локальной длиной скольжения и неоднородным зарядом поверхности при произвольной толщине экранирующего (дебаевского) слоя.
- Оптимизация параметров супергидрофобной поверхности для усиления поперечного потока жидкости при анизотропном электроосмотическом течении.

Научная новизна

1. Найдены аналитические выражения эффективной длины скольжения для анизотропной супергидрофобной полосатой (страйп) текстуры в состоянии Касси с условием неидеального скольжения на газовых участках в пределах широкого по сравнению с периодом текстуры канала. Доказано, что эффективная длина скольжения существенно зависит от ширины канала в случае, если последняя сопоставима по величине или мала по сравнению с периодом текстуры. Установлены закономерности перехода от анизотропного эффективного скольжения к изотропному.
2. Создана теория гидродинамического взаимодействия гидрофильных поверхностей с супергидрофобными поверхностями, которая, в частности, может быть использована для анализа данных АСМ экспериментов по измерению эффективного скольжения и других многочисленных приложений.
3. Установлены и математически формализованы зависимости электроки-

нетических коэффициентов переноса и физических параметров анизотропных гетерогенных поверхностей.

Практическая значимость. Результаты, изложенные в диссертации, создают теоретическую основу для решения большого спектра инженерных задач, могут быть использованы для рационального дизайна супергидрофобных поверхностей для усиления подвижности и перемешивания жидкостей в устройствах “лаборатория-на-чипе”, а также при экспериментальных исследованиях динамики и кинетики жидкости в микроканалах, и позволят управлять электрокинетическими процессами от прямого прокачивания жидкости, до разделения на фракции и перемешивания.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Аналитические выражения эффективной длины скольжения для анизотропной супергидрофобной страйп-текстуры в состоянии Касси и установленные закономерности перехода от анизотропного эффективного скольжения к изотропному.

2. Теория гидродинамического взаимодействия с супергидрофобными поверхностями.

3. Аналитические зависимости электроосмотической подвижности от физических параметров анизотропной супергидрофобной страйп-текстуры.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- Московская конференция-конкурс молодых ученых, аспирантов и студентов “Физикохимия-2009” (Москва, 2009);

- DFG Priority Program SPP 1164 Nano & Microfluidics Concluding Conference (Norderney, Germany, 2010);

- III International nanotechnology forum RUSNANOTECH 2010 (Moscow,

2010);

- Физикохимия: V Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН (Москва, 2010);

- XVII Зимняя Школа по механике сплошных сред, ИМСС УрО РАН (Пермь, 2011);

- Конференция молодых ученых «Ломоносов-2011» (Москва, 2011);

- IV International nanotechnology forum RUSNANOTECH 2011 (Moscow, 2011);

- VI конференция молодых ученых ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, «ФИЗИКОХИМИЯ-2011» (Москва, 2011),

а также на 35 Фрумкинских чтениях по электрохимии «Электрохимическое наноструктурирование» (Химический факультет МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва, 2011) и семинаре лаборатории Механики многофазных сред Института Механики МГУ (Москва, 2010).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 14 печатных работах, из них 6 статей в рецензируемых журналах [17–22] и 8 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Постановка задач и результаты исследований обсуждались с научным руководителем диссертационной работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами. Все основные результаты работы получены лично диссертантом и являются определяющими.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и трех приложений.

В **первой главе** приведен обзор литературы и рассмотрены известные современные представления о гидродинамических и электрокинетических эффектах вблизи супергидрофобных поверхностей, а также современные ме-

тоды исследования указанных явлений.

Вторая глава диссертации посвящена исследованиям эффективного скольжения на анизотропных супергидрофобных поверхностях.

В **третьей главе** диссертации изучается влияние эффективного скольжения на силу гидродинамического сопротивления, которую испытывают диск/сфера при сближении с супергидрофобной плоскостью.

В **четвертой главе** диссертации рассматривается электроосмотическое течение вблизи анизотропной супергидрофобной поверхности.

Глава 1

Обзор литературы

Микроструктурированные материалы находят широкое применение в современной науке и технике. В то время как основное внимание уделяется исследованию и моделированию объемных свойств, изучение явлений на границах раздела фаз также представляет собой актуальную задачу [23].

При контакте жидкости (главным образом, воды и водных растворов) и твердой фазы существенное значение имеют рельеф и распределение гидрофобных и гидрофильных участков на твердой поверхности [24–27]. Только немногие твердые тела являются молекулярно гладкими и однородными. Большинство из них обладают шероховатостью (часто на микро- и нано-масштабах), обусловленной их молекулярной структурой, технологией изготовления, различными покрытиями, и, как правило, характеризуются неоднородными физико-химическими свойствами. Поверхности, изготовленные из гидрофильного материала, как правило, находятся в состоянии Венцеля, когда жидкость вытеснила газ из углублений текстуры (Рис. 1.1(а)). Если же поверхность гидрофобная, то в углублениях рельефа ниже уровня жидкости сформируются газовые карманы при условии, что затраты энергии, связанные с образованием соответствующих границ жидкость-газ, меньше энергетического выигрыша, связанного с уменьшением площади контакта жидкость-твердое тело [5, 26]. Такую конфигурацию системы называют состоянием Касси (Рис. 1.1(б)). Поверхности, способные сохранять это состояние длительное время, проявляют супергидрофобные (СГФ) свойства [5, 28], выражающиеся в большой величине ($> 150^\circ$) и низком гистерезисе краевого угла [26].

В настоящее время супергидрофобность находит применение в макро-

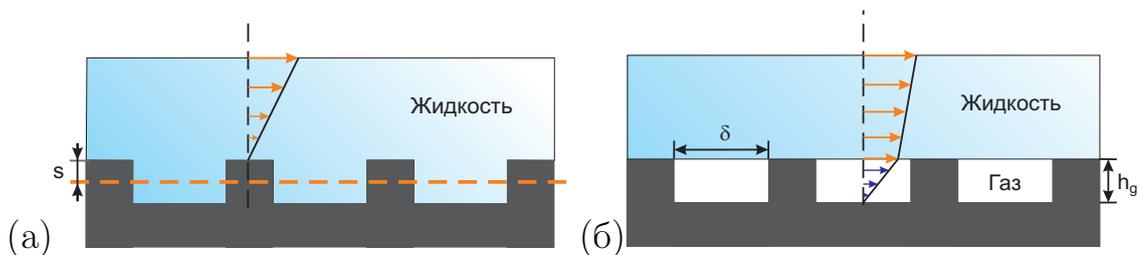


Рис. 1.1. Схематическое представление супергидрофобной поверхности в состоянии Венцеля (а) и Касси (б)

скопических приложениях, где необходимо использование самоочищающихся [4] и водоотталкивающих [29, 30] поверхностей. Помимо смачивания, уникальные свойства, обусловленные микро-/нано-текстурой этих поверхностей, могут оказать существенное влияние на явления переноса вблизи твердой поверхности [7, 31]. Так, супергидрофобные материалы в состоянии Касси являются примером физических систем, в которых рельеф поверхности приводит к снижению диссипативных сил при относительном движении жидкости и твердой фазы, поскольку в этом случае значительная часть поверхности жидкой фазы находится в контакте с газовыми пузырьками, стабилизированными твердыми стенками.

Современные методы изготовления и микро-/нано-структурирования материалов позволяют в широких пределах управлять рельефом (текстурой) искусственных полимерных поверхностей [32], а также комбинировать химическую неоднородность и шероховатость [33]. Применение таких микро-текстурированных поверхностей позволит усовершенствовать MEMS-устройства (“лаборатории-на-чипе”) [8, 9], поскольку эффективное скольжение жидких сред в СГФ каналах [17, 34, 35] способно существенно уменьшить вязкое сопротивление по сравнению с гладкими гидрофобными каналами [36–38]. Также ожидается, что поверхности с анизотропным скольжением и гетерогенным электрическим зарядом могут повлиять на электрокинетические яв-

ления [20, 39, 40] и усилить перемешивание [17, 41] жидкости в микроканалах. Таким образом, для целого ряда практических целей необходимо изучить влияние рельефа и неоднородности поверхности на динамику контактирующей с ней жидкой фазы при внешних воздействиях различной природы (механической и электрической).

1.1. Теоретические представления об эффектах вблизи супергидрофобных поверхностей

В рамках континуального подхода уравнения динамики вязкой несжимаемой Ньютонической жидкости состоят из уравнения Навье-Стокса и условия несжимаемости:

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} \right] = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f}, \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1.2)$$

где \mathbf{u} и η – скорость и вязкость жидкости, p – давление, \mathbf{f} – объёмная плотность внешних сил, действующих на жидкость. Характерные масштабы величин в рассматриваемых системах (микроканалы, заполненные водой или водными растворами электролитов), таковы, что число Рейнольдса $Re \ll 1$, то есть в большинстве стационарных практических задач для уравнения (1.1) справедливо приближение Стокса:

$$-\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} = 0. \quad (1.3)$$

Для математического описания транспортных явлений в физических системах, состоящих из жидкой, твердой и газовой фаз, необходимо выявить физические механизмы скольжения на гладких гидрофобных и гетерогенных (супергидрофобных) поверхностях и сформулировать соответствующие математические граничные условия.

Классификация граничных условий скольжения. К явлению скольжения относят любую ситуацию, в которой значение касательной компоненты скорости на границе раздела фаз не равно нулю. Простейшая модель этого явления предполагает, что тангенциальная сила, действующая на единицу площади поверхности твердого тела, пропорциональна скорости скольжения. В случае Ньютонской жидкости эти соображения формулируются в виде так называемого (скалярного) граничного условия Навье

$$u_s = b \frac{\partial u}{\partial z}, \quad (1.4)$$

где u_s - тангенциальная скорость на стенке (скорость скольжения), $\partial u / \partial z$ - локальная скорость сдвига, и b - длина скольжения. Здесь, b характеризует расстояние, на котором профиль скорости экстраполируется к нулевому значению. Стандартные граничные условия прилипания соответствуют $b = 0$, а граничное условие при отсутствии трения соответствует $b \rightarrow \infty$ [42]. В наиболее распространенном случае b является конечной положительной величиной (частичное скольжение). Поскольку динамика жидкости на границе с твердой поверхностью может быть рассмотрена на различных масштабах, выделяют три различных типа скольжения на межфазной границе.

Во-первых, это *молекулярное* (или *внутреннее*) скольжение, которое предполагает движение молекул граничного слоя жидкости относительно твердой поверхности (Рис. 1.2(а)). В данной работе этот случай не рассматривается, поскольку молекулярное скольжение не может привести к большим значениям b [6, 43, 44]. Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики предсказало значение b ниже 10 нм для реальных значений углов смачивания [45, 46]. Таким образом, рассмотрение чисто молекулярного скольжения в приложениях большего масштаба не представляет практического интереса.

Во-вторых, величина скольжения, *наблюдаемого* в экспериментах на мак-

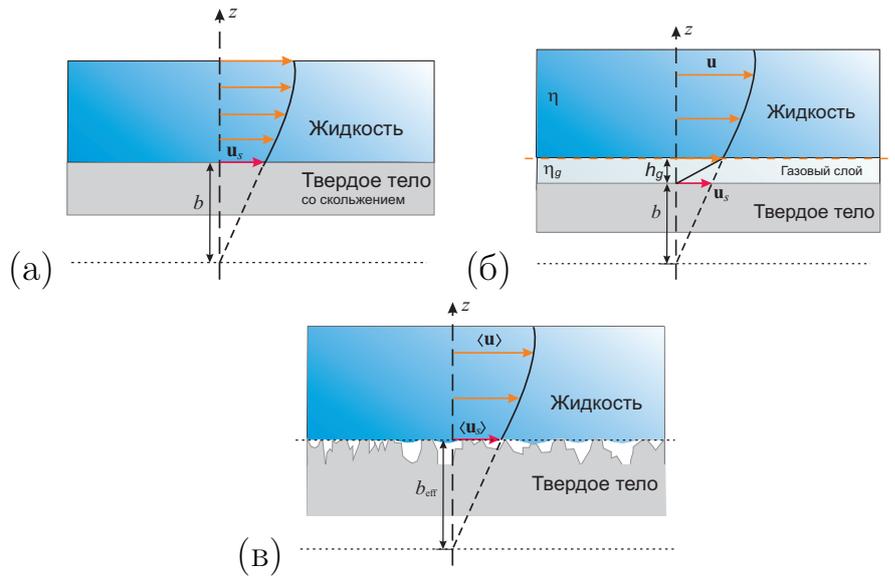


Рис. 1.2. Схема определений внутреннего (а), наблюдаемого (б), и эффективного (в) скольжения.

роскопических масштабах, может значительно отличаться от величины молекулярного скольжения. В работе [42] было предложено описывать область межфазной границы как смазочную “газовую пленку” толщиной h_g и вязкостью η_g , отличающуюся от объемного значения η . Простые вычисления дают *наблюдаемое* скольжение (Рис. 1.2(б)):

$$b = h_g \left(\frac{\eta}{\eta_g} - 1 \right) \simeq h_g \frac{\eta}{\eta_g} \quad (1.5)$$

Это выражение представляет собой так называемую “модель газовой подушки” гидрофобного скольжения [42], которая получила микроскопическое обоснование в рамках теории фазового перехода предсмачивания [47]. При всей внешней простоте, эта модель скольжения отражает факт формирования разреженного (газового) слоя вблизи гидрофобной стенки [48] и позволяет лучше понять влияние структуры поверхности раздела на межфазные транспортные явления.

В случае скольжения на неоднородной поверхности часто оказывается удобным отказаться от локального описания системы и рассматривать эф-

фективные (то есть усредненные по характерному масштабу неоднородности) величины [8, 15, 16, 35]. Использование *эффективной длины скольжения* b_{eff} позволяет заменить в расчетах реальную неоднородную поверхность (в частности, супергидрофобную текстуру, рис. 1.2(в)) однородной гладкой плоскостью, демонстрирующую такие же наблюдаемые свойства, что и реальная поверхность. Такой подход позволяет находить решения задач и проводить анализ сложных систем, не требуя каждый раз выполнения трудоемких расчетов локального поля скорости жидкости. При этом эффективное граничное условие скольжения имеет следующий вид:

$$\langle u_s \rangle = b_{\text{eff}} \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_s \right\rangle, \quad (1.6)$$

где индекс “ s ” обозначает величины на поверхности, $\langle \dots \rangle$ обозначает среднее по поверхности значение, а $\partial/\partial n$ – производная по нормали к поверхности. Корректность концепции эффективной длины скольжения подтверждается аргументами статистической теории диффузии [15], теорией неоднородных пористых материалов [35], а также её успешным применением к случаю течения Стокса для широкого класса поверхностей [16].

Скольжение жидкости на гидрофильных и гидрофобных поверхностях. С точки зрения теории [6, 23] и компьютерного моделирования [46, 49], скольжение не должно появляться на гидрофильной поверхности, разве что при очень высокой скорости сдвига [50]. Тем не менее, на гидрофобной поверхности ожидается скольжение с длиной порядка сотни нанометров и меньше [6, 42, 47, 51]. Недавние эксперименты, которые проводились с использованием новейших методов, позволили сделать вывод, что вода скользит только по гидрофобной поверхности и не скользит по гладким гидрофильным поверхностям [36, 52–56].

Наблюдаемая длина гидрофобного скольжения меняется в диапазоне 20-100 нм, что превышает предсказания моделей молекулярного

скольжения [45, 57]. Это указывает на кажущееся скольжение по типу “модели газовой подушки”, уравнение (1.5). Вода скользит по газовому слою, благодаря большому отношению динамических вязкостей воды и газа (примерно равное 50). Экспериментально полученные значения b позволяют предположить, что толщина такого “слоя” не больше 2 нм. Вариантом такого сценария является поверхность, покрытая нанопузырьками [58–61]. Другим важным выводом является невозможность использования такого наноскольжения на масштабах порядка микрона и больше, т.е. в приложениях, связанных с микрофлюидикой. Поэтому при описании течений вблизи супергидрофобных поверхностей скольжением по гидрофобным твердым участкам часто пренебрегают.

Изотропные поверхности. Известно, что многие природные и синтетические текстуры изотропны, то есть в них отсутствует выделенное направление (их свойства одинаковы во всех направлениях). С гидродинамической точки зрения, эта ситуация представляется более сложной. Теоретические рассуждения для случая тонкого канала опираются на упомянутую выше теорию переноса в гетерогенных средах [14], а также полученные ранее ограничения на возможные значения эффективной длины скольжения для произвольных изотропных текстур [35, 62]. Единственно существующие аргументы для широкого канала основаны на скейлинге и численных расчетах [34, 63], но они, тем не менее, сыграли роль в выборе направления данного исследования.

Было показано, что в асимптотическом случае тонкого канала (по сравнению с характерным масштабом неоднородности поверхности L) течение жидкости можно описать с помощью закона Дарси [35], который связывает среднюю скорость “фильтрации” жидкости через канал $\langle U \rangle$ со средним (приложенным) градиентом давления через эффективную проницаемость ка-

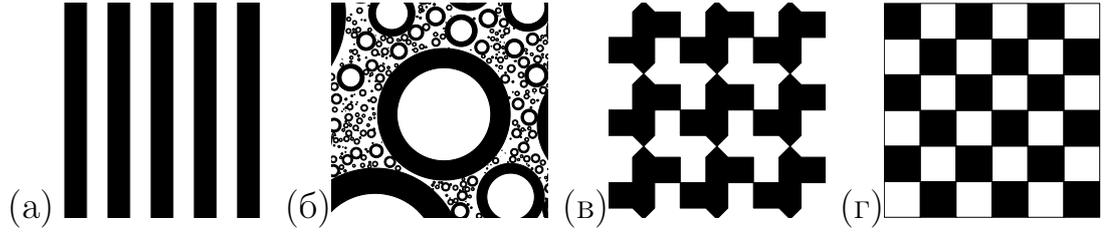


Рис. 1.3. Особые текстуры, рассматриваемые в теории: (а) полосы, достигающие границ Винера в пределе Хеле-Шоу; (б) фрактальный узор Хашина-Штрикмана; (в) текстура Шульгассера и (г) шахматная текстура. [35]

нала:

$$\langle U \rangle = -\frac{1}{\eta} \mathbf{k}_{\text{eff}} \cdot \langle \nabla p \rangle, \quad (1.7)$$

Собственные значения тензора проницаемости $k_{\parallel, \perp}$, в свою очередь, выражаются через эффективные длины скольжения в главных направлениях, а тензоры \mathbf{k}_{eff} и \mathbf{b}_{eff} являются соосными. Такой подход позволяет использовать теорию переноса в гетерогенных средах [14], и в итоге получить точные результаты для эффективной проницаемости на масштабах длин, которые намного больше L .

Если известны доля поверхности двухфазной изотропной текстуры, занятая скользкими участками ϕ_2 (соответственно, $\phi_1 = 1 - \phi_2$ – доля нескольких участков), то известные в теории пределы Хашина-Штрикмана дают максимально и минимально возможные значения эффективной гидродинамической проницаемости тонкого (по сравнению с масштабом текстуры) канала. Отсюда могут быть найдены соответствующие верхние и нижние HS-границы для эффективной длины скольжения [14, 35]. Эти пределы можно получить, используя особый фрактальный узор, показанный на рисунке 1.3(б). Для одного из пределов Хашина-Штрикмана вся плоскость заполнена дисками всевозможного размера, каждый из которых содержит круглую центральную зону одной фазы (например, скользкой) и толстое кольцо другого компонента (например, нескользкой) с пропорциями, заданными

параметрами ϕ_1 и ϕ_2 . Примечательно, что замена фаз дает противоположный предел Хашина-Штрикмана. Фрактальная геометрия не является необходимой, поскольку периодические сотовые структуры также могут достичь этих границ. Аналитические результаты для ячейки Хеле-Шоу с однородной нескользкой верхней плоскостью и текстурой Хашина-Штрикмана на нижней плоскости, следуют из общего решения [35, 62]. Максимум Хашина-Штрикмана можно представить в виде [17]:

$$b_{\text{eff}} = \frac{bH\phi_2(2H + 5b)}{H(2H + 5b) + b\phi_1(5H + b)}, \quad (1.8)$$

а минимум записывается как

$$b_{\text{eff}} = \frac{2bH\phi_2}{2H + 5b\phi_1}, \quad (1.9)$$

где H – толщина канала. При $b/H \ll 1$ оба выражения дают $b\phi_2$, а при $b/H \gg 1$ для верхней и нижней границы

$$b_{\text{eff}} = \frac{5H\phi_2}{8\phi_1}, \quad b_{\text{eff}} = \frac{2H\phi_2}{5\phi_1} \quad (1.10)$$

соответственно.

При анализе некоторых конкретных текстур (узоров) (рис. 1.3 (в,г)) в пределе тонкого (по сравнению с масштабом текстур) канала можно использовать так называемую теорему о замене фаз [14], согласно которой эффективная проницаемость $\mathbf{k}_{\text{eff}}(b_1, b_2)$ композитной среды при повороте на $\pi/2$, связана с эффективной проницаемостью этой же среды, полученной путем замены фазы 1 на фазу 2 (и наоборот), следующим образом:

$$[\hat{\mathbf{R}}_{\pi/2} \cdot \mathbf{k}_{\text{eff}}(b_1, b_2) \cdot \hat{\mathbf{R}}_{\pi/2}^T] \cdot \mathbf{k}_{\text{eff}}(b_2, b_1) = k_1 k_2 \mathbf{I} \quad (1.11)$$

где b_1, b_2 и k_1, k_2 – локальные длины скольжения и проницаемости для каждой фазы, $\hat{\mathbf{R}}_{\pi/2}$ – матрица поворота на $\pi/2$, а $\hat{\mathbf{R}}_{\pi/2}^T$ – её транспозиция.

В частном случае среды, *инвариантной* относительно операции поворота на 90 градусов с последующей заменой фаз, получается следующий классический результат:

$$k_{\text{eff}} = \sqrt{k_1 k_2}. \quad (1.12)$$

Очевидно, для такой среды $\phi_1 = \phi_2 = 0.5$, так что

$$b_{\text{eff}} = \frac{3H}{4 - \sqrt{1 + \frac{3b}{H + b}}} - H, \quad (1.13)$$

Для $b/H \ll 1$ мы снова получаем $b\phi_2 = b/2$, что указывает на то, что в этом пределе все текстуры показывают до некоторой степени универсальное поведение. Таким образом, можно предположить, что эффективное скольжение контролируется наименьшим масштабом длины задачи [6, 18]. Если же $b/H \gg 1$, то:

$$b_{\text{eff}} = \frac{H}{2}, \quad (1.14)$$

вновь предполагая некоторую универсальность, так как b_{eff}/H пропорционально ϕ_2/ϕ_1 , подобно выражениям (1.10).

В пределе широкого канала, когда характерный масштаб (период) текстуры L мал по сравнению с шириной канала, $L \ll H$, точное решение для изотропных текстур до сих пор не найдено. Ранее было предложено [6, 34] несколько простых скейлинговых выражений; в частности, для геометрии регулярных колонн:

$$b_{\text{eff}} \propto L/(\pi\sqrt{\phi_1}). \quad (1.15)$$

Этот простой результат требует аналитического обоснования, которое до настоящего момента еще не сделано.

Анизотропные поверхности. Существенный интерес представляют процессы массопереноса вблизи гетерогенных поверхностей с анизотропной геометрией узора, таких как массивы параллельных бороздок или полос

(Рис.1.3(а)). Для таких текстур эффективное скольжение зависит от направления течения, и представляется тензорной величиной \mathbf{b}_{eff} [15].

Гидродинамическое скольжение в данном случае разное вдоль и поперек полос. Такие текстуры применяются в случае, когда требуется направить поток жидкости определенным образом. В природе существуют примеры таких структур – это крылья некоторых насекомых [64]. В ряде работ [65–67] показано, что направление течения по таким поверхностям не совпадает с направлением силы, вызывающей движение жидкости. Такие явления обусловили появление тензорной версии граничного условия (1.4), которая предложена в работах [8, 15]:

$$\langle u_i |_A \rangle = \sum_{j,k} b_{ij}^{\text{eff}} n_k \left\langle \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \Big|_A \right\rangle, \quad (1.16)$$

где $\langle \mathbf{u} |_A \rangle$ – скорость скольжения, усредненная по поверхностной текстуре, и \mathbf{n} – единичный вектор, нормальный к поверхности A . Тензор эффективной длины скольжения второго ранга $\mathbf{b}_{\text{eff}} \equiv \{b_{ij}^{\text{eff}}\}$ характеризует анизотропию поверхности и записывается в виде симметричной положительно определенной матрицы 2×2 , которая может быть диагонализирована операцией поворота:

$$\mathbf{b}_{\text{eff}} = \hat{\mathbf{R}}_{\Theta} \begin{pmatrix} b_{\text{eff}}^{\parallel} & 0 \\ 0 & b_{\text{eff}}^{\perp} \end{pmatrix} \hat{\mathbf{R}}_{-\Theta}, \quad \hat{\mathbf{R}}_{\Theta} = \begin{pmatrix} \cos \Theta & \sin \Theta \\ -\sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix}. \quad (1.17)$$

В работе [15] доказано, что для всех анизотропных поверхностей собственные значения $b_{\text{eff}}^{\parallel}$ и b_{eff}^{\perp} тензора длины скольжения соответствуют самому быстрому (наибольшее скольжение) и самому медленному (наименьшее скольжение) направлениям, которые всегда взаимно ортогональны (см. рис. 1.4).

Шероховатость и супергидрофобные поверхности. Естественно ожидать проявления высокого эффективного скольжения жидкости на СГФ поверхностях в состоянии Касси. Действительно, приняв в расчет, что изменение высоты текстуры h_g , лежит в стандартном интервале 0.1-10 мкм, и в

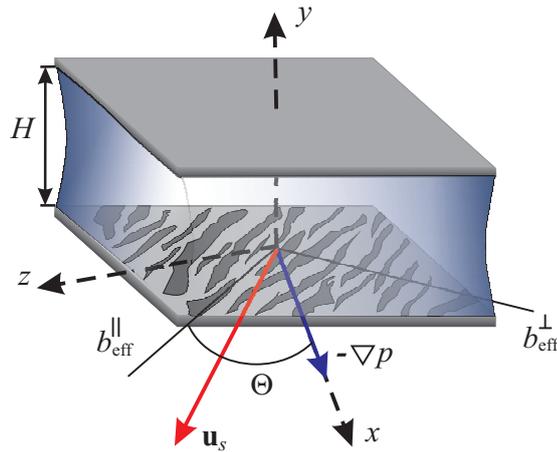


Рис. 1.4. Схема плоско-параллельного канала толщиной H с анизотропной супергидрофобной текстурой на нижней плоскости. Градиент давления приложен под произвольным углом Θ к главным направлениям тензора \mathbf{b}_{eff} .

соответствии с уравнением (1.5), локальная длина скольжения $b = 5 - 500$ мкм на газовых участках. Композитная природа текстуры предполагает наличие областей очень низкого скольжения (или прилипания) в непосредственном контакте с жидкостью, и в этом случае эффективная длина скольжения всей поверхности, b_{eff} , оказывается меньше локальной длины скольжения b . Тем не менее, рациональный дизайн СГФ текстуры позволяет достичь более высоких значений b_{eff} . Далее в диссертационной работе эти доводы получают количественное обоснование.

Супергидрофобные поверхности, состоящие из периодического массива бороздок (рис. 1.3(a)), удерживающих слой газовой фазы, представляют особый интерес, поскольку они являются удобной модельной системой для исследования эффекта анизотропии скольжения. Задача рассматривалась теоретически в ряде работ [18, 35, 68–70]. Было показано, что в случае очень тонких каналов ($H \ll L$, где H – толщина канала, а L – период текстуры) на данной текстуре реализуется одновременно наименьшее и наибольшее скольжение среди всех возможных двухфазных текстур [35]. Соответствующие

максимальное и минимальное значения эффективной проницаемости k_{eff} называют границами Винера [14] и достигаются, если градиент давления приложен вдоль и поперек полос соответственно:

$$k_{\text{eff}}^{\parallel} = k_1\phi_1 + k_2\phi_2, \quad (1.18)$$

$$k_{\text{eff}}^{\perp} = (\phi_1 k_1^{-1} + \phi_2 k_2^{-1})^{-1}, \quad (1.19)$$

откуда могут быть найдены и эффективные длины скольжения.

Количественное описание скольжения жидкости вдоль текстуры полос в широком канале ($H \gg L$) является более сложной задачей. В работах [68, 69] течение под действием давления проанализировано для случая *идеального* скольжения ($b \rightarrow \infty$) на газовых участках, в результате получены следующие выражения:

$$b_{\text{eff}}^{\perp} \simeq \frac{L}{2\pi} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right], \quad b_{\text{eff}}^{\parallel} \simeq 2b_{\text{eff}}^{\perp}, \quad (1.20)$$

где ϕ_2 обозначает долю поверхности жидкости в контакте с газом, а L – период текстуры. Величины (1.20) являются собственными значениями тензора эффективной длины скольжения. Данный результат получен в предположении плоской границы раздела жидкость-газ, кривизна которой, в действительности, определяется из баланса гидродинамического, гидростатического и капиллярного давлений. Влияние мениска на эффективное скольжение исследовано теоретически в работе [70]. Показано, что с одной стороны, эффективные транспортные свойства усиливаются за счет увеличения площади поперечного сечения канала, с другой стороны, изменяется поле скоростей, что приводит к снижению эффективного скольжения. Сравнение теоретических результатов [70] с экспериментальными данными из работы [71] показало, что в достаточно широком канале поправка поправка, связанная с мениском, мала (порядка 0.01), т.е. использование модели плоской границы раздела вполне оправдано.

Вопрос влияния неидеальности скольжения на газовых участках

($0 < b < \infty$) на величины $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}$ до настоящего момента не был решен до конца. Решению этой проблемы посвящена **Глава 2** настоящей диссертации.

Результатом применения супергидрофобного скольжения могло бы стать значительное снижение вязкого сопротивления при движении жидкостей по тонким микроканалам [15]. В диссертации будут использованы возможности метода эффективного скольжения для расчета эффективного гидродинамического и электро-осмотического скольжения вблизи анизотропных СГФ текстур в состоянии Касси. Кроме того, будет показано, что анизотропные супергидрофобные поверхности можно успешно использовать для пассивного хаотического перемешивания [12] и уменьшения гидродинамического сопротивления.

Все вышесказанное относится, в большей степени, к вязким ламинарным течениям, для которых число Рейнольдса $Re \ll 1$, вследствие микронных и нанометровых характерных масштабов течения и сравнительно невысоких скоростей жидкости (порядка мм/сек) в микро-каналах. Наряду с этим, существует ряд работ, в частности [72, 73], рассматривающих течения при произвольных Re , в том числе в турбулентном режиме. Эти вопросы выходят за рамки данной диссертации.

Электрокинетические транспортные явления на межфазных границах. Электроосмосом (ЭО) называют движение раствора электролита вблизи электрически заряженной поверхности под действием приложенной вдоль этой поверхности электрической разности потенциалов. Подобные течения, связанные с существованием поверхностей раздела фаз, в настоящее время активно используются в микрофлюидике.

До недавнего времени, практически во всех исследованиях, посвященных изучению электроосмотического потока, допускалось существование равномерного поверхностного заряда и гидродинамических граничных условий

прилипания на поверхности. В такой ситуации скалярная электроосмотическая подвижность M_1 , определяющая соотношение между скоростью электролита U_1 (за пределами двойного электрического слоя) и тангенциальным электрическим полем E_t , определяется классической формулой Смолуховского [74] (здесь и далее используется система СИ):

$$M_1 = -\frac{U_1}{E_t} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}, \quad (1.21)$$

где η – вязкость раствора электролита, ε – диэлектрическая проницаемость, ζ – значение электрического потенциала на таком расстоянии от поверхности, где скорость течения жидкости обращается в нуль (так называемый дзета-потенциал). В случае $\zeta \ll k_B T/e$ справедливо выражение $\zeta = q^{(1)}/(\varepsilon\kappa)$, где $q^{(1)}$ – плотность заряда твердой поверхности, κ – обратный радиус Дебая:

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \left(\frac{e^2 \sum_i n_i^{(0)} Z_i^2}{\varepsilon k_B T} \right)^{-1/2} \quad (1.22)$$

где e – элементарный заряд, $n_i^{(0)}$ и Z_i – объемная концентрация (вдали от стенки) и зарядовое число ионов i -го типа, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

Как отмечается в [75], явления переноса, возникающие на межфазных границах, могут быть усилены за счет скольжения. Причина этого усиления заключается в том, что двойной электрический слой (ДЭС), размер которого характеризуется длиной Дебая $\lambda_D = \kappa^{-1}$, определяет дополнительный масштаб длины, по величине сопоставимый с длиной скольжения b . Есть несколько экспериментальных доказательств того, что заряд может существовать на твердых гидрофобных поверхностях, погруженных в воду, без ущерба для эффекта гидрофобного скольжения [55, 76]. Природа этого заряда обсуждается также в [77]. Когда плотность заряда на поверхности со

скольжением равна $q^{(2)}$, простой анализ показывает, что электроосмотическую подвижность можно определить так, как это описано в работах [10, 11]:

$$M_2 = -\frac{U_2}{E_t} = \frac{q^{(2)}}{\eta\kappa}(1 + b\kappa). \quad (1.23)$$

Поскольку b на гладких гидрофобных поверхностях может достигать десятков нанометров [36, 38, 52, 78], то в случае $\lambda_D = 1$ нм можно ожидать увеличения скорости электролита на порядок величины. Электроосмотическое течение на супергидрофобных поверхностях, таким образом, представляет значительный интерес, поскольку длина скольжения в данном случае может достигать десятков микрон [79–81]. В соответствии с уравнением (1.23) можно предположить, что на супергидрофобных поверхностях достигается значительное усиление любого межфазного транспортно-явления [10, 75], в том числе электроосмоса, капиллярного осмоса, термокапиллярного эффекта. Принципы управления такими потоками не очевидны, так как локальные физические свойства СГФ поверхностей неоднородны и зачастую анизотропны. В ранних работах [65, 82] было показано, что подобная модификация поверхностей может приводить не только к изменению величины скорости, но и к анизотропии электроосмотической подвижности и генерации поперечных электрокинетических течений. Кроме того, неоднородность электрического заряда на межфазной границе может приводить к формированию конвективных гидродинамических структур [13, 82], которые могут найти применение в микронасосах, миксерах [12, 83] и других микроэлектромеханических системах. Несмотря на теоретическую и прикладную значимость, до недавнего времени влиянию супергидрофобности на электрокинетические свойства поверхностей уделялось мало внимания.

Поскольку СГФ поверхности по своей природе неоднородны, в ряде работ для характеристики ЭО течения использована концепция эффективного скольжения. Недавние исследования [39, 40] показали, что для случая ши-

рокого канала ($H \gg L$), тонкого ДЭС ($\lambda_D \ll L$) и идеального скольжения ($b \rightarrow \infty$) выражение для скорости электроосмоса вблизи анизотропной супергидрофобной поверхности может быть представлено в виде

$$U_{eo} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_t, \quad (1.24)$$

$$\mathbf{M} = \frac{q^{(1)}}{\eta\kappa} \cdot \left(\mathbf{I} + \frac{q^{(2)}}{q^{(1)}} \mathbf{b}_{\text{eff}} \kappa \right), \quad (1.25)$$

где \mathbf{M} – тензор электроосмотической подвижности, \mathbf{b}_{eff} – тензор эффективной длины скольжения, \mathbf{I} – единичный тензор, $q^{(1)}$ и $q^{(2)}$ – плотность поверхностного электрического заряда соответственно на нескользких и скользящих участках, η – динамическая вязкость жидкости. Отсюда следует, что на *незаряженных* газовых участках усиление течения не происходит. Этот результат был впоследствии подтвержден с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики [84]. Один из основных выводов заключается в том, что заряженная газовая поверхность раздела необходима для того, чтобы усилить электроосмотическое течение.

Для случая широкого ДЭС ($\kappa L \ll 1$), полученные результаты качественно отличаются от (1.24), а электроосмотическое течение определяется усредненной по текстуре плотностью заряда и тензором эффективной длины скольжения [40], тем не менее, электроосмотическое течение усиливается незначительно, несмотря на высокое эффективное скольжение.

Свойства СГФ текстур в сочетании с электроосмосом приводят к важным с практической точки зрения эффектам, таким как поверхностно-индуцированная анизотропия течения [12]. Вопреки интуитивным ожиданиям, что газовые пузырьки, захваченные СГФ текстурой, должны ускорить ЭО течения за счет скольжения, в ряде случаев эффект может быть значительно меньше ожидаемого [39].

Недавние исследования показали, что существует несколько причин подавления ЭО течения на неоднородных (в том числе супергидрофобных) по-

верхностях. В работе [85] исследовано ЭО течение вдоль неоднородной заряженной поверхности с чередующимися участками идеального и нулевого скольжения при больших величинах дзета-потенциала ($\zeta \gg k_B T/e$) поверхности. Было показано, что неоднородность поверхностной электропроводности (в пределах диффузной части ДЭС) может приводить к концентрационной поляризации в объеме электролита, уменьшению тангенциальной компоненты электрического поля E_t , и как следствие, снижению скорости электроосмотического скольжения. Похожий физический механизм приводит к замедлению ЭО течения вблизи поверхности с синусоидальным рельефом, заполненным жидкостью, даже при условии однородности дзета-потенциала [86].

1.2. Методы экспериментальных исследований гидрофобного и электрокинетического скольжения жидкости

В настоящее время существуют два широких класса экспериментальных подходов: косвенные и прямые (локальные) методы. Исследование эффективного скольжения можно проводить с помощью приборов для измерения поверхностных сил SFA [38, 87, 88] или атомно-силового микроскопа (AFM) [78]. Данный подход, будучи очень точным на нанометровом масштабе, не позволяет визуализировать профиль течения, и поэтому эти измерения называются *косвенными*.

Прямые подходы к определению локальной скорости жидкости, или велосиметрия, используют различные оптические средства для слежения за частицами-маркерами. Эти методы включают велосиметрию изображений микрочастиц (μ -PIV) [89, 90], велосиметрию полного внутреннего отраже-

ния (TIRV) [91], TIR-FRAP (полное внутреннее отражение – восстановление флуоресценции после фотообесцвечивания) [92], велосиметрию изображений микрочастиц при освещении быстро затухающими волнами [93] (EW μ -PIV) и велосиметрию изображений многослойных наночастиц (nPIV) [94].

Недавно были проведены высокоточные измерения скорости скольжения на наномасштабе с помощью нового оптического метода на основе DF-FCS (двухфокусной конфокальной флуоресцентной кросс-корреляции) [36, 95]. Суть метода состоит в следующем. Флуоресцентные частицы-индикаторы продвигаются по каналу и последовательно пересекают два фокуса, в результате чего получают две разрешенные во времени интенсивности флуоресценции $I_1(t)$ и $I_2(t)$, которые регистрируются независимо. Временную функцию кросс-корреляции можно вычислить, и обычно она имеет локальный максимум. Положение этого максимума τ_M является характеристикой локальной скорости частиц-индикаторов. Другим наглядным примером высокой разрешающей способности FCS метода является его применение для определения среднего коэффициента поперечной диффузии, используемого для измерения скольжения. В сочетании с TIRF [96] метод FCS существенно повышает точность прямого подхода.

1.3. Мезоскопическое компьютерное моделирование эффектов скольжения на супергидрофобных поверхностях

Компьютерное моделирование конденсированных сред при изучении явлений массопереноса в многофазных физических системах предполагает рассмотрение динамики модели на сравнительно больших (порядка микросекунд и больше) временах. Для метода *классической молекулярной динамики*

изучение модели на таких временных масштабах требует высоких вычислительных мощностей и сравнительно большого времени расчетов. Этот факт приводит к необходимости использования мезоскопических (огрубленных) методов. Кроме того, для моделирования межфазных явлений и скольжения вблизи супергидрофобных текстур необходимо использовать методики, позволяющие с высокой точностью и в широких пределах варьировать гидродинамические граничные условия скольжения.

Метод диссипативной динамики частиц (Dissipative Particle Dynamics, DPD) в известной степени преодолевает масштабные ограничения метода молекулярной динамики [97–100]. В рамках этого подхода “частицы” представляют собой молекулы или целые области жидкости, а не отдельные атомы, а внутримолекулярные процессы подробно не рассматриваются; помимо консервативных сил, действующих на “частицы” и реализующих их парное взаимодействие, учитываются также диссипативные и случайные силы. Метод диссипативной динамики частиц также позволяет создать компьютерную модель с “настраиваемой” длиной скольжения в граничных условиях с помощью задания потенциала взаимодействия между частицами жидкости и стенкой. В силу особенностей метода, интерпретация результатов моделирования супергидрофобного скольжения осложняется необходимостью определения гидродинамических границ жидкой фазы, которые не совпадают с физическими межфазными границами [101].

Указанным выше требованиям удовлетворяет *метод решеточного уравнения Больцмана* (Lattice Boltzmann, LB) [102, 103], важное преимущество которого перед DPD заключается в вычислительной простоте, а также в возможности достаточно точно управлять граничными условиями (в частности, длиной скольжения). В соответствии с этим, для компьютерного моделирования физических систем, исследуемых в диссертационной работе, был сделан выбор в пользу метода LB.

Метод решеточного уравнения Больцмана основан на дискретизации в фазовом пространстве и решении кинетического уравнения Больцмана, которое описывает эволюцию одночастичной функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \Omega[f], \quad (1.26)$$

где \mathbf{r} – радиус вектор, \mathbf{v} – скорость частицы, t – время, \mathbf{F} – сила, действующая на частицу массой m . Наблюдаемые (или “измеряемые” в компьютерном эксперименте) величины – плотность ρ и скорость макроскопического течения жидкости \mathbf{u} – являются моментами функции распределения:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}, \quad (1.27)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}, t)} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v} d\mathbf{v}. \quad (1.28)$$

Производные в левой части уравнения (1.26) характеризуют движение частиц в фазовом пространстве, а интеграл столкновений $\Omega[f]$ в правой части учитывает столкновения частиц между собой. Столкновения частиц жидкости, как правило, учитываются с помощью приближения Батнагара – Гросса – Крука [104], в рамках которого интеграл столкновений описывает релаксацию функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ к ее равновесному значению с характерным временем τ :

$$\Omega[f] = -\tau^{-1}(f - f_{\text{eq}}), \quad (1.29)$$

где $f_{\text{eq}}(\mathbf{u}, \rho)$ соответствует равновесному распределению Максвелла-Больцмана. Время релаксации τ является параметром модели, определяющим кинематическую вязкость жидкой фазы.

Как показано в [105], дискретный вариант кинетического уравнения Больцмана может быть строго выведен из уравнения (1.26). Моделирование проводится на трехмерной решетке узлов, в которых вычисляются значения дискретной функции распределения $f_i(\mathbf{r}, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{c}_i, t)$. Каждый узел соединяется со своими соседями с помощью набора решеточных векторов скорости

c_i , количество которых определяется координационным числом – параметром модели. Процедура моделирования состоит из двух этапов [102, 106], поочередно сменяющих друг друга. На первом этапе (“шаг течения”) частицы в каждом узле решетки перераспределяются в соответствии с векторами скорости. Далее происходит релаксация решеточной функции распределения к равновесным значениям – этот шаг эквивалентен действию оператора столкновений $\Omega[f]$ (“шаг столкновений”).

Для моделирования взаимодействия твердой и жидкой фаз в модель вводятся определенные граничные условия. Эффект скольжения жидкости вблизи гидрофобной твердой стенки может быть описан с помощью специальной отталкивающей силы [51, 107], подобранной таким образом, чтобы модель согласовывалась количественно с экспериментально наблюдаемыми макроскопическими свойствами материала. Альтернативой является учет скольжения с помощью специального условия для функции распределения в граничных узлах решетки [106, 108] с учётом непроницаемости твердой границы и закона сохранения импульса. Частичное скольжение реализуется посредством линейной комбинации условия нулевого скольжения и условия отсутствия трения на границе жидкой фазы. При этом наблюдаемая локальная длина скольжения не зависит от величины сдвиговых напряжений и плотности жидкости, а определяется единственным параметром (коэффициентом), входящим в граничное условие [108].

Метод решеточного уравнения Больцмана был неоднократно успешно применен для моделирования гидродинамических и электрических явлений вблизи межфазных границ [49, 109, 110], что позволяет считать его достаточно надежным и эффективным инструментом исследования физических процессов в текучих конденсированных средах.

1.4. Выводы по первой главе

1. Ряд уникальных свойств супергидрофобных поверхностей (таких как водоотталкивание и высокая подвижность жидкостей) вызывает необходимость их дальнейшего исследования. Ожидается, что эффективное скольжение на таких текстурах позволит снижать гидродинамическое сопротивление течению жидкостей в микроканалах, а также усилить межфазные транспортные явления, в частности, электроосмос.

2. Влияние неидеальности скольжения на газовых участках на значения эффективной длины скольжения и электроосмотической подвижности жидкости вблизи супергидрофобных текстур требует углубленного теоретического исследования.

3. Использование континуальных моделей конденсированных сред в комбинации с концепцией эффективных граничных условий скольжения и теорией явлений переноса в гетерогенных средах представляет собой удобный аппарат для теоретического исследования указанных явлений.

4. Для компьютерного моделирования рассматриваемых явлений метод решеточного уравнения Больцмана обладает рядом преимуществ, включая сравнительно высокую скорость и точность расчетов.

Глава 2

Гидродинамические течения вблизи супергидрофобных поверхностей

Развитие микрофлюидики пробудило интерес к управлению течениями в очень тонких (10 микрон и меньше) каналах. Большинство устройств работают с потоками жидкости, создаваемыми градиентом давления, что связано с основными трудностями на таком масштабе при обычном режиме работы. Преобладание вязкой диссипации приводит к двум основным проблемам прикладной микрофлюидики: (а) неэффективности обычных (макроскопических) методов транспорта жидкости и (б) подавлению конвективного механизма перемешивания. Эффективность стратегии управления потоками жидкости в микроканалах заключается в эффекте гидродинамического скольжения на микро-/нано-текстурированных поверхностях, которое можно выразить количественно, используя метод эффективных величин, в частности, с помощью эффективной длины скольжения.

В соответствии с вышесказанным, наиболее удобной модельной геометрией является заполненный жидкостью плоско-параллельный канал, одна из стенок которого является гетерогенной двухкомпонентной поверхностью. Локальные свойства (длина скольжения, заряд) меняются скачкообразно при переходе от одной поверхностной фазы к другой, таким образом, могут быть описаны кусочно-постоянными функциями. Эффективные свойства во многом зависят от геометрии паттерна (узора, формируемого фазами поверхности) или текстуры рельефа (в случае супергидрофобных поверхностей). При этом математическое описание межфазных транспортных явлений в контактирующей с поверхностью жидкой фазе является (в рамках ряда обоснованных допущений) общим для обоих случаев. Поэтому далее в диссертации

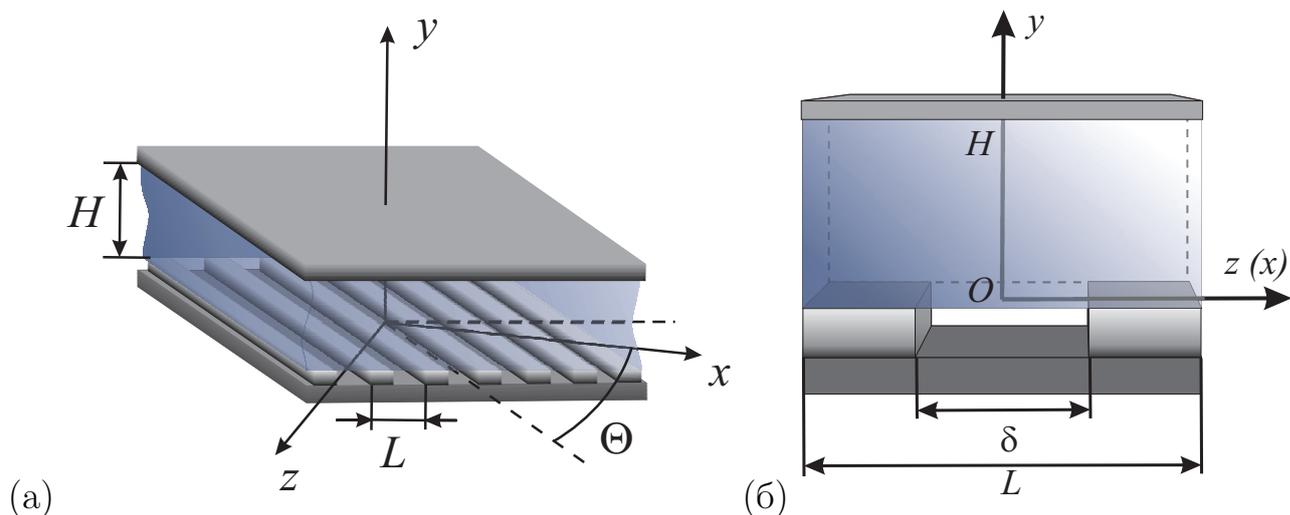


Рис. 2.1. (а) Схема микроканала асимметричной конфигурации, в котором нижняя поверхность представляет собой супергидрофобную страйп-текстуру: $\Theta = 0$ соответствует течению вдоль полос, а $\Theta = \pi/2$ – течению поперек полос. (б) Элементарная ячейка рассматриваемой системы с горизонтальным размером L .

речь пойдет о супергидрофобных текстурах, но полученные результаты (если это не оговорено отдельно) могут быть распространены на случай гладких двухкомпонентных поверхностей с неоднородным скольжением.

В этой главе рассматривается текстура периодических полос (бороздок; далее также используется термин “страйпы”) в состоянии Касси (Рис. 2.1). Помимо ряда важных свойств, таких как выраженная анизотропия формы, такая геометрия оказывается наиболее простой и наглядной для математической формализации. Будет рассмотрен случай стационарного вязкого (Стоксовского) течения, в наибольшей степени соответствующий масштабам величин в микрофлюидике.

Предельный случай идеального скольжения, рассмотренный в ранних работах [68–70] применим в случае, когда локальная длина скольжения на газовых участках b_2 велика по сравнению с характерным периодом текстуры L , т.е. $b_2/L \rightarrow \infty$. Модель “газовой подушки” (1.5) предсказывает конечную локальную длину скольжения. Если в этой формуле учесть, что при обычных

условиях $\eta/\eta_g \approx 50$, то изменение глубины бороздок текстуры h_g в типичном интервале 0.1–10 мкм [5] дает $b_2 = 5–500$ мкм, т. е. b_2 может оказаться таким же малым, как типичное L или даже меньше. Эта важная с точки зрения эксперимента ситуация представляет для нас особый интерес.

В соответствии с вышесказанным, в данной главе исследуется влияние вязкой диссипации в газе, приводящей к неидеальности скольжения ($0 < b < \infty$), на скорость и анизотропию эффективного скольжения жидкости вблизи текстуры с заданной геометрией. Кроме того, рассматривается случай произвольной толщины канала H , с целью понять, как изменяются эффективные транспортные свойства СГФ каналов в зависимости от соотношений между несколькими характерными масштабами длины в системе.

2.1. Собственные значения тензора эффективной длины скольжения

В данном параграфе будут найдены главные компоненты тензора эффективной длины скольжения для супергидрофобной поверхности, представленной на рис. 2.1. Используются следующие приближения:

1. Система предполагается периодической и бесконечно широкой в латеральных направлениях, так что можно рассматривать лишь один период текстуры, используя периодические граничные условия в направлениях x и z .
2. Поверхность раздела жидкость-газ принимается плоской без кривизны мениска, так что моделируемая супергидрофобная поверхность выглядит как идеально гладкая с соответствующими граничными условиями на каждом из участков поверхности.

3. Ранее было показано, что b_1 составляет порядка десятков нанометров и мы можем не принимать ее в расчет, поскольку b_2 составляет порядка десятков микрометров. Таким образом, условие скольжения на твердых участках заменено на условие прилипания ($b_1 = 0$), а на газовых участках поверхности используется условие частичного скольжения ($b_2 = b$).

Обозначим ширину участков газ-жидкость как δ . Обозначим поверхностную долю участков твердое тело-жидкость как $\phi_1 = (L - \delta)/L$, а долю участков газ-жидкость как $\phi_2 = 1 - \phi_1 = \delta/L$.

Как было показано в работе [15], эффективная длина скольжения представляет собой симметричный положительно определенный тензор второго ранга. В некотором (произвольном) двумерном базисе тензор эффективной длины скольжения можно представить в виде матрицы:

$$\mathbf{b}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

которая может быть приведена к диагональному виду путем выбора системы координат, оси которой совпадают с главными осями тензора. Таким образом, информация о главных осях тензора \mathbf{b}_{eff} значительно упрощает поставленную задачу (см. Приложение А).

Как было указано выше, основной задачей данной главы является нахождение компонент тензора эффективной длины скольжения для СГФ текстуры, представляющей периодический массив бороздок (так называемая страйп-текстура). Эффективные условия скольжения могут быть найдены путем усреднения реальной (локальной) скорости течения на периоде текстуры L . Так как из анализа симметрии системы (см. Приложение А) известен собственный базис тензора \mathbf{b}_{eff} , то для его полного определения достаточно рассмотреть течение и найти решение соответствующей гидродинамической задачи в двух главных направлениях скольжения – вдоль и поперек полос.

Соответствующие величины $b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp}$ будут являться собственными значениями тензора \mathbf{b}_{eff} , а эффективное скольжение в случае, когда вынуждающая сила (градиент давления) направлена под некоторым углом Θ к полосам, определится из выражения (1.17).

2.1.1. Течение под действием давления в асимметричном канале произвольной толщины

Число Рейнольдса в рассматриваемой задаче ($Re = \rho UL/\eta \ll 1$) мало. Течение жидкости под действием давления в таком случае определяется уравнениями Стокса:

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2.2)$$

где \mathbf{u} – вектор скорости, а p – давление.

Далее рассмотрим такую конфигурацию системы, при которой жидкость находится между двумя параллельными пластинами, когда одна (верхняя) поверхность является гладкой гидрофильной, а другая (нижняя) представляет собой супергидрофобная страйп-текстура (рис. 2.1).

Ось Ox направлена параллельно градиенту давления $\langle \nabla p \rangle = (-\sigma, 0, 0)$. Поскольку в главных направлениях текстуры течение является двухмерным [15], то средний градиент давления $\langle \nabla p \rangle$, по существу, совпадает с направлением скольжения. Эффективная длина скольжения определяется следующим образом:

$$b_{\text{eff}} = \frac{\langle u_{y=0} \rangle}{\left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{y=0} \right\rangle}, \quad (2.3)$$

где u – это x -компонента скорости, а скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение в плоскости xOz .

В силу линейности уравнений Стокса и граничных условий, будем искать решение для скорости $\mathbf{u} = (u, v, w)$ в виде суперпозиции решения неод-

нородного уравнения с однородным граничным условием отсутствия скольжения (прилипания) и

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_0 = \mathbf{e}_x \left(-\frac{\sigma}{2\eta} y^2 + \frac{\sigma H}{2\eta} y \right), \quad (2.4)$$

где \mathbf{u}_0 – фактически скорость течения Пуазейля.

Для того, чтобы рассчитать эффективную длину скольжения достаточно найти решение уравнений (2.2) с учетом граничных условий:

$$u(x, 0, z) = b(x, z) \frac{\partial u}{\partial y}(x, 0, z), \quad (2.5)$$

$$w(x, 0, z) = b(x, z) \frac{\partial w}{\partial y}(x, 0, z), \quad (2.6)$$

$$v(x, 0, z) = 0, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{u}(x, H, z) = 0. \quad (2.8)$$

Здесь используется модельное представление о композитной границе раздела фаз при $y = 0$, в рамках которого считается, что жидкость испытывает частичное скольжение на участках жидкость-газ, а на твердых участках скольжение отсутствует. Таким образом, функция $b(x, z)$ в граничном условии (2.5) является кусочно-постоянной функцией координат в плоскости слоя. Для продольной ориентации полос в рамках элементарной ячейки

$$b(x, z) = b(z) = \begin{cases} b, & |z| \leq \delta/2, \\ 0, & \delta/2 < |z| \leq L/2. \end{cases} \quad (2.9)$$

Для случая, когда градиент давления приложен поперек полос, локальная длина скольжения также имеет вид (2.9), но относительно переменной x . В силу очевидной трансляционной симметрии системы расчеты удобно проводить в рамках одной элементарной ячейки, задав периодические граничные условия при $z = \pm L/2$ и $x = \pm L/2$ соответственно для продольной ($\Theta = 0$) и поперечной ($\Theta = \pi/2$) ориентации градиента давления относительно полос.

В случае $\Theta = 0$ очевидно, что $\partial_x = 0$ а скорость имеет лишь одну ненулевую компоненту, параллельную оси Ox $u = (u_0 + u_1, 0, 0)$. При этом $\nabla p = \langle \nabla p \rangle$, а скорость u_1 определяется уравнением Лапласа:

$$\nabla^2 u_1 = 0. \quad (2.10)$$

С учетом требования периодичности решения, а также условий (2.5)-(2.8) решение может быть представлено в виде ряда Фурье

$$u_1(y, z) = a_0 \left(1 - \frac{y}{H}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(\lambda_n z) e^{-\lambda_n y} \left(1 - e^{-2\lambda_n(H-y)}\right), \quad (2.11)$$

где $\lambda_n = 2\pi n/L$.

Для случая $\Theta = \pi/2$ условие несжимаемости приводит к появлению y -компоненты скорости. В этом случае задача решается в терминах функции тока ψ_1 и завихренности ω_1 :

$$u_1 = \frac{\partial \psi_1}{\partial y}, \quad w_1 = -\frac{\partial \psi_1}{\partial x}, \quad \omega_1 = \mathbf{e}_z \cdot [\nabla \times \mathbf{u}_1] \quad (2.12)$$

$$\nabla^2 \psi_1 = -\omega_1, \quad \nabla^2 \omega_1 = 0. \quad (2.13)$$

Решение имеет вид:

$$\omega_1(x, y) = \frac{c_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(c_n^{(1)} e^{\lambda_n y} + c_n^{(2)} e^{-\lambda_n y} \right) \cos(\lambda_n x), \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \psi_1(x, y) &= -\frac{c_0}{4} y^2 + a_0 y \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\left(a_n + \frac{c_n^{(1)} y}{2\lambda_n} \right) e^{\lambda_n y} + \left(a_n + \frac{c_n^{(2)} y}{2\lambda_n} \right) e^{-\lambda_n y} \right] \cos(\lambda_n x), \end{aligned} \quad (2.15)$$

где

$$c_0 = 2a_0/H, \quad (2.16)$$

$$c_n^{(1)} = -\frac{a_n \left(-e^{\lambda_n H} + e^{-\lambda_n H} + 2\lambda_n H e^{\lambda_n H} \right)}{H^2 e^{\lambda_n H}}, \quad (2.17)$$

$$c_n^{(2)} = -\frac{a_n \left(-e^{\lambda_n H} + e^{-\lambda_n H} + 2\lambda_n H e^{-\lambda_n H} \right)}{H^2 e^{-\lambda_n H}}. \quad (2.18)$$

Эффективную длину скольжения для каждого из рассматриваемых случаев теперь можно найти из граничных условий (2.5), используя метод двойных тригонометрических рядов, который был изложен в работах [18, 70]. Для удобства обезразмерим переменные, выбрав $L/(2\pi)$ в качестве масштаба длины и $\sigma HL/(4\pi\eta)$ в качестве масштаба скорости. Получаем для продольного и поперечного течения систему двойных тригонометрических рядов, которую можно записать в общем виде

$$\alpha_0 \left(1 + \frac{\beta}{d}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n [1 + \beta n V(nd)] \cos(nX) = \beta, \quad 0 < X \leq c \quad (2.19)$$

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos(nX) = 0, \quad c < X \leq \pi \quad (2.20)$$

где $d = 2\pi H/L$, $\beta = 2\pi b/L$, $c = \pi\phi_2$ и $X = 2\pi z/L$ (в случае продольных полос) или $2\pi x/L$ (в случае поперечных полос). Безразмерные коэффициенты α_0 , α_n и функция $V(t)$ определена следующим образом для *продольного* течения:

$$\alpha_0 = \frac{4\pi\eta}{\sigma HL} a_0, \quad (2.21)$$

$$\alpha_n = \frac{4\pi\eta}{\sigma HL} (1 - e^{-2\lambda_n H}) a_n, \quad (2.22)$$

$$V(t) = \coth(t) \quad (2.23)$$

и для *поперечного* течения:

$$\alpha_0 = \frac{4\pi\eta}{\sigma HL} a_0, \quad (2.24)$$

$$\alpha_n = \frac{4\pi\eta}{\sigma HL} \frac{\cosh(2\lambda_n H) - 2\lambda_n^2 H^2 - 1}{\lambda_n H^2} a_n, \quad (2.25)$$

$$V(t) = 2 \frac{\sinh(2t) - 2t}{\cosh(2t) - 2t^2 - 1}. \quad (2.26)$$

Эффективная длина скольжения может быть найдена следующим образом:

$$b_{\text{eff}} = \frac{L}{2\pi} \cdot \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0/d}. \quad (2.27)$$

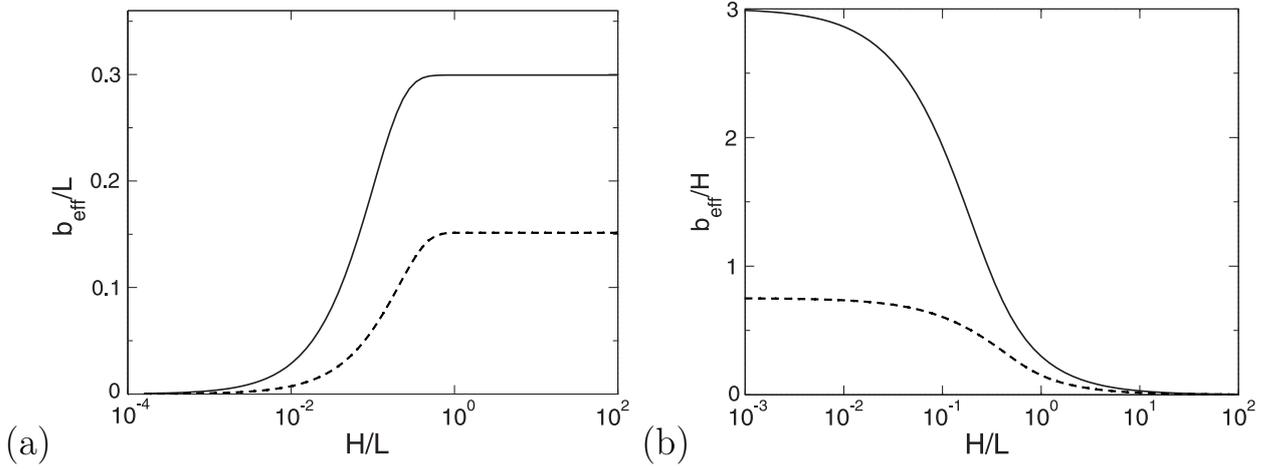


Рис. 2.2. Собственные значения $b_{\text{eff}}^{\parallel}$ (сплошная кривая) и b_{eff}^{\perp} (пунктирная кривая) тензора эффективной длины скольжения для текстуры в виде периодических полос с чередующимися условиями локального прилипания и частичного скольжения в зависимости от относительной ширины канала H/L . Отношение локальной длины скольжения к периоду текстуры $b/L = 20$, а поверхностная доля скользких участков $\phi_2 = 0.75$.

Система уравнений (2.19)-(2.20) сводится к системе линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_{nm} \alpha_n = B_m, \quad (2.28)$$

которые могут быть решены относительно α_n . Детали численного решения приведены в Приложении Б.2.

На рис. 2.2 приведены результаты расчетов (численный пример относится к $b/L = 20$ и $\phi_2 = 0.75$), которые говорят о том, что эффективные длины скольжения возрастают с увеличением H и достигают предельной величины в случае широкого канала $H \gg L$. Это указывает на то, что эффективное граничное условие является не только характеристикой СГФ поверхности, но также зависит от конфигурации канала и соотношения между характерными масштабами длины L , H и b . Далее мы рассмотрим асимптотические пределы полученного решения.

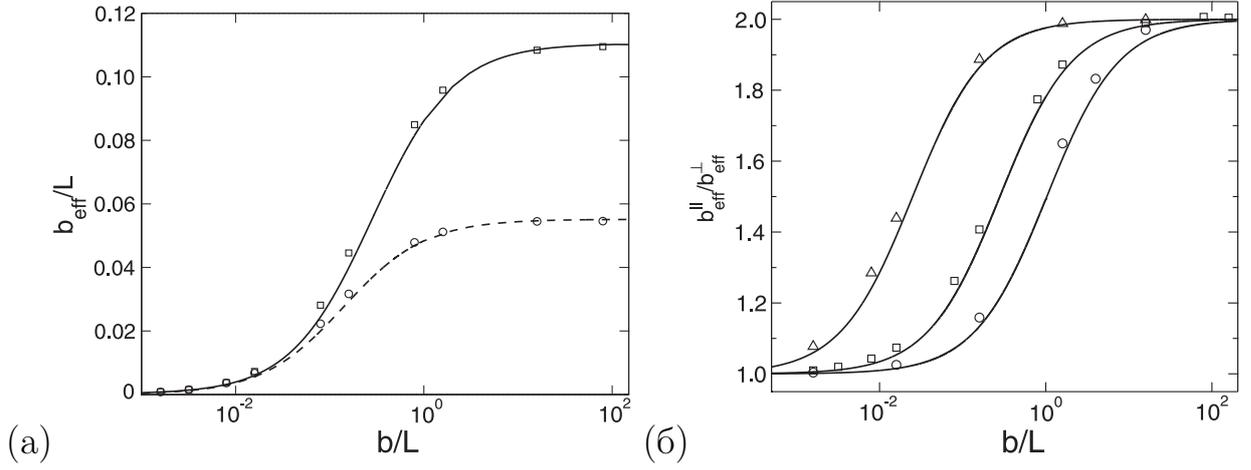


Рис. 2.3. (а) Собственные значения $b_{\text{eff}}^{\parallel}$ (сплошная кривая) и b_{eff}^{\perp} (пунктирная кривая) тензора эффективной длины скольжения \mathbf{b}_{eff} в пределе $H \gg L$, найденные по формулам (2.29) и (2.30) для страйн-текстуры с периодом L и долей скользкой фазы $\phi_2 = 0.5$ в зависимости от локальной длины скольжения b . Символы соответствуют численному решению. (б) Отношение теоретически предсказанных собственных значений тензора эффективной длины скольжения (2.32) в зависимости от локальной длины скольжения b/L (сплошные линии) и соответствующие численные результаты (символы). Слева направо $\phi_2 = 0.05, 0.5$ и 0.95 .

2.1.2. Предельный случай широкого канала

Система уравнений (2.19)-(2.20) при $d \rightarrow \infty$ позволяет получить приближенные аналитические выражения для главных значений тензора эффективной длины скольжения (Приложение Б.1):

$$b_{\text{eff}}^{\parallel} \simeq \frac{L}{\pi} \frac{\ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]}{1 + \frac{L}{\pi b} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) + \tan \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]}, \quad (2.29)$$

$$b_{\text{eff}}^{\perp} \simeq \frac{L}{2\pi} \frac{\ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]}{1 + \frac{L}{2\pi b} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) + \tan \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]}. \quad (2.30)$$

На рис. 2.3 представлена зависимость теоретически предсказанных собственных значений $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}$ тензора эффективной длины скольжения, вычислен-

ных по формулам (2.29) и (2.30), от длины скольжения b/L для доли скользящей фазы $\phi_2 = 0.5$. На рис. 2.3 также представлены результаты численных расчетов $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}$ (см. Приложение Б.2). Как видно, аналитические результаты хорошо согласуются с результатами численного моделирования для всех ϕ_2 и b/L , но при $b/L = O(1)$ имеются небольшие расхождения. Тем не менее, аналитические выражения для эффективных длин скольжения (2.29), (2.30) обладают вполне удовлетворительной точностью, особенно если принять во внимание их простоту. Результаты указывают на то, что в широком канале $H \gg L$ течение вблизи СГФ поверхностей управляется отношением локальной длины скольжения b к периоду текстуры L .

При $b/L \gg 1$ полученные выражения сводятся к уравнению (1.20), предложенному ранее [68, 69] для идеального локального скольжения:

$$b_{\text{eff}}^{\perp} = \frac{L}{2\pi} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right], \quad b_{\text{eff}}^{\parallel} \simeq 2b_{\text{eff}}^{\perp}. \quad (2.31)$$

Как и ожидалось, эффективное скольжение существенно снижается при $b/L = O(1)$ и менее.

Соотношение $b_{\text{eff}}^{\parallel}$ и b_{eff}^{\perp} определяет анизотропию скольжения:

$$b_{\text{eff}}^{\parallel} = b_{\text{eff}}^{\perp} \left(1 + \frac{1}{1 + \frac{L}{\pi b} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi\phi_2}{2} \right) + \tan \left(\frac{\pi\phi_2}{2} \right) \right]} \right) \quad (2.32)$$

Если $b/L \gg 1$, эффективное скольжение параллельно полосам вдвое больше, чем скольжение перпендикулярно полосам, как это было в случае идеального скольжения. Анизотропная геометрия текстуры приводит к анизотропному эффективному скольжению жидкости.

Анизотропия скольжения снижается с уменьшением b/L . При $b \ll L$ получаем $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp} \propto b$. Другими словами, при низких локальных длинах скольжения мы получаем простые усредненные по поверхности изотропные потоки

(не зависящие от взаимной ориентации полос и вынуждающей силы). Эти результаты иллюстрируются рисунком 2.3, и их можно объяснить с помощью следующих простых рассуждений.

Рассмотрим среднюю скорость $\langle u_s \rangle$ жидкости на СГФ поверхности. С учетом граничного условия (2.5),

$$\langle u_s \rangle = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L u_s(x, z) dx dz = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L b(x, z) \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_s dx dz \quad (2.33)$$

Для течения поперек полос $\Theta = \pi/2$ это выражение принимает вид

$$\langle u_s \rangle = \frac{1}{L} \int_0^\delta b \left[C_0 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_s \right] dx = b C_0 \phi_2 + \frac{b}{L} \int_0^\delta \left(\frac{\partial u_1}{\partial y} \right)_s dx \quad (2.34)$$

где $C_0 = (\partial u_0 / \partial y)_s = const$, очевидно, не зависит от ориентации текстуры относительно градиента давления, так как u_0 представляет решение задачи для гладкой однородной поверхности. Те же аргументы справедливы и для продольного случая, с той лишь разницей, что интегрирование проводится по z а не по x . Поэтому, когда b мало, ($b/L = O(\epsilon)$), вторым слагаемым в (2.34) можно пренебречь как бесконечно малой величиной высшего (второго) порядка, поскольку $u_1 \propto \epsilon$, и, таким образом,

$$(b_{\text{eff}})_{b \rightarrow 0} \approx b \phi_2 \quad (2.35)$$

не зависит от направления внешней силы. Анизотропия эффективного скольжения определяется следующими слагаемыми в разложении (2.35), которые становятся доминирующими при $b/L = O(1)$ и более. Эти результаты позволяют предположить, что значение эффективной длины скольжения и анизотропия течения контролируется наименьшим характерным масштабом длины в рассматриваемой задаче (в рассмотренном случае, b или δ).

2.1.3. Случай узкого канала

Эта ситуация соответствует $H \ll L$ и $d \ll 1$. Разложение в ряд Тейлора функций $V(t)$ в окрестности $t = 0$

$$\coth x|_{x \rightarrow 0} = x^{-1} + O(x) \quad (2.36)$$

$$2 \frac{\sinh(2x) - 2x}{\cosh(2x) - 2x^2 - 1} \Big|_{x \rightarrow 0} = 4x^{-1} + O(x) \quad (2.37)$$

позволяет получить аналитические выражения для $b_{eff}^{\parallel, \perp}$ в пределе $H \ll L$. Подстановка этих выражений в (2.19) и (2.20) дает

$$b_{eff}^{\parallel} \simeq \frac{bH\phi_2}{H + b\phi_1}, \quad b_{eff}^{\perp} \simeq \frac{bH\phi_2}{H + 4b\phi_1} \quad (2.38)$$

Эти выражения не зависят от L , но зависят от H , и предполагают существование двух отдельных случаев.

Если $b \ll H$ мы получаем

$$b_{eff}^{\parallel} \simeq b_{eff}^{\perp} \simeq b\phi_2 \quad (2.39)$$

Отсюда видно, что несмотря на поверхностную анизотропию, эффективное скольжение изотропно. И хотя этот предел менее важен с прикладной точки зрения, он может быть использован для усиления явлений переноса [75].

Для $H \ll b$, мы получаем

$$b_{eff}^{\parallel} \simeq H \frac{\phi_1}{\phi_2}, \quad b_{eff}^{\perp} \simeq \frac{1}{4} b_{eff}^{\parallel} \quad (2.40)$$

Из вышеприведенной формулы следует, что, как правило, эффективная длина скольжения в четыре раза больше для течения вдоль полос, по сравнению с течением поперек полос.

Важным результатом данного исследования является тот факт, что характер эффективного скольжения в рассмотренной системе в пределе тонкого канала может быть весьма разнообразным (от изотропного до сильно анизотропного) в зависимости от b/H .

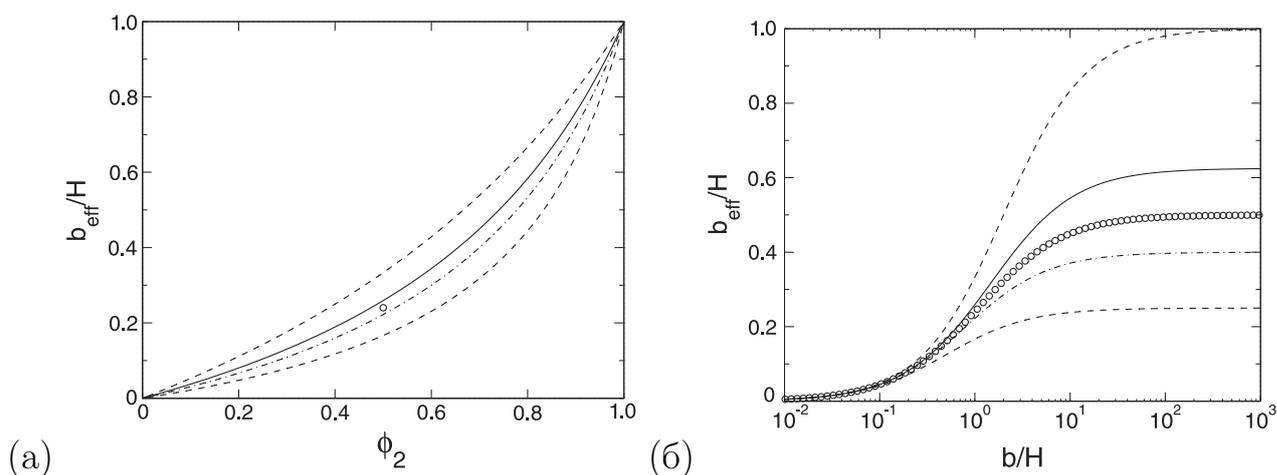


Рис. 2.4. Зависимость отношения b_{eff}/H от ϕ_2 [при $b/H = 1$] (а) и b/H [при $\phi_2 = 0.5$] (б) в пределе узкого плоско-параллельного (асимметричного) канала ($H \ll L$) для следующих геометрий СГФ текстур: анизотропная текстура полос, достигающая грани Винера (пунктирная кривая), изотропные текстуры, достигающие максимума (сплошная) и минимума (штрих-пунктирная) Хашина-Штрикмана, и текстура “шахматная доска” (символы-круги).

Рассчитанная зависимость b_{eff}/H от ϕ_2 (при фиксированном b/H) и от b/H (при фиксированном ϕ_2) в пределе тонкого канала ($H \ll L$) показана на рис. 2.4, из которого хорошо видно, что ключевым параметром, определяющим эффективное скольжение в тонком канале, является доля поверхности твердого тела, ϕ_1 , находящаяся в контакте с жидкостью. Если доля таких областей очень небольшая (или $\phi_2 \rightarrow 1$), то для всех текстур эффективное скольжение стремится к максимальному значению, $b_{\text{eff}} \rightarrow b$. Можно сделать вывод о том, что максимизация отношения локальной длины скольжения к периоду текстуры b/L очень важна для получения высокого и существенно анизотропного эффективного скольжения.

2.2. Эффективное скольжение в произвольном направлении

Рассмотрим систему, представленную на рис. 2.1, когда градиент давления приложен под некоторым углом Θ по отношению к направлению порос. *Поперечным* потоком будем называть течение жидкости в направлении, ортогональном направлению приложенной силы (градиента давления). Соответственно, поток жидкости в направлении, параллельном приложенной силе будем называть *продольным*. Задача расчета локальных скоростей жидкости в данном случае становится трехмерной, и может быть существенно упрощена при рассмотрении эффективных величин, полученных усреднением на масштабе текстуры.

С целью проверки концепции тензорной эффективной длины скольжения было проведено сравнение теоретически рассчитанных длин эффективного скольжения в направлении градиента давления $b_{\text{eff}}^{(x)}$ с результатами компьютерного моделирования течения жидкой фазы в рассматриваемой системе (рис. 2.1) методом решеточного уравнения Больцмана (LB). Был использован программный код, который разработали J. Harting и S. Schmieshek из технического университета Эйнховена (Eindhoven University of Technology) и университета Штуттгарта (Institute for Computational Physics, University of Stuttgart). Результаты совместных с авторами кода исследований опубликованы в статье [22].

Моделирование осуществлялось на трехмерной решетке с координационным числом 19 (так называемая D3Q19 модель) [106] и периодическими граничными условиями в латеральных направлениях x и z . Детали модели отражены в статье [22]. Неоднородное локальное скольжение задавалось с помощью специальных условий для дискретной одночастичной функции распределения в узлах решетки, соответствующих супергидрофобной границе

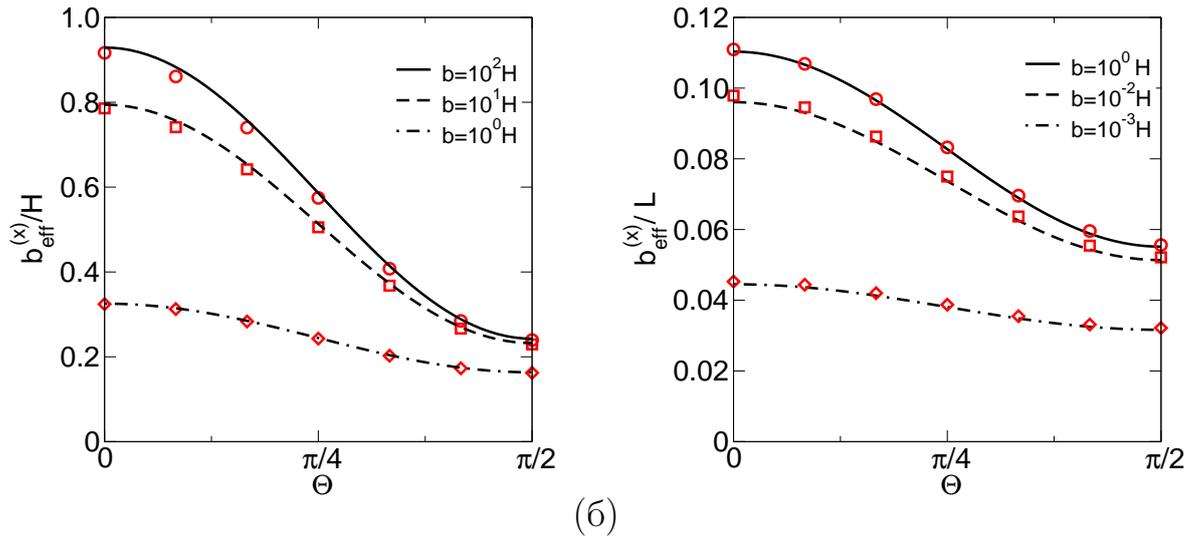


Рис. 2.5. Эффективная длина продольного скольжения в (а) узком ($H/L = 0.0159$) и (б) широком ($H/L = 15.92$) плоско-параллельном канале в зависимости от угла Θ между выделенным направлением текстуры и вектором приложенного градиента давления (при $\phi_2 = 0.5$ и различных значениях локальной длины скольжения b). Точки – результат компьютерного моделирования, кривые – теоретический расчет по формуле (1.17).

канала [106, 108]. Эффективная длина скольжения определялась из результатов моделирования (“измерялась”) двумя способами: усреднением профиля скорости в расчетной ячейке и путем расчета эффективной проницаемости канала вдоль градиента давления. В обоих случаях результаты моделирования совпадали с необходимой точностью.

На рисунке 2.5 показаны результаты моделирования течения жидкой фазы в рассматриваемой системе под действием градиента давления в зависимости от угла Θ между выделенным направлением “страйп”-текстуры и вынуждающей силой. Теоретические кривые рассчитаны с помощью формулы (1.17), при этом главные значения тензора эффективной длины скольжения найдены с помощью численной процедуры, описанной выше. В пределе узкого канала ($H/L = 0.0159$, рис. 2.5(а)) отношение локальной длины скольжения к ширине канала b/H изменялось от 1 до 1000, а для широкого канала ($H/L = 15.92$, рис. 2.5(б)) – от 10^{-3} до 1, охватывая, таким образом,

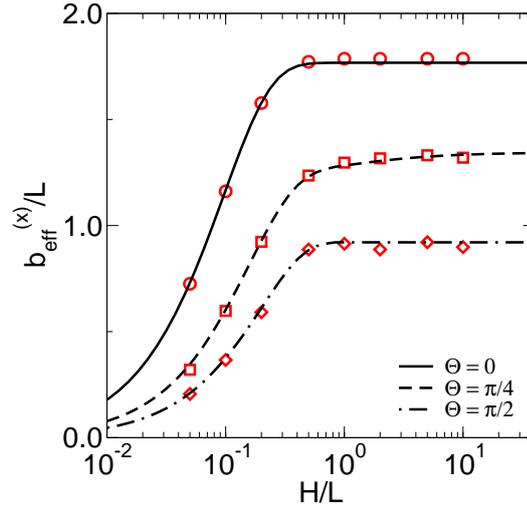


Рис. 2.6. Эффективная длина скольжения вдоль градиента давления в зависимости от ширины канала ($\phi_2 = 0.75$, $b/L = 5.0$). Точки соответствуют результатам компьютерного моделирования, кривые – теоретическим значениям, найденным путём решения уравнений (2.19), (2.20) и использования формулы (1.17).

диапазон от сравнительно слабого до практически идеального локального скольжения. Как видно из результатов, при вращении градиента давления относительно СГФ текстуры эффективная длина продольного скольжения монотонно изменяется от $b_{\text{eff}}^{\parallel}$ до b_{eff}^{\perp} , согласно теории.

Совпадение теории и результатов компьютерного моделирования наблюдается не только для предельных значений толщины канала, но и для произвольных H/L , как показано на рис. 2.6 (здесь $b/L = 5.0$ и $\phi_2 = 0.75$). Сплошная и штрих-пунктирная кривые соответствуют теоретическим собственным значениям тензора эффективной длины скольжения, а штриховая линия – теоретическим результатам, рассчитанным для градиента давления, приложенного под углом $\Theta = \pi/4$ к направлению вдоль полос. Данный пример показывает, что величина эффективной длины скольжения не зависит от толщины слоя жидкости, если $L \ll H$, и уменьшается при $H/L \rightarrow 0$ в соответствии с теорией. Это полностью подтверждает утверждение о том,

что эффективное граничное условие не является исключительно характеристикой межфазной границы, но зависит от конфигурации всей системы в целом и соотношения между характерными масштабами задачи. Более того, концепция тензорного скольжения, изначально оправданная лишь в пределе широкого ($H \gg L$) канала, применима и для произвольных величин H/L в рассматриваемой системе.

2.3. Генерация поперечного потока жидкости за счет анизотропии скольжения

Результаты компьютерного моделирования методом решеточного уравнения Больцмана подтвердили справедливость концепции тензорной эффективной длины скольжения. Физически это проявляется не только в изменении величины $b_{\text{eff}}^{(x)}$ при повороте градиента давления относительно направления полос, но также в дополнительном скольжении жидкости в направлении, ортогональном вектору приложенного градиента давления. В свою очередь, это скольжение приводит к генерации вторичных (поперечных) потоков жидкости. Данный эффект может быть использован для реализации пассивного хаотического перемешивания жидкости, проходящей через микроканал с анизотропной текстурой на одной или нескольких поверхностях [66, 111]. Чтобы изучить эту возможность уделим особое внимание оптимизации страйп-текстуры для эффективной генерации поперечного потока в рассматриваемой системе.

Решив уравнения Стокса (2.2) для средней скорости $\langle \mathbf{u} \rangle$ течения (полученной усреднением по периоду текстуры L) с эффективными граничными

условиями скольжения на супергидрофобной полоскости

$$\begin{pmatrix} \langle u_x \rangle \\ \langle u_z \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{\text{eff}}^{\parallel} \cos^2 \Theta + b_{\text{eff}}^{\perp} \sin^2 \Theta & (b_{\text{eff}}^{\parallel} - b_{\text{eff}}^{\perp}) \sin \Theta \cos \Theta \\ (b_{\text{eff}}^{\parallel} - b_{\text{eff}}^{\perp}) \sin \Theta \cos \Theta & b_{\text{eff}}^{\parallel} \sin^2 \Theta + b_{\text{eff}}^{\perp} \cos^2 \Theta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \langle \partial_y u_x \rangle \\ \langle \partial_y u_z \rangle \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

можно рассчитать компоненты средней скорости $\langle \mathbf{u} \rangle$:

$$\langle u_x \rangle = -\frac{\sigma y^2}{2\eta} + \frac{\sigma H y}{2\eta} \quad (2.42)$$

$$+ \frac{\sigma H^2}{2\eta} \cdot \frac{H b_{\text{eff}}^{\parallel} \cos^2 \Theta + H b_{\text{eff}}^{\perp} \sin^2 \Theta + b_{\text{eff}}^{\parallel} b_{\text{eff}}^{\perp}}{(H + b_{\text{eff}}^{\parallel})(H + b_{\text{eff}}^{\perp})} \left(1 - \frac{y}{H}\right)$$

$$\langle u_z \rangle = \frac{\sigma H^3}{2\eta} \cdot \frac{(b_{\text{eff}}^{\parallel} - b_{\text{eff}}^{\perp}) \sin \Theta \cos \Theta}{(H + b_{\text{eff}}^{\parallel})(H + b_{\text{eff}}^{\perp})} \left(1 - \frac{y}{H}\right). \quad (2.43)$$

Из формул (2.42) следует, что профиль средней скорости “закручен” вблизи анизотропной стенки (см. рис. 2.7(а)). Другими словами, поперечный поток, возникший из-за поверхностной анизотропии, генерируется только в непосредственной близости от стенки и исчезает вдали от нее, что подтверждено экспериментами [67].

Для оценки поперечного течения, рассмотрим векторную величину

$$\mathbf{Q} = \int_0^H \langle \mathbf{u} \rangle dy, \quad (2.44)$$

компоненты Q_x и Q_z которого с точностью до постоянного множителя представляет собой усредненную по ширине канала плотность потока жидкости в коллинеарном и ортогональном направлениях по отношению к приложенному градиенту давления $\langle \nabla p \rangle$. Для рассматриваемого случая, когда нижняя поверхность супергидрофобная, а верхняя – гладкая гидрофильная:

$$Q_x = \frac{\sigma H^3}{12\eta} \left[1 + 3 \frac{(H b_{\text{eff}}^{\parallel} \cos^2 \Theta + H b_{\text{eff}}^{\perp} \sin^2 \Theta + b_{\text{eff}}^{\parallel} b_{\text{eff}}^{\perp})}{(H + b_{\text{eff}}^{\parallel})(H + b_{\text{eff}}^{\perp})} \right], \quad (2.45)$$

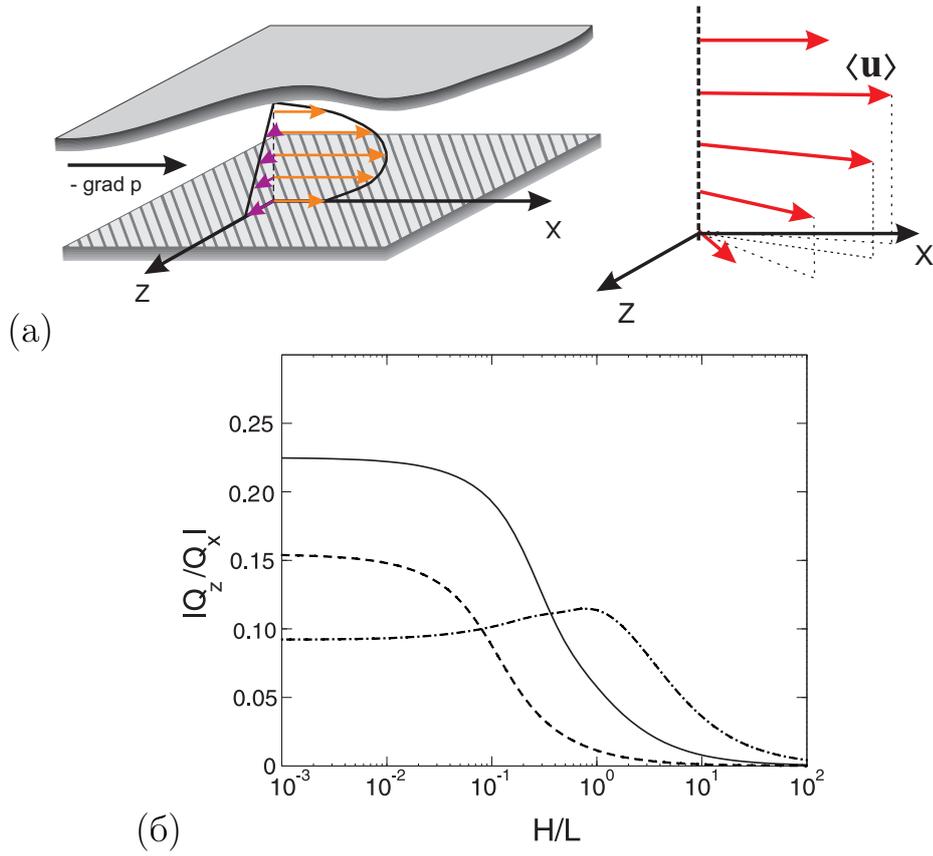


Рис. 2.7. (а) Схема генерации поперечного потока в асимметричном канале с анизотропной нижней поверхностью. (б) Отношение компонент вектора \mathbf{Q} (при оптимальном значении Θ) как функция ширины канала при $b/L = 1000$ и различных долях скользящих участков: $\phi_2 = 0.5$ (сплошная), 0.2 (пунктирная) и 0.9 (штрих-пунктирная кривая).

$$Q_z = \frac{\sigma H^4}{4\eta} \cdot \frac{(b_{\text{eff}}^{\parallel} - b_{\text{eff}}^{\perp}) \sin \Theta \cos \Theta}{(H + b_{\text{eff}}^{\parallel})(H + b_{\text{eff}}^{\perp})}. \quad (2.46)$$

Рассмотрим отношение Q_z/Q_x [17] и определим оптимальные параметры геометрии текстуры, толщины канала и угла между направлениями полос и градиентом давления, так чтобы величина Q_z/Q_x была максимальной, обеспечивая тем самым максимальный поток жидкости в направлении, ортогональном градиенту давления. Максимизация по Θ показывает, что оптимальный угол определяется выражением

$$\Theta_{\text{max}} = \pm \arctan \left[\frac{(1 + 4b_{\text{eff}}^{\parallel}/H)(1 + b_{\text{eff}}^{\perp}/H)}{(1 + b_{\text{eff}}^{\parallel}/H)(1 + 4b_{\text{eff}}^{\perp}/H)} \right]^{1/2}. \quad (2.47)$$

Значение соответствующего максимума функции Q_z/Q_x :

$$\left| \frac{Q_z}{Q_x} \right| = \frac{1}{2} \left(\tan \Theta_{\max} - \frac{1}{\tan \Theta_{\max}} \right), \quad (2.48)$$

откуда следует, что для достижения оптимума следует стремиться к наибольшей величине анизотропии эффективной проницаемости $b_{\text{eff}}^{\parallel}/b_{\text{eff}}^{\perp}$.

Если H является фиксированной величиной, то максимальное соотношение Q_z/Q_x соответствует наибольшей физически возможной величине b/L , т. е. идеальному скольжению на газовых участках [17].

Для оптимизации поверхностной доли скользких участков ϕ_2 следует воспользоваться результатами, полученными ранее для эффективных длин скольжения $b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp}$

На рис. 2.7(б) показана зависимость $|Q_z/Q_x|$ (для оптимального угла $\Theta = \Theta_{\max}$) от относительной толщины зазора H/L , полученная численно для нескольких характерных значений ϕ_2 . Расчеты выполнены с использованием значения Θ_{\max} , определенного из уравнения (2.47). Полученные данные позволяют предположить, что влияние ϕ_2 на поперечное течение жидкости определяется параметром H/L .

В случае широкого зазора с увеличением доли газа ϕ_2 усиливается и поперечное течение. Этот результат имеет простое объяснение. Для очень широкого канала ($H \gg L$), как было показано в данной работе, $b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp}/H \ll 1$, что дает

$$\left| \frac{Q_z}{Q_x} \right|_{H \rightarrow \infty} \simeq \frac{3}{2} \frac{\Delta b_{\text{eff}}}{H}. \quad (2.49)$$

Таким образом, средняя плотность поперечного потока жидкости в широком зазоре регулируется разностью между собственными значениями тензора эффективного скольжения, $\Delta b_{\text{eff}} = b_{\text{eff}}^{\parallel} - b_{\text{eff}}^{\perp}$, которая максимальна в предельном случае идеального скольжения:

$$\Delta b_{\text{eff}}|_{b \rightarrow \infty} = \frac{L}{2\pi} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]. \quad (2.50)$$

В свою очередь, это выражение максимизируется при $\phi_2 \rightarrow 1$. Отметим, что при неидеальном (частичном) скольжении, соответствующем более реалистичной ситуации, значение $\phi_2 = 1$ приводит к изотропной поверхности, для которой $b_{\text{eff}}^{\parallel} = b_{\text{eff}}^{\perp} = b$, и следовательно, $Q_z = 0$.

Поскольку $|Q_z/Q_x| \propto H^{-1}$, то перемешивание в широком супергидрофобном канале нельзя считать эффективным. В данной ситуации более удобен тонкий канал, что иллюстрируется рис. 2.7(б). В частности, видно, что наиболее сильный поперечный поток может быть создан при $\phi_2 = 0.5$.

Важный вывод заключается в том, что геометрические параметры текстуры поверхности, оптимальные для генерации поперечного течения, могут значительно отличаться от параметров текстур, которые оптимизируют прямое скольжение. Величина $b_{\text{eff}}^{(x)}$ увеличивается путем сокращения доли скользящих участков ϕ_1 . Для сравнения, было показано, что поперечное течение при $H \ll L$ максимизируется полосами с достаточно большой долей поверхности твердого тела, $\phi_1 = \phi_2 = 0.5$, на которой эффективное скольжение сравнительно небольшое.

2.4. Выводы по второй главе

1. На основании анализа построенных математических моделей установлено, что эффективная длина скольжения существенно зависит от ширины канала и не может рассматриваться как локальное свойство гетерогенной поверхности, за исключением случая широкого канала ($H \gg L$).

2. Выведены аналитические выражения для главных значений тензора эффективной длины скольжения вдоль гетерогенной страйп-текстуры в пределе широкого (по сравнению с периодом текстуры) канала. Полученные результаты расширяют существовавшие ранее теоретические представления об эффективной длине скольжения на случай неидеального скольжения на гидрофобных или газовых участках.

3. Установлены закономерности перехода от анизотропного эффективно-го скольжения к изотропному.

Гидродинамическое взаимодействие с супергидрофобной поверхностью

Как было показано в Главе 2, супергидрофобные поверхности в состоянии Касси способны существенно уменьшить силы гидродинамического сопротивления. В этой главе изучается эффект гидродинамической смазки, создаваемой тонкой пленкой жидкости, находящейся между двумя подвижными телами [112]. Поверхность одного из тел является гидрофильной, а другого – проявляет неоднородное локальное скольжение. Наряду с важностью этих задач для интерпретации результатов косвенных измерений эффективного скольжения [113, 114] супергидрофобных текстур, они также отражают ситуацию, типичную для таких явлений как “вязкая” адгезия, коагуляция и другие.

3.1. Сила гидродинамического сопротивления, действующая на диск

Классическое решение уравнений теории смазки, которые описывают вязкие течения в случае с круглым диском радиуса R , приближающегося со скоростью U к гладкой стенке (так называемая задача Рейнольдса), имеет вид [112]

$$F_R = \frac{3}{2}\pi\eta U \frac{R^4}{H^3}, \quad \frac{\rho H U}{\eta} \ll 1. \quad (3.1)$$

когда зазор H становится малым по сравнению с R ($H \ll R$). Эффективный метод уменьшения силы сопротивления заключается в использовании гидродинамического скольжения, которое создается на гидрофобных поверхно-

стях [6, 43, 44]. Гидродинамическое взаимодействие гидрофильного диска с гидрофобной поверхностью (ситуация, которая позволяет избежать образования газового мостика в зазоре [115]) приводит к поправке для силы Рейнольдса [116]

$$F = f^* \cdot F_R; \quad f^* = \frac{H + b}{H + 4b} \quad (3.2)$$

В зависимости от соотношения b/H , поправка на скольжение f^* может быть равна 1 (большие расстояния по сравнению с длиной скольжения) или $1/4$ (малые расстояния). Так как в случае с гидрофобной, гладкой и однородной поверхностью, b может быть порядка десятков нанометров [36, 38, 52], но не более того, то на расстояниях порядка микрон такое наноскольжение дает слабый эффект. Можно ожидать, что рациональный дизайн СГФ поверхностей сможет существенно уменьшить диссипативные силы. Основное отличие от простой модели с постоянной длиной скольжения (уравнение (3.2)) заключается в том, что эффективная (в общем случае, анизотропная) длина скольжения сама по себе не является исключительно характеристикой гетерогенной поверхности, но она также зависит от конфигурации течения и толщины жидкой смазывающей пленки H .

3.1.1. Решение задачи для произвольной геометрии текстуры

Рассмотрим круглый гидрофильный диск радиусом R , который расположен параллельно СГФ плоскости на расстоянии $H \ll R$ от нее (Рис. 3.1). Поверхности погружены в вязкую Ньютоновскую жидкость, а давление на краю диска постоянно и равно гидростатическому давлению ($p = p_0$). Диск движется в направлении плоскости с постоянной скоростью U . Это движение приводит к возникновению искомой противодействующей силы.

Выберем декартову систему координат с началом координат на поверхности СГФ и осью z , направленной к центру гидрофильного диска. Для

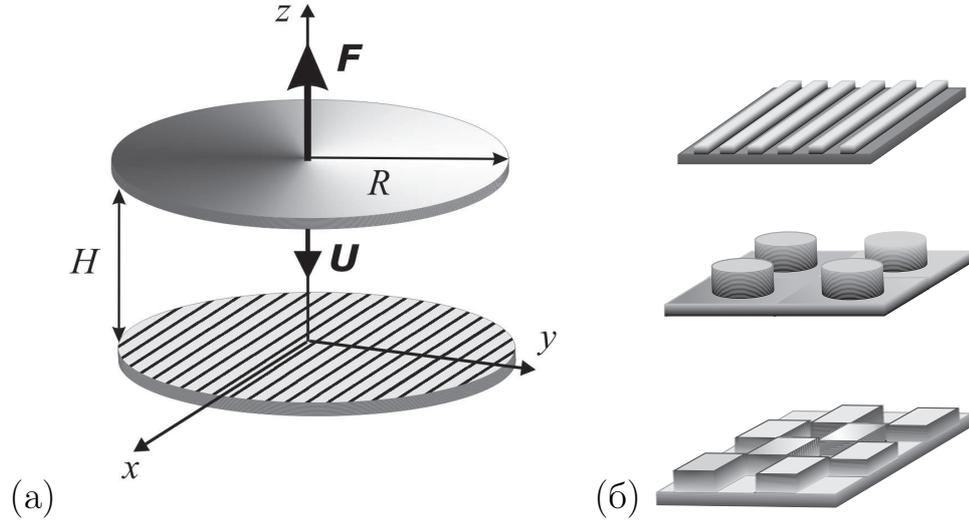


Рис. 3.1. (а) Схема рассматриваемой системы: гладкий гидрофильный диск движется навстречу супергидрофобной плоскости. (б) Примеры анизотропной (полосы) и изотропной (колонны, шахматная доска) текстур.

нашего случая с тонкой пленкой жидкости и малым числом Рейнольдса ($Re \ll 1$) уравнения можно существенно упростить, поскольку касательная компонента поля скорости велика по сравнению с нормальной составляющей ($v_\tau \gg v_z$), и $(\nabla_\tau \cdot \mathbf{v}_\tau) \ll \partial v_\tau / \partial z$. Тогда уравнение Навье-Стокса сводится к

$$\eta \frac{\partial^2 \mathbf{v}_\tau}{\partial z^2} \simeq \nabla_\tau p, \quad \frac{\partial p}{\partial z} \simeq 0 \quad (3.3)$$

где p - давление, $\mathbf{v}_\tau = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y$ - касательная к диску компонента скорости, а ∇_τ - дифференциальный оператор в плоскости (x, y) , заданный как

$$\nabla_\tau = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{e}_y \quad (3.4)$$

Уравнение неразрывности принимает вид

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} + (\nabla_\tau \cdot \mathbf{v}_\tau) = 0 \quad (3.5)$$

При $z = H$ имеет место обычное условие прилипания, а граничное условие при $z = 0$ отражает тензорное гидродинамическое скольжение

$$z = 0 : \quad (v_\tau)_i = (b_{\text{eff}})_{ij} \frac{\partial (v_\tau)_j}{\partial z}, \quad v_z = 0; \quad (3.6)$$

$$z = H : \quad \mathbf{v}_\tau = 0, \quad v_z = -U. \quad (3.7)$$

Здесь и далее используется индексная форма записи тензорных величин, предполагающая суммирование по парам повторяющихся индексов, а все индексы (i, j, k, \dots) могут быть равны x или y . В частности, первое уравнение из системы (3.3) принимает вид

$$\eta \frac{\partial^2 (v_\tau)_i}{\partial z^2} = \nabla_i p(x, y), \quad (3.8)$$

где $\nabla_i \equiv (\nabla_\tau)_i$.

Выражение (3.8) можно интегрировать дважды по z , что приводит к общему решению для касательной компоненты скорости $(v_\tau)_i$, $i = x, y$. В контексте классической задачи Рейнольдса эта операция дает две скалярные константы, которые следует определять через граничные условия. Так как в общем случае СГФ текстура является анизотропной, мы принимаем, что эти постоянные интегрирования имеют тензорный характер, что дает

$$(v_\tau)_i = \frac{\nabla_j p}{2\eta} (z^2 \delta_{ij} - A_{ij} z - B_{ij}). \quad (3.9)$$

Здесь δ_{ij} – двумерный дельта-символ Кронекера, A_{ij} и B_{ij} – постоянные тензоры, которые можно определить из условий (3.6) и (3.7). Сначала получаем

$$\frac{\partial (v_\tau)_i}{\partial z} = \frac{\nabla_j p}{2\eta} (2z \delta_{ij} - A_{ij}). \quad (3.10)$$

Затем путем подстановки (3.10) в (3.6) определяем отношение тензоров

$$B_{ik} = b_{ij} A_{jk}. \quad (3.11)$$

В итоге, используя условие (3.7) вместе с (3.11), находим

$$A_{ik} H + b_{ij} A_{jk} = H^2 \delta_{ik}. \quad (3.12)$$

Решая уравнения (3.11) и (3.12), определяем неизвестные константы в выражении (3.9) для тангенциальной скорости .

Чтобы упростить дальнейший анализ, приводим в соответствие базисные векторы и главные направления тензора длины скольжения $\{b_{ij}\}$

$$(\mathbf{b}_{\text{eff}}) = \begin{pmatrix} b_{\text{eff}}^{\parallel} & 0 \\ 0 & b_{\text{eff}}^{\perp} \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

где собственные значения $b_{\text{eff}}^{\parallel}$ и b_{eff}^{\perp} являются эффективными длинами скольжения в наиболее быстром и медленном направлениях, соответственно. Эти значения могут быть связаны с компонентами тензора эффективной проницаемости канала, который определяет средний поток жидкости в поперечном сечении канала, и, таким образом, зависят от ширины зазора H между СГФ плоскостью и диском.

Теперь компоненты $\{A_{ij}\}$ и $\{B_{ij}\}$ можно получить в явном виде:

$$A_{xx} = \frac{H^2}{H + b_{\text{eff}}^{\parallel}}; \quad A_{xy} = A_{yx} = 0; \quad A_{yy} = \frac{H^2}{H + b_{\text{eff}}^{\perp}}; \quad (3.14)$$

$$B_{xx} = b_{\text{eff}}^{\parallel} \frac{H^2}{H + b_{\text{eff}}^{\parallel}}; \quad B_{xy} = B_{yx} = 0; \quad B_{yy} = b_{\text{eff}}^{\perp} \frac{H^2}{H + b_{\text{eff}}^{\perp}}. \quad (3.15)$$

Выполнив интегрирование уравнения неразрывности (3.5)

$$U = \int_0^H (\nabla_{\tau} \mathbf{v}_{\tau}) dz, \quad (3.16)$$

получим выражение для относительной скорости поверхностей

$$U = \frac{H^3}{6\eta} \nabla_i \nabla_i p - \frac{H^2}{4\eta} \nabla_i (A_{ij} \nabla_j p) - \frac{H}{2\eta} \nabla_i (B_{ij} \nabla_j p), \quad (3.17)$$

которое представляет собой дифференциальное уравнение для давления

$$C_x \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + C_y \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} = -U, \quad (3.18)$$

где

$$C_x = \frac{H^3}{12\eta} \frac{H + 4b_{\text{eff}}^{\parallel}}{H + b_{\text{eff}}^{\parallel}} \quad (3.19)$$

$$C_y = \frac{H^3}{12\eta} \frac{H + 4b_{\text{eff}}^\perp}{H + b_{\text{eff}}^\perp} \quad (3.20)$$

Точное решение этого дифференциального уравнения с частными производными, которое удовлетворяет указанному выше граничному условию для давления на краю диска имеет вид [19]

$$p = p_0 + \frac{U}{2} \frac{(R^2 - r^2)}{(C_x + C_y)}, \quad r^2 = x^2 + y^2, \quad (3.21)$$

Сила гидродинамического сопротивления \mathbf{F} , действующая на гидрофильный диск радиусом R , противодействует силе, приложенной к СГФ поверхности. Заметим, что хотя анизотропия текстуры и приводит к снижению симметрии всей системы, результирующая сила по-прежнему направлена вдоль оси \mathbf{e}_z . Таким образом, составляющие $F_x = F_y$ исчезают из-за наличия зеркальных плоскостей, параллельных оси z . Обозначим единственную ненулевую компонента силы сопротивления как F , и рассчитаем её в первом приближении как интеграл по поверхности диска

$$F = 2\pi \int_0^R \left(p - p_0 - 2\eta \frac{dv_z}{dz} \right) r dr \quad (3.22)$$

Однако, при выполнении аппроксимации первого порядка, последний член подынтегрального выражения можно опустить, что даст

$$F = \frac{3\pi\eta UR^4}{2H^3} f^*, \quad (3.23)$$

где поправку на эффективное скольжение запишем в виде

$$f^* = \frac{F}{F_R} = 2 \left[\frac{H + 4b_{\text{eff}}^\parallel(H)}{H + b_{\text{eff}}^\parallel(H)} + \frac{H + 4b_{\text{eff}}^\perp(H)}{H + b_{\text{eff}}^\perp(H)} \right]^{-1}. \quad (3.24)$$

Таким образом, действительная поправка на СГФ скольжение является гармоническим средним поправок, выраженных через длины эффективного скольжения в двух основных направлениях

$$\frac{1}{f^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{f_\parallel^*} + \frac{1}{f_\perp^*} \right) \quad (3.25)$$

В случае изотропной текстуры, все направления эквивалентны $b_{\text{eff}}^{\parallel} = b_{\text{eff}}^{\perp} = b_{\text{eff}}$, таким образом,

$$f^* = \frac{F}{F_R} = \frac{H + b_{\text{eff}}(H)}{H + 4b_{\text{eff}}(H)} \quad (3.26)$$

Отметим подобие выражения (3.26) уравнению (3.2). Единственное различие состоит в том, что теперь длина скольжения – эффективная величина, зависящая от H . Очевидно, что случай $b_{\text{eff}}^{\parallel} = b_{\text{eff}}^{\perp} = 0$ соответствует $f^* = 1$ и приводит к уравнению (3.1).

3.1.2. Частные случаи

Для того чтобы получить количественную оценку уменьшения силы сопротивления, обусловленную наличием СГФ стенки, рассмотрим выражение (3.26) в приложении к некоторым конкретным анизотропным и изотропным текстурам, для которых известны аналитические выражения или численные значения $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}$.

Принимаем, что поверхность раздела жидкость/газ плоская без кривизны мениска, и СГФ поверхность выглядит как идеально гладкая со стандартным набором граничных условий: условие прилипания ($b_1 = 0$) на участках твердое тело-жидкость, условие частичного скольжения ($b_2 = b$) на участках газ-жидкость.

Прежде всего, рассмотрим анизотропную страйп-текстуру (Рис. 1.3(а)) Обозначим ширину скользких участков как δ . Доля участков твердое тело-жидкость равна $\phi_1 = (L - \delta)/L$, а участков газ-жидкость, соответственно, $\phi_2 = 1 - \phi_1 = \delta/L$. Используются те же приближения, что и в Главе 2.

Задача о движении жидкости по страйп-текстуре была рассмотрена в Главе 2. Длины эффективного скольжения $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}(H)$ для случая произвольной толщины канала рассчитаны численно, используя указанный выше подход.

Для широкого зазора ($H \gg L$) главные значения тензора эффективной длины скольжения имеют вид (2.29), (2.30). В случае узкого зазора ($H \ll L$) на страйп-текстуре достигаются верхняя и нижняя границы Винера (2.15).

В соответствии с уравнением (3.24), для того чтобы уменьшить силу сопротивления, необходимо максимизировать соотношение b_{eff}/H , но не абсолютные значения эффективной длины скольжения. Результаты расчетов для $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}/H$, представленные на рис. 2.2, показывают, что эти значения становятся существенными, если $H/L = O(0.1)$ и меньше. Это говорит о том, что для изучаемых ($\phi_2 < 0.99$) поверхностей эффект снижения гидродинамического сопротивления проявляется сильнее в пределе малого зазора $H \ll L$.

Это проиллюстрировано на рисунке 3.2, где для вычисления поправки f^* на эффективное скольжение в зависимости от H/L используются расчеты b_{eff} , сделанные для разных ϕ_2 and b/L . Действительно, в случае больших расстояний между поверхностями все кривые стремятся к $f^* = 1$. Другими словами, сила сопротивления оказывается такой же, что и в случае взаимодействия двух гидрофильных дисков, $F = F_R$. Этот вывод следует непосредственно из уравнения (3.24). Результаты, представленные на рис. 3.2, показывают, что в пределе узкого зазора гидродинамическое сопротивление снижается сильнее для больших ϕ_2 . Подстановка уравнений (2.38) в уравнение (3.24) позволяет дать количественную оценку этому важному результату:

$$f^* = \frac{2(H + 4b - 3b\phi_2)(H + b)}{2H^2 + 10bH + 8b^2 + 9b^2\phi_2 - 9b^2\phi_2^2} \quad (3.27)$$

Для малого локального скольжения $b/H \ll 1$ получено

$$f^* \simeq 1 - 3\frac{b}{H}\phi_2 \quad (3.28)$$

Более значимый предельный случай, который представляет минимально возможное (но достижимое) значение f^* для страйп-текстуры с заданной величиной ϕ_2 , можно достичь в случае высокого ($b/H \gg 1$) локального скольже-

ния

$$f^* \simeq \frac{2(4 - 3\phi_2)}{8 + 9\phi_2 - 9\phi_2^2} \quad (3.29)$$

Это выражение показывает, что f^* изменяется в интервале от 1 до 1/4, что совпадает с исходными ожиданиями.

Классическими примерами изотропных поверхностей являются текстура Шульгассера и “шахматная доска” (рис. 1.3(в) и (г)). Если $H \ll \min\{L, b\}$, то для таких текстур $b_{\text{eff}} = H/2$, а поправка к силе имеет вид

$$f^* = \sqrt{\frac{H + b}{H + 4b}}. \quad (3.30)$$

Для изотропных текстур, достигающих верхней (1.8) и нижней (1.9) границ Хашина-Штрикмана [14, 35] в пределе узкого зазора, выражение (3.26) дает соответственно нижнюю

$$f^* = \frac{(H + b)(8b - 3\phi_2 b + 2H)}{(H + 4b)(2b + 3\phi_2 b + 2H)} \quad (3.31)$$

и верхнюю

$$f^* = \frac{2H + 5b - 3\phi_2 b}{2H + 5b + 3\phi_2 b} \quad (3.32)$$

границы для поправки к силе сопротивления. Заметим, что нижняя граница для f_{eff}^* соответствует верхней границе для b_{eff} , и наоборот. Результаты, полученные для этих изотропных текстур в пределе узкого зазора показаны на рисунке 3.3. Видно, что все значения f^* лежат внутри интервала, ограниченного значениями (3.31) и (3.32).

Для того, чтобы более подробно изучить влияние изотропии/анизотропии поверхности, одна из кривых, соответствующих геометрии полос (страйпов) при $H \ll L$ воспроизведена на рисунке 3.3 в соответствующих координатах. Установлено, что результаты для страйп-текстуры также лежат внутри границ Хашина-Штрикмана для f^* . Это свидетельствует о том, что в общем случае анизотропии не будет способствовать уменьшению/повышению силы сопротивления.

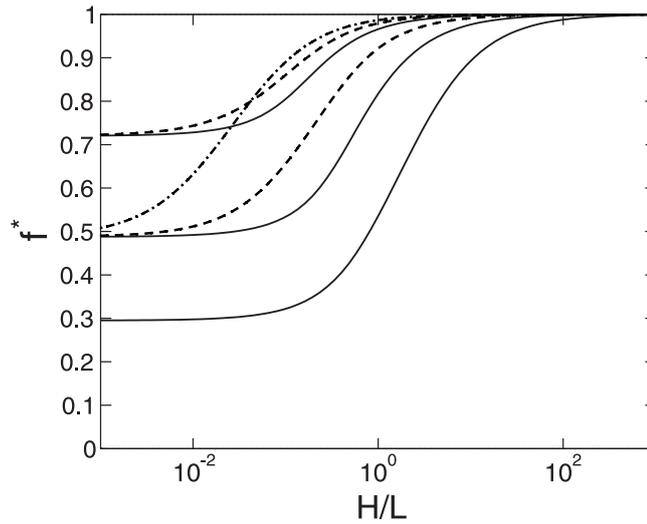


Рис. 3.2. Поправка к силе сопротивления, f^* , в зависимости от относительной ширины зазора H/L между диском и супергидрофобной страйп-текстурой. Сплошные кривые соответствуют локальной длине скольжения $b/L = 10$ (сверху вниз $\phi_2 = 0.2, 0.5$ и 0.9), пунктирные кривые – $b/L = 0.1$ (сверху вниз $\phi_2 = 0.2$ и 0.5), штрих-пунктирная кривая – $b/L = 0.01$ и $\phi_2 = 0.5$.

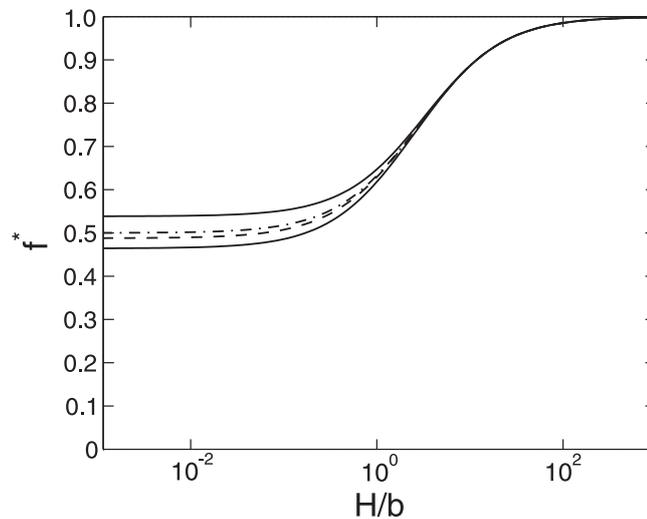


Рис. 3.3. Поправка к силе сопротивления, f^* , в зависимости от b/H [при $\phi_2 = 0.5$] в пределе тонкого зазора ($H \ll L$) для следующих геометрий СГФ поверхности: анизотропная текстура полос, достигающая границ Винера (пунктирная кривая); изотропные текстуры, достигающие максимума и минимума Хашина-Штрикмана (сплошные кривые); текстура “шахматная доска” (штрих-пунктирная кривая).

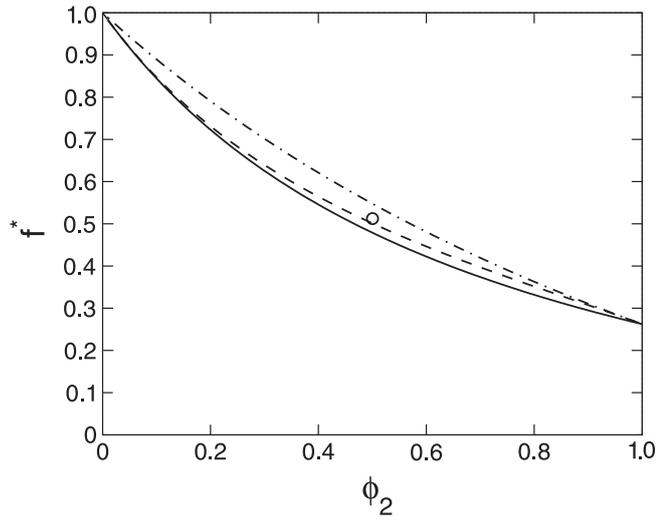


Рис. 3.4. Поправка к силе сопротивления, f^* , как функция доли скользких участков ϕ_2 [при $b/H = 15$] в пределе тонкого зазора ($H \ll L$) для следующих геометрий СГФ поверхности: анизотропная страйп-текстура (пунктирная кривая); изотропные текстуры, достигающие максимума (сплошная) и минимума (штрих-пунктирная) Хашина-Штрикмана; текстура “шахматная доска” и текстура Шульгассера (символ-круг).

Из данных, представленных на рис. 3.3, следует, что на очень больших расстояниях, сопротивление такое же, как в классической задаче Рейнольдса с двумя гидрофильными поверхностями (отсутствие скольжения). Вычисления показывают, что при $b/H \ll 1$ уместной аппроксимацией f^* для всех текстур было бы уравнение (3.28). Такое универсальное поведение подтверждается совпадением всех кривых, показанных на рис. 3.3 в этом пределе. В случае, когда зазор гораздо меньше локальной длины скольжения на газовом участке ($b/H \gg 1$), поправка на эффективное скольжение становится меньше и асимптотически стремится к постоянному значению. Для границ Хашина-Штрикмана они могут быть рассчитаны как

$$f^* \simeq \frac{8 - 3\phi_2}{4(2 + 3\phi_2)}, \quad f^* \simeq \frac{5 - 3\phi_2}{5 + 3\phi_2} \quad (3.33)$$

Соответственно, для текстуры Шульгассера $f^* \simeq 1/2$ в этом пределе, что хорошо видно из рисунка 3.3.

Изложенные выше результаты позволяют предположить, что ключевым

параметром, отвечающим за уменьшение силы сопротивления, является поверхностная доля газовых участков ϕ_2 в контакте с жидкостью. Это проиллюстрировано на рис. 3.4, где (при относительно больших b/H) величина f^* построены в зависимости от доли участка жидкость-газ ϕ_2 для различных текстур. Если $\phi_2 \rightarrow 0$, то поправка к силе сопротивления стремится к абсолютному максимуму $f^* = 1$ для всех текстур. В наиболее интересном пределе, когда $\phi_2 \rightarrow 1$, поправка достигает минимально возможного значения $f^* = 1/4$, при условии, что b/H достаточно велико. Отметим также, что при малом ϕ_2 результаты, полученные для страйп-текстур ближе к нижней границе Хашина-Штрикмана для f^* . В противоположность этому, для больших ϕ_2 полосы уменьшают сопротивление так же, как изотропная текстура, достигающая верхней границы Хашина-Штрикмана для f^* .

3.2. Сила гидродинамического сопротивления, действующая на сферу

Здесь мы рассмотрим явления, которые происходят, когда гидрофильная сфера с радиусом R начинает движение в сторону СГФ плоскости со скоростью U (так называемая задача Тейлора, рис. 3.5). В случае гидрофильных поверхностей гидродинамическая сила имеет вид [42]:

$$F_T = \frac{6\pi\eta UR^2}{h} \quad (3.34)$$

где зазор h мал по сравнению с радиусом сферы R ($h \ll R$). Здесь η – динамическая вязкость жидкости.

В случае гладкой гидрофобной плоскости, для которой характерна постоянная длина скольжения b , в выражении 3.34 следует сделать поправку

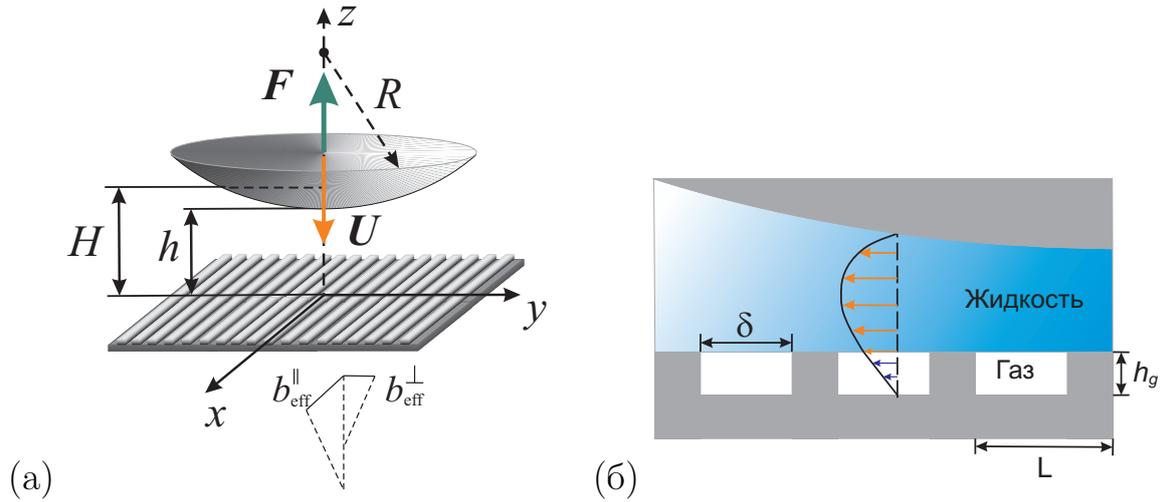


Рис. 3.5. (а) Схематическое изображение гидрофильной сферы, движущейся навстречу супергидрофобной страйп-текстуре. (б) Модельное представление супергидрофобной поверхности с плоской границей раздела фаз и кусочно-постоянной локальной длиной скольжения.

на скольжение [42, 116]:

$$f^* = \frac{F}{F_T} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \frac{3h}{2b} \left[\left(1 + \frac{h}{4b} \right) \times \ln \left(1 + \frac{4b}{h} \right) - 1 \right] \right\} \quad (3.35)$$

Отсюда видно, что гидрофобное скольжение может существенно уменьшить силу гидродинамического сопротивления, если h порядка $4b$ или меньше. Уравнение (3.35) часто используется для предварительной оценки величины скольжения из эксперимента. Гетерогенная природа супергидрофобной текстуры не позволяет точно рассчитать течение жидкости по сложным областям, особенно в случае анизотропных поверхностей. Поэтому представляется актуальным использование метода эффективного скольжения для решения этой проблемы.

3.2.1. Вывод уравнений в общем случае

Рассмотрим гидрофильную сферу, движущуюся с постоянной скоростью U в вязкой несжимаемой жидкости навстречу супергидрофобной плоскости

в состоянии Касси (Рис. 3.5). Поверхность раздела между жидкостью и газом полагается плоской, без кривизны мениска.

Супергидрофобной поверхность представляет собой анизотропную текстуру периодических полос с чередующимися участками низкого частичного скольжения b_1 (твердое тело-жидкость) и высокого частичного скольжения b_2 (газ-жидкость). Обозначим δ ширину участков с высоким скольжением. Доля участков твердое тело-жидкость будет обозначена как $\phi_1 = (L - \delta) / L$, а участков газ-жидкость, соответственно, $\phi_2 = 1 - \phi_1 = \delta / L$.

Течение жидкости в зазоре между сферой и СГФ плоскостью описывается уравнениями Стокса (3.3), (3.5), а граничные условия на сближающихся поверхностях будут иметь вид (3.6), (3.7). Поверхность сферы вблизи оси Oz аппроксимируется параболоидом вращения

$$H = h + \frac{r^2}{2R} + O(r^4) \quad (r \ll R), \quad (3.36)$$

где $r^2 = x^2 + y^2$. Решение для компонент скорости, тангенциальных к СГФ плоскости, имеет вид (3.9). Диагонализируем тензор эффективной длины скольжения \mathbf{b}_{eff} путем совмещения оси Ox с направлением оси “быстрого” скольжения $b_{\text{eff}}^{\parallel}$, которая всегда перпендикулярна “медленной” оси наименьшего скольжения вперед b_{eff}^{\perp} . Аналогично случаю с диском получаем дифференциальное уравнение для определения давления:

$$-\eta U = \frac{\partial}{\partial x} \left[H k_{\parallel}(H) \frac{\partial p}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[H k_{\perp}(H) \frac{\partial p}{\partial x} \right], \quad (3.37)$$

где $k_{\parallel, \perp}$ - проницаемости плоского канала толщиной H , одна стенка которого является супергидрофобной

$$k_{\parallel, \perp} = \frac{H^2}{12} \left[\frac{H + 4b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}(H)}{H + b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}(H)} \right] = k \times k_{\parallel, \perp}^*. \quad (3.38)$$

Здесь $k = H^2/12$ – изотропная проницаемость плоского гидрофильного канала той же толщины, и $k_{\parallel, \perp}^*$ - поправки на эту проницаемость, появившиеся за счет супергидробного скольжения.

Точное решение уравнения (3.37) представляет собой нетривиальную задачу, так как в общем случае нарушенная симметрия задачи, обусловленная анизотропией текстуры, не позволяет использовать стандартные упрощения такие, как запись $p(x, y)$ в виде $p(H)$ [42, 117]. Поскольку $k_{\parallel, \perp}$ является радиально симметричной, то более удобный способ решения уравнения (3.37) – это использование полярных координат [21].

$$\begin{aligned}
-\eta U = & \frac{\partial}{\partial r} \left(H \langle k \rangle \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{H \langle k \rangle}{r} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{H \langle k \rangle}{r^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \varphi^2} \\
& + \cos 2\varphi \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(H \Delta k \frac{\partial p}{\partial r} \right) - \frac{H \Delta k}{r} \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{H \Delta k}{r^2} \frac{\partial^2 p}{\partial \varphi^2} \right] \\
& - \frac{\sin 2\varphi}{r} \left[2H \Delta k \frac{\partial^2 p}{\partial r \partial \varphi} + \left(\frac{d(H \Delta k)}{dr} - \frac{2H \Delta k}{r} \right) \frac{\partial p}{\partial \varphi} \right],
\end{aligned} \tag{3.39}$$

где

$$\langle k \rangle(r) = \frac{k_{\parallel} + k_{\perp}}{2}, \quad \Delta k(r) = \frac{k_{\parallel} - k_{\perp}}{2},$$

с граничными условиями

$$p(R, \varphi) = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial r}(0, \varphi) = 0. \tag{3.40}$$

Поскольку $R \gg \max\{b, L, h\}$, условие для давления принимает вид $p(r \rightarrow \infty) = 0$.

Решение уравнения (3.39) в общем случае ($\Delta k \neq 0$) не является радиально симметричным из-за слагаемых, которые пропорциональны $\cos 2\varphi$ и $\sin 2\varphi$. Однако оно симметрично по отношению к осям x и y :

$$p = p_0(r) + p_1(r) \cos 2\varphi + p_2(r) \cos 4\varphi + \dots \tag{3.41}$$

Сила гидродинамического сопротивления:

$$F(h) = F_T f^* = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} p r d\varphi dr = 2\pi R \int_h^{\infty} p_0 dH \tag{3.42}$$

Следует отметить, что слагаемые с $\cos(2\pi\varphi)$ дают нулевой вклад в выражение для силы после выполнения интегрирования на интервале $[0, 2\pi]$ и,

что только изотропная часть давления p_0 , вносит вклад в силу сопротивления.

В ряде предельных случаев, например, когда расстояние между поверхностями мало ($h \ll L$) или велико ($h \gg L$), распределение давления можно с достаточно высокой точностью считать радиально симметричным [21]. После того как это допущение сделано, уравнение (3.39) может быть записано следующим образом:

$$-\eta U = \frac{\partial}{\partial r} \left(H \langle k \rangle \frac{\partial \tilde{p}}{\partial r} \right) + \frac{H \langle k \rangle}{r} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial r} \quad (3.43)$$

В данном случае мы используем символ “тильда” для того, чтобы отличать приближенное решение \tilde{p} от p_0 , которая является изотропной частью общего решения (3.41). Проинтегрировав уравнение (3.43), получаем

$$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial r} = -\frac{\mu U r}{2H \langle k \rangle} = -\frac{12\eta U r}{H^3 \left[k_{\parallel}^* (H) + k_{\perp}^* (H) \right]} \quad (3.44)$$

что в результате позволяет записать $p(x, y)$ как функцию $H(x, y)$:

$$\frac{\tilde{p}(H)}{12\eta U R} = \int_H^{\infty} \frac{dH'}{H'^3 \left(k_{\parallel}^* + k_{\perp}^* \right)} \quad (3.45)$$

Затем может быть найдена сила гидродинамического сопротивления.

$$F = F_T f^* = 2\pi R \int_h^{\infty} \tilde{p} dH \quad (3.46)$$

В общем случае давление и сила могут быть найдены численно, что требует подробной информации о собственных значениях тензора эффективной длины скольжения конкретной СГФ текстуры. В некоторых случаях возможны асимптотические решения, которые одинаковы для всех текстур [21].

3.2.2. Асимптотические решения

Для случая широкого зазора, $h \gg L$, поправки на проницаемость (3.38) таковы:

$$k_{\parallel}^* \simeq 1 + \frac{3b_{\text{eff}}^{\parallel}}{H}, \quad k_{\perp}^* \simeq 1 + \frac{3b_{\text{eff}}^{\perp}}{H} \quad (3.47)$$

Даже для поверхностей с высоким локальным скольжением ($b_2 \gg L$) собственные значения тензора эффективной длины скольжения не зависят от ширины зазора и малы по сравнению с ней [19]. В результате

$$\langle k \rangle = 1 + \frac{3(b_{\text{eff}}^{\parallel} + b_{\text{eff}}^{\perp})}{H} + O(\epsilon^2),$$

$$\Delta k = \frac{3(b_{\text{eff}}^{\parallel} - b_{\text{eff}}^{\perp})}{H} [1 + O(\epsilon)],$$

где $\epsilon = \Delta k(0)/\langle k \rangle(0) \ll 1$ и $\Delta k/\langle k \rangle \propto b_{\text{eff}}^{\parallel}/H \ll 1$. Таким образом, решение уравнения (3.39) может быть построено в виде степенного ряда по малой величине ϵ . При этом можно пренебречь асимметричной частью поля давления по сравнению с радиально симметричной частью, которая аппроксимируется \tilde{p} с высокой точностью $p_0 = \tilde{p} [1 + O(\epsilon^2)]$ [21]. Тогда поправку на супергидрофобное скольжение можно записать как

$$f^* \simeq 1 - \frac{b_{\text{eff}}^{\parallel} + b_{\text{eff}}^{\perp}}{2h} \quad (3.48)$$

что совпадает с результатом, полученным ранее для текстур-бороздок в состоянии Венцеля [118]. С физической точки зрения, уравнение (3.48) означает, что анизотропная супергидрофобная поверхность, находящаяся на расстоянии h от вершины сферы, эквивалентна плоскости без скольжения, расположенной на расстоянии $h + (b_{\text{eff}}^{\parallel} + b_{\text{eff}}^{\perp})/2$. Таким образом, сдвиг этой плоскости без скольжения от реальной супергидрофобной поверхности равен среднему собственным значениям эффективного тензора длины скольжения [21].

Для поверхностей с низким скольжением $b_2 \ll H$, уравнение (3.48) можно упростить дальше, так как в этом случае тензор эффективной длины скольжения является изотропным, определяется средней по поверхности длиной скольжения [16, 18]. В результате

$$f^* \simeq 1 - \frac{b_1\phi_1 + b_2\phi_2}{h} \quad (3.49)$$

Для случая узкого зазора, $H \ll L$ и поверхностей с низким скольжением, $b_2 \ll H$ течение также изотропно [35], а проницаемости задаются уравнением (3.47). В результате, поправка на супергидрофобное скольжение будет определяться уравнением (3.49).

В других ситуациях f^* оказывается чувствительной к геометрии узора, и поэтому ее следует рассчитывать отдельно для каждой интересующей нас текстуры.

3.2.3. Произвольный зазор, твердые области без скольжения.

Будем рассматривать анизотропную страйп-текстуру в состоянии Касси, полагая отсутствие скольжения на твердых участках ($b_1 = 0$) и заданную произвольную длину скольжения b на газовых участках ($b_2 = b$). В этом случае собственные значения \mathbf{b}_{eff} можно найти численно [17], тогда как приближенные аналитические результаты были получены в пределе узких и широких каналов [17, 18, 35].

Расчеты b_{eff}/H , выполненные для нескольких b/L , были использованы при вычислении давления, и поправки на эффективное скольжение f^* как функции h/L (Рис. 3.6). В этом численном примере $\phi_2 = 0.5$. Все расчеты были выполнены в предположении радиально симметричного поля давления $p = \tilde{p}(H)$, что дало обоснованно точные результаты даже для промежуточных расстояний h/L , то есть для случая, когда эффективное скольжение быстро меняется с расстоянием между поверхностями [17, 21].

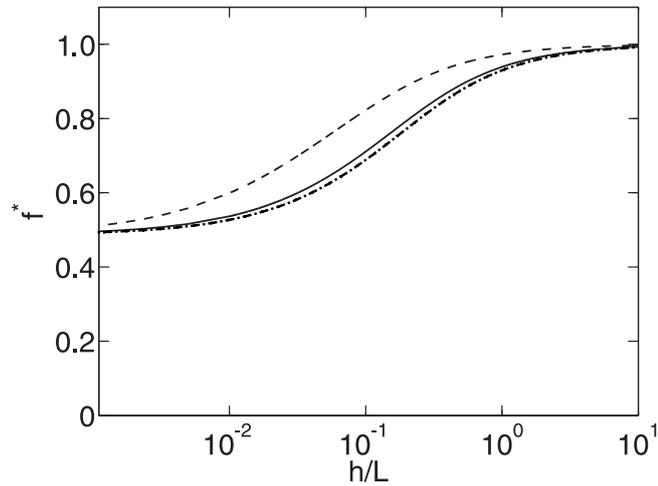


Рис. 3.6. Значения поправки f^* к силе сопротивления, действующей на сферу, как функция расстояния между сферой и СГФ поверхностью h/L , вычисленной при $b_1 = 0$ и $b_2/L = 10$ (штрих-пунктирная), 1 (сплошная) и 0.1 (пунктирная кривая). Доля газовых участков на СГФ поверхности $\phi_2 = 0.5$

Как видно из рисунка 3.6, все кривые на больших расстояниях сходятся к $f^* = 1$, т. е. сила сопротивления такая, которая могла бы быть и в случае гидрофильной плоскости, $F = F_T$. Такой вывод является непосредственным следствием формулы (3.48), и он справедлив для любой, сколь угодно большой, локальной длины скольжения b на газовых участках. Поправка на супергидрофобное скольжение значительно уменьшается, когда h становится порядка L и меньше. Видно, что результатом увеличения b является уменьшение силы сопротивления в случае больших и промежуточных расстояний. Однако, при $h \ll L$, все кривые, как правило, стремятся к константе, которая не зависит от величины локальной длины скольжения на газовых областях.

На рисунке 3.7 приведены кривые, рассчитанные для $b/L = 10$ при различных долях газовой фазы на поверхности. Результаты показывают, что поправка на эффективное скольжение стремится к уменьшению с увеличением ϕ_2 , и что для каждого ϕ_2 существует некоторое минимальное значение f^* . Теперь дадим количественную оценку этому важному результату. Когда

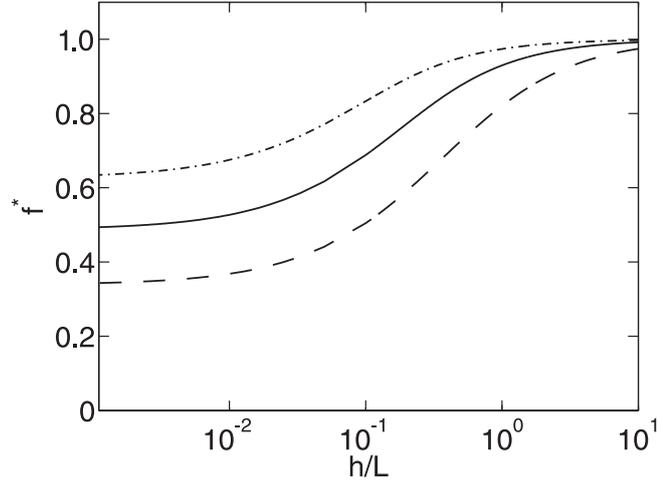


Рис. 3.7. Значения поправки f^* к силе сопротивления, действующей на сферу, как функция расстояния между сферой и СГФ поверхностью h/L , вычисленной при $b_1 = 0$, $b_2/L = 10$ для различной доли скользких участков: $\phi_2 = 0.3$ (штрих-пунктирная), 0.5 (сплошная), 0.8 (пунктирная кривая).

$b_1 = 0$, $b_2 = b$ и $h \ll \min \{b, L\}$, поправки на проницаемость (3.38) принимают вид

$$k_{\parallel}^* = 1 + 3\phi_2, \quad k_{\perp}^* = \frac{4}{4 - 3\phi_2}, \quad (3.50)$$

то есть отношение $k_{\parallel}^*/k_{\perp}^*$ не зависит от H , и \tilde{p} совпадает с точным решением уравнения (3.43). Из формул (3.45) и (3.46) следует

$$\frac{\tilde{p}(H)}{3\mu UR} = \frac{2(4 - 3\phi_2)}{(8 + 9\phi_2 - 9\phi_2^2)H^2}, \quad (3.51)$$

$$f^* = \frac{2(4 - 3\phi_2)}{8 + 9\phi_2 - 9\phi_2^2}. \quad (3.52)$$

Этот результат совпадает с полученным выше выражением, которое описывает взаимодействие диска с подобной СГФ поверхностью [19], что отражено в первом параграфе этой главы. Из этого выражения также следует, что в пределе малого расстояния между сферой и СГФ поверхностью f^* зависит только от поверхностной доли газовой фазы.

Так как ϕ_2 является одним из ключевых параметров, определяющих снижение силы сопротивления, то мы можем изобразить графически поправку

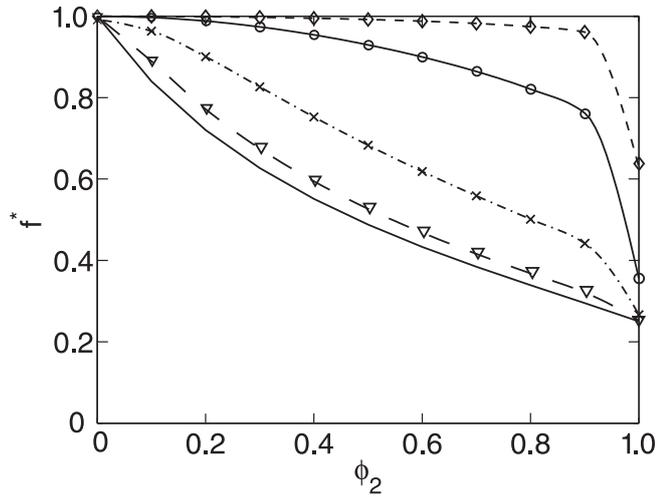


Рис. 3.8. Поправка на супергидрофобное скольжение к силе сопротивления, действующей на сферу, в зависимости от доли газовых участков на СГФ страйн-текстуре. Локальные длины скольжения на твердых и газовых участках соответственно $b_1 = 0$ и $b_2/L = 10$. Снизу вверх кривые с символами соответствуют расстояниям $h/L = 0.01, 0.1, 1$ и 10 . Сплошная линия без символов соответствует результатам, полученным в пределе $h \ll \min\{b_2, L\}$.

на СГФ скольжение как функцию ϕ_2 при нескольких h/L (Рис. 3.8). Из рисунка видно, что если $\phi_2 \rightarrow 0$, то поправка на СГФ скольжение стремится к своему абсолютному максимуму $f^* = 1$. В наиболее интересном пределе, $\phi_2 \rightarrow 1$, мы можем достичь минимально возможной поправки на скольжение, $f^* \rightarrow 1/4$, при условии, что b/L достаточно большое.

3.3. Выводы по третьей главе

1. Уменьшение силы гидродинамического сопротивления, действующей на гидрофильный диск, представлено в терминах поправочного множителя к формуле Рейнольдса. Выведено точное аналитическое выражение для этой поправки.

2. Уменьшение силы гидродинамического сопротивления, действующей на гидрофильную сферу, представлено в терминах поправочного множителя к формуле Тейлора.

3. Эффект уменьшения силы гидродинамического сопротивления становится существенным при сближении поверхностей на расстояния порядка характерного масштаба текстуры L и меньше. Основное влияние на величину силы сопротивления оказывает доля скользких (газовых) участков на супергидрофобной поверхности.

Электроосмос вблизи супергидрофобных поверхностей

Электроосмос (ЭО) – движение раствора электролита вблизи заряженной поверхности под действием приложенного электрического поля. В настоящее время изучение этого явления представляет интерес в связи с решением проблем транспорта и смешивания жидкостей на микронных масштабах, то есть когда течения, инициируемые давлением, и инерционные неустойчивости подавляются вязкостью.

В ранних работах [39, 40] при рассмотрении электроосмоса вблизи СГФ поверхностей использовалось приближение идеального скольжения на газовых участках ($b \rightarrow \infty$). В настоящей работе рассматривается более общий случай электроосмотического течения по супергидрофобным поверхностям с условиями произвольного локального скольжения ($0 < b < \infty$, рис.4.1).

4.1. Течение вблизи супергидрофобной плоскости с полосатой текстурой

В качестве модельной системы рассматривается периодическая супергидрофобная страйп - текстура в контакте с раствором симметричного (1:1) электролита. При этом соотношения между периодом текстуры L , локальной длиной скольжения b и длиной Дебая λ_D , в общем случае, произвольны. Жидкость приводится в движение приложенным электрическим полем $\mathbf{E}_t = E_t \mathbf{e}_x$. Для случая наномасштабных текстур ($L < 1$ мкм), мы пренебрегаем конвективным переносом ионов (поскольку $Pe = UL/D \ll 1$ для коэффициента диффузии ионов $D = 10^{-6}$ см²/с) и в результате приходим

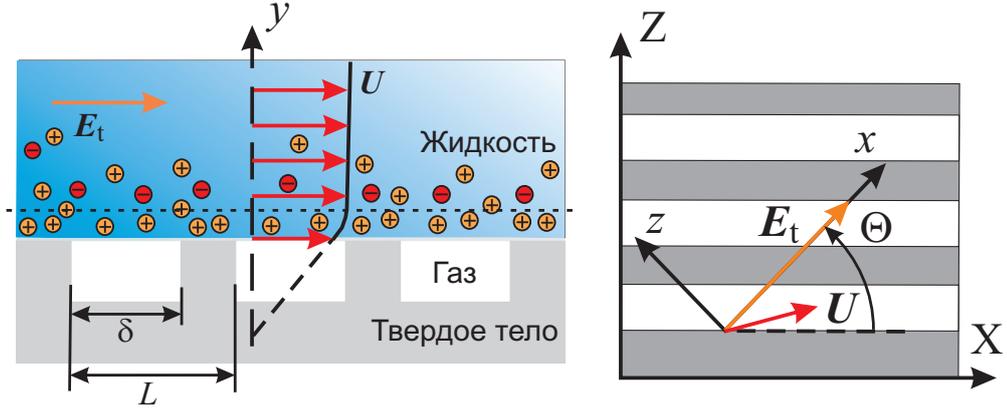


Рис. 4.1. (Слева) Схема электроосмоса на супергидрофобной поверхности. (Справа) Иллюстрация анизотропного ЭО течения: $\Theta = \pi/2$ соответствует течению поперек полос, а $\Theta = 0$ – течению вдоль полос.

к заключению, что влияние концентрационной поляризации [119] на распределение потенциала Φ в данной постановке задачи пренебрежимо. Также используется приближение слабого внешнего электрического поля ($E_t L \ll \zeta$) и слабо заряженной поверхности ($\zeta \ll k_B T/e$), так что потенциал Φ удовлетворяет линеаризованному уравнению Пуассона-Больцмана:

$$\nabla^2 \Phi \simeq \kappa^2 \Phi \quad (4.1)$$

с граничным условием заданной плотности электрического заряда на поверхности:

$$y = 0 : \quad \varepsilon \partial_y \Phi = -q(x, z), \quad (4.2)$$

где плотность заряда на композитной СГФ поверхности моделируется кусочно-постоянной функцией вида (2.9):

$$q(x) = \begin{cases} q^{(2)}, & |x| \leq \delta/2, \\ q^{(1)}, & \delta/2 < |x| \leq L/2, \end{cases} \quad (4.3)$$

(ось x направлена поперек полос).

Течение жидкости удовлетворяет уравнениям Стокса с учетом объёмной плотности электрической силы:

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p + \varepsilon (\nabla^2 \Phi) \mathbf{E}_t, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.4)$$

и граничным условиям на супергидрофобной плоскости $y = 0$:

$$u_t = b(x, z) \partial_y u_t, \quad (4.5)$$

$$\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{u} = v = 0 \quad (4.6)$$

где u_t – касательная к поверхности компонента скорости, $b(x, z)$ – локальная длина скольжения, заданная функцией вида (2.9), а \mathbf{e}_y – нормаль к поверхности.

На расстоянии $y \rightarrow \infty$ от поверхности локальная скорость жидкости $\mathbf{u} = (u, v, w)$ стремится к постоянному значению – скорости электроосмотического скольжения

$$U_{eo} = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_t, \quad (4.7)$$

и выполняются условия

$$\Phi \rightarrow 0, \quad \partial u / \partial y \rightarrow 0. \quad (4.8)$$

При продольной ориентации \mathbf{E}_t относительно направления полос ($\Theta = 0$) не равна нулю только компонента скорости, параллельная \mathbf{E}_t . В случае, если внешнее поле приложено поперек полос ($\Theta = \pi/2$), нормальная компонента скорости $\mathbf{u} \cdot \mathbf{e}_y = v$ равна нулю только при $y = 0$, но не обращается в нуль в объеме жидкости вследствие условия несжимаемости.

4.1.1. Решение для произвольной ширины ДЭС

Течение вдоль полос ($\Theta = 0$). В этой конфигурации остается только x -компонента скорости ($\mathbf{u} = \mathbf{e}_x u(y, z)$), и уравнение Стокса принимает вид

$$(\partial_y^2 + \partial_z^2) u = \varepsilon \kappa^2 \Phi E_t \quad (4.9)$$

Представим плотность заряда на поверхности в виде ряда Фурье:

$$q(z) = \langle q \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} q_n \cos \lambda_n z, \quad (4.10)$$

и тогда потенциал можно записать как

$$\Phi(y, z) = \frac{\langle q \rangle}{\varepsilon \kappa} e^{-\kappa y} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q_n}{\varepsilon \xi_n} e^{-\xi_n y} \cos \lambda_n z \quad (4.11)$$

где $\xi_n = \sqrt{\kappa^2 + \lambda_n^2}$, $\lambda_n = 2n\pi/L$, $\langle q \rangle = q^{(1)}\phi_1 + q^{(2)}\phi_2$ и

$$q_n = \frac{2(q^{(2)} - q^{(1)})}{\pi n} \sin \frac{\pi n \delta}{L} \quad (4.12)$$

Таким образом, решение уравнения (4.9) для скорости $u(y, z)$ можно записать в виде

$$u(y, z) = U_{\text{eo}}^{\parallel} + \sum_{n=1}^{\infty} U_n e^{-\lambda_n y} \cos \lambda_n z + \frac{\varepsilon E_t}{\eta} \Phi \quad (4.13)$$

Течение поперек полос ($\Theta = \pi/2$). В этом случае задача решается в терминах функции тока ψ , определенной следующим образом:

$$\partial_y \psi = u, \quad \partial_x \psi = -v, \quad (4.14)$$

и удовлетворяющей уравнению

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi = E_t \frac{\varepsilon \kappa^2}{\eta} \frac{\partial \Phi}{\partial y}. \quad (4.15)$$

Периодическое решение для $\psi(x, y)$ имеет вид

$$\psi(x, y) = U_{\text{eo}}^{\perp} y + \sum_{n=1}^{\infty} (f_n + g_n y) e^{-\lambda_n y} \cos \lambda_n x + \frac{E_t \varepsilon}{\kappa^2 \eta} \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad (4.16)$$

откуда получаем компоненты скорости:

$$\begin{aligned} u &= \sum_{n=1}^{\infty} [g_n - \lambda_n (f_n + g_n y)] e^{-\lambda_n y} \cos(\lambda_n x) \\ &+ U_{\text{eo}}^{\perp} + \frac{E_t \varepsilon}{\kappa^2 \eta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}, \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$v = \sum_{n=1}^{\infty} \lambda_n (f_n + g_n y) e^{-\lambda_n y} \sin(\lambda_n x) - \frac{E_t \varepsilon}{\kappa^2 \eta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y}. \quad (4.18)$$

Кроме того, из условия (4.6) следует, что $f_n = E_t q_n / (\kappa^2 \eta)$.

Чтобы найти неизвестные коэффициенты U_n , g_n и искомую скорость электроосмоса вдали от супергидрофобной поверхности $U^{\parallel, \perp}$, следует подставить (4.13) и (4.17) в граничное условие (4.5) с кусочно-постоянной локальной длиной скольжения, которая на одном периоде текстуры задается функцией вида (2.9). В результате получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} U_{\text{eo}}^{\parallel} &+ \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta \kappa} + \sum_{n=1}^{\infty} U_n (1 + b(z) \lambda_n) \cos \lambda_n z \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{E_t q_n}{\eta \xi_n} (1 + b(z) \xi_n) \cos \lambda_n z \\ &= -b(z) \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta}, \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} U_{\text{eo}}^{\perp} &+ \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta \kappa} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (1 + 2b(x) \lambda_n) \cos \lambda_n x \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} c_n(x) \cos \lambda_n x = -b(x) \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

где

$$a_n = g_n + E_t q_n (\xi_n - \lambda_n) / (\eta \kappa^2), \quad (4.21)$$

$$c_n(x) = 2b(x) \lambda_n E_t q_n (\xi_n - \lambda_n) / (\eta \kappa^2) - b(x) E_t q_n / \eta. \quad (4.22)$$

В общем случае уравнения (4.19) и (4.20) могут быть записаны в виде систем уравнений с двойными тригонометрическими рядами, которые могут быть решены численно стандартным методом, использованном в Главе 2 (см. Приложение В).

Ситуация $q^{(1)} = q^{(2)} = q$ допускает аналитическое решение для $U_{\text{eo}}^{\parallel,\perp}$. Поскольку $q_n = 0$, то из уравнений (4.19)-(4.20) получаем точный результат:

$$U_{\text{eo}}^{\parallel,\perp} = -\frac{E_t q}{\eta \kappa} \left(1 + \kappa b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp} \right), \quad (4.23)$$

где $b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp}$ для рассматриваемой текстуры полос определяются выражениями (2.29) и (2.30). Это выражение справедливо для любой величины λ_D/L .

В предельных случаях $\kappa L \gg 1$ и $\kappa L \ll 1$ также можно получить аналитические выражения для скорости электроосмоса.

4.1.2. Длина Дебая мала по сравнению с масштабом неоднородности

Под *тонким* двойным электрическим слоем будет понимать ситуацию, когда характерный масштаб супергидрофобной текстуры (период) L велик по сравнению с радиусом Дебая $\lambda_D = \kappa^{-1}$, то есть $\kappa L \gg 1$. С точностью до величин второго порядка малости получаем $\xi_n \simeq \kappa + O(\lambda_n/\kappa)$, $a_n \simeq g_n + E_t q_n / (\eta \kappa)$, $c_n(x) \simeq 2b(x)\lambda_n E_t q_n / (\eta \kappa) - b(x) E_t q_n / \eta$. Уравнение (4.19) примет вид

$$U_{\text{eo}}^{\parallel} + \sum_{n=1}^{\infty} U_n (1 + b\lambda_n) \cos \lambda_n z = -\frac{E_t q^{(2)}}{\eta \kappa} (1 + \kappa b), \quad |z| \leq \delta/2, \quad (4.24)$$

$$U_{\text{eo}}^{\parallel} + \sum_{n=1}^{\infty} U_n \cos \lambda_n z = -\frac{E_t q^{(1)}}{\eta \kappa}, \quad \delta/2 < |z| \leq L/2, \quad (4.25)$$

а уравнение (4.20) перепишем следующим образом:

$$U_{\text{eo}}^{\perp} + \sum_{n=1}^{\infty} g_n (1 + 2b\lambda_n) \cos \lambda_n x = -\frac{E_t q^{(2)}}{\eta \kappa} (1 + \kappa b), \quad |x| \leq \delta/2, \quad (4.26)$$

$$U_{\text{eo}}^{\perp} + \sum_{n=1}^{\infty} g_n \cos \lambda_n x = -\frac{E_t q^{(1)}}{\eta \kappa}, \quad \delta/2 < |x| \leq L/2. \quad (4.27)$$

Сравнение этих выражений с уравнениями (Б.2) и (Б.3) позволяет сделать вывод [20], что скорость электроосмоса при течении в главных направлениях текстуры ($\Theta = 0$ и $\pi/2$) и $\kappa L \gg 1$ определяется следующим образом:

$$U_{\text{eo}}^{\parallel,\perp} \simeq -\frac{E_t}{\eta} \left(\frac{q^{(1)}}{\kappa} + b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp} \frac{q^{(2)} - q^{(1)} + q^{(2)}\kappa b}{\kappa b} \right), \quad \kappa L \gg 1. \quad (4.28)$$

Это выражение, справедливое для любой произвольной длины скольжения на газовых участках b , связывает скорость электроосмоса в главных направлениях анизотропной текстуры с эффективными длинами супергидрофобного скольжения $b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp}$ в этих направлениях. В случае рассматриваемой текстуры периодических полос выражения для $b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp}$ выведены в Главе 2 (формулы (2.29) и (2.30)).

Из (4.28) следует, что тензор ЭО подвижности на анизотропной текстуре полос в случае $\lambda_D \ll L$ имеет вид:

$$\mathbf{M} = M_1 \cdot \left[\mathbf{I} + \frac{\mathbf{b}_{\text{eff}}}{b} \left(\frac{q^{(2)}}{q^{(1)}} (1 + \kappa b) - 1 \right) \right], \quad (4.29)$$

где $M_1 = q^{(1)}/(\eta\kappa)$ – ЭО подвижность по формуле Смолуховского для гладкой поверхности без скольжения.

В пределе $b/L \gg 1$ выражение принимает вид (1.24):

$$\mathbf{M} = M_1 \left(\mathbf{I} + \frac{q^{(2)}}{q^{(1)}} \mathbf{b}_{\text{eff}} \kappa \right), \quad (4.30)$$

что совпадает с результатом, полученным ранее [39] в приближении идеального скольжения. Если $b/L \ll 1$, то $b_{\text{eff}}^{\parallel} \approx b_{\text{eff}}^{\perp} \propto b\phi_2$ течение изотропно

$$M = \phi_1 M_1 + \phi_2 M_2, \quad (4.31)$$

где $M_2 = q^{(2)}(1 + b\kappa)/(\eta\kappa)$ – подвижность на однородной скользкой поверхности.

Из выражения (4.29) видно, что если газовые участки не заряжены, то электроосмотическое течение на супергидрофобной поверхности становится

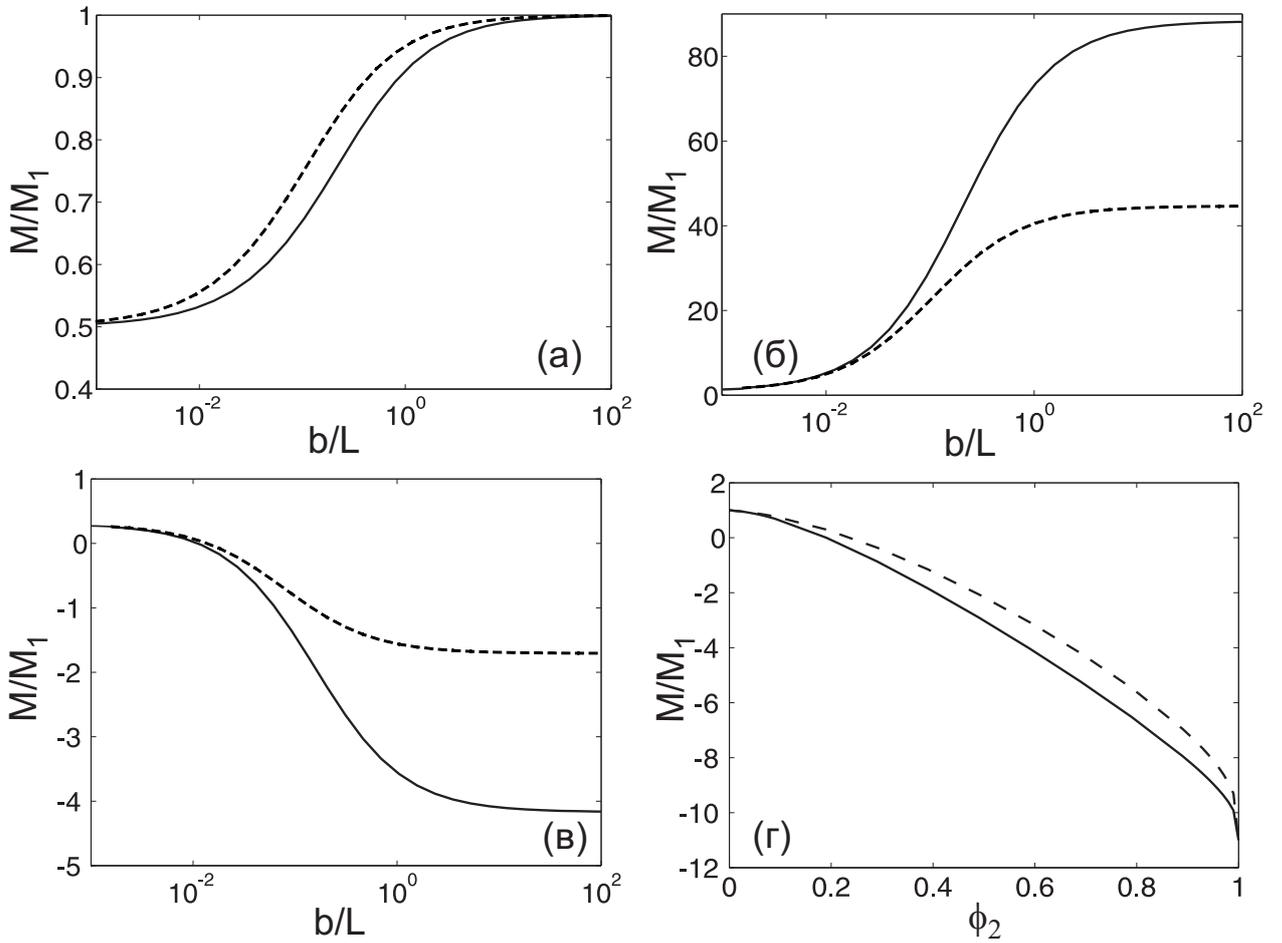


Рис. 4.2. Собственные значения нормализованной электроосмотической подвижности. Сплошные кривые соответствуют течению, когда электрическое поле направлено вдоль полос, а пунктирные – течению поперек полос. Зависимость $M^{\parallel,\perp}/M_1$ от относительной величины локальной длины скольжения b/L для (а) незаряженных участков скольжения ($q^{(2)} = 0, \phi_2 = 0.5, \kappa L = 10^2$), (б) равномерного распределения заряда ($q^{(2)} = q^{(1)}, \phi_2 = 0.45, \kappa L = 10^3$) и (в) противоположно заряженных скользких и нескользких областей ($q^{(2)} = -q^{(1)}, \phi_2 = 0.35, \kappa L = 10^2$); (г) зависимость $M^{\parallel,\perp}/M_1$ от доли скользких участков поверхности ($b/L = 0.1, q^{(2)} = -q^{(1)}, \kappa L = 10^2$).

более медленным по сравнению течением по однородной гладкой поверхности без скольжения с равномерной плотностью заряда (см. рис. 4.2(а)):

$$\mathbf{M} = M_1 \cdot \left[\mathbf{I} - \frac{\mathbf{b}_{\text{eff}}}{b} \right] \quad (4.32)$$

Следует отметить, что в этом случае ситуация, описанная уравнением (4.32), соответствует $M^{\parallel} \leq M^{\perp}$, то есть максимальная ЭО подвижность достигается в направлении поперек полос ($\Theta = \pi/2$), тогда как минимальная – вдоль полос ($\Theta = 0$). Когда $b/L \ll 1$, получаем $M = \phi_1 M_1$, другими словами, никакого проявления скольжения не наблюдается, а скорость ЭО равна усредненной по поверхности скорости, возникающей за счет участков без скольжения. В пределе $b/L \gg 1$, такое замедление становится ничтожно малым, что дает результаты, которые были описаны в [39, 40]. На основе этих данных можно сделать вывод о том, что в отсутствие экранирующего облака вблизи газового участка и возникает тенденция к замедлению эффективного электроосмотического скольжения. При этом эффект замедления несколько сглаживается, благодаря скольжению.

Ситуация совершенно меняется, если скользкие участки поверхности заряжены [20]. Рассмотрим, прежде всего, случай равномерного распределения поверхностного заряда $q^{(1)} = q^{(2)}$, для которого уравнение (4.29) дает

$$\mathbf{M} = M_1 \cdot [\mathbf{I} + \kappa \mathbf{b}_{\text{eff}}] \quad (4.33)$$

Это уравнение можно рассматривать как тензорный аналог уравнения (1.23). На рисунке 4.2(б) приведены теоретические результаты, полученные с помощью уравнения (4.33). Из рисунка видно, что течение анизотропное и что оно значительно усиливается (на несколько порядков), благодаря эффективному СГФ скольжению. Следует иметь в виду, что такое усиление может иметь место даже в случае относительно низкой доли скользких участков ϕ_2 , то есть когда b_{eff} сравнительно небольшая (но коэффициент усиления $(1 + \kappa b_{\text{eff}})$)

может быть чрезвычайно большим). Отметим также, что в данной ситуации $M^{\parallel} \geq M^{\perp}$, то есть самое быстрое (медленное) течение реализуется вдоль (поперек) полос.

Для $q^{(1)} = -q^{(2)}$, т.е. противоположно заряженных твердых и газовых участков, уравнение (4.29) преобразуется в

$$\mathbf{M} = M_1 \cdot \left[\mathbf{I} - 2 \frac{\mathbf{b}_{\text{eff}}}{b} - \kappa \mathbf{b}_{\text{eff}} \right], \quad (4.34)$$

что позволяет получить $M \simeq M_1[\phi_1 - \phi_2(1 + \kappa b)]$ для $b/L \ll 1$. На рис. 4.2(в) приведены результаты расчетов, полученные для данной ситуации. Видно, например, что неоднородное распределение поверхностного заряда может вызвать течение по направлению приложенного поля \mathbf{E}_t или в противоположную сторону в зависимости от доли газового участка (рис. 4.2(г)). Даже очень небольшое изменение фракции газовых участков оказывается достаточным для того, чтобы изменить направление эффективного ЭО течения на противоположное. Другой примечательный результат состоит в том, что электронейтральная поверхность ($\phi_1 q^{(1)} + \phi_2 q^{(2)} = 0$) может вызывать достаточно сильное электроосмотическое течение (в численном примере этому случаю соответствует точка $\phi_2 = 0.5$). Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что в пределе тонкого ($\lambda_D \ll L$) двойного электрического слоя ЭО подвижность зависит от распределения заряда на СГФ поверхности, а не только от её суммарного заряда. В ряде случаев течение значительно усиливается благодаря скольжению.

4.1.3. Длина Дебая велика по сравнению с масштабом неоднородности

В противоположной ситуации, когда двойной электрический слой, экранирующий заряд СГФ поверхности, *широкий* по сравнению с периодом текстуры L ($\kappa L \ll 1$), в первом порядке малости получаем $\xi_n \simeq \lambda_n + \kappa^2/(2\lambda_n)$,

$c_n \simeq 0$, таким образом:

$$\begin{aligned}
& U_{\text{eo}}^{\parallel} + \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta \kappa} \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} \left(U_n + \frac{E_t q_n}{\eta \lambda_n} \right) (1 + b(z) \lambda_n) \cos \lambda_n z \\
& = -b(z) \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta}, \quad \kappa L \ll 1,
\end{aligned} \tag{4.35}$$

$$\begin{aligned}
& U_{\text{eo}}^{\perp} + \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta \kappa} \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (1 + 2b(x) \lambda_n) \cos \lambda_n x \\
& = -b(x) \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta}, \quad \kappa L \ll 1,
\end{aligned} \tag{4.36}$$

откуда следует, что

$$U_{\text{eo}}^{\parallel, \perp} \simeq -\frac{E_t \langle q \rangle}{\eta \kappa} \left(1 + \kappa b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp} \right), \quad \kappa L \ll 1. \tag{4.37}$$

Поправка $\kappa b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp}$ сравнительно невелика (поскольку $b_{\text{eff}} \propto L$), таким образом, течение практически изотропно и контролируется средней величиной $\langle q \rangle$ заряда поверхности.

4.1.4. Электроконвективные структуры

Практический интерес представляет возможность формирования вблизи супергидрофобной плоскости стационарных конвективных валов, обусловленных столкновением двух электрокинетических потоков вблизи текстуры (Рис. 4.3). Их образование возможно в случае, когда заряды $q^{(1)}$ и $q^{(2)}$ имеют противоположный знак, если ортогональная полюсам компонента поля \mathbf{E}_t не равна нулю (иными словами, $\Theta \neq 0$).

Подобные типы циркуляционных течений могут быть созданы и на поверхностях без скольжения в системах с неоднородным распределением заряда [2, 13]. Такие электроконвективные структуры весьма чувствительны

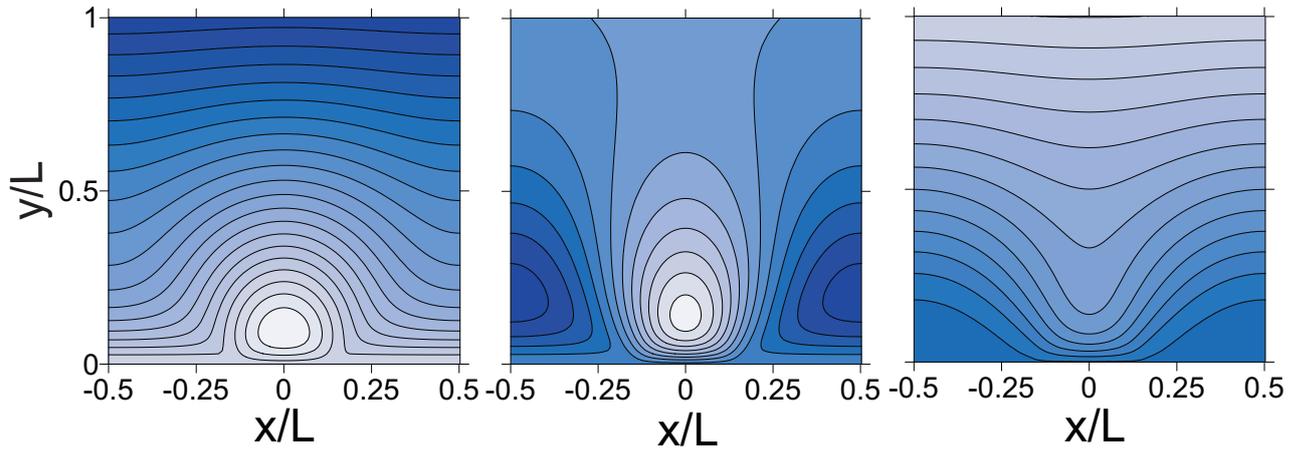


Рис. 4.3. Линии тока для ЭО течения, рассчитанного при $\phi_2 = 0.35$, $\kappa L = 100$, $q^{(2)}/q^{(1)} = -0.5$ и $\theta = \pi/2$. Начало координат совпадает с центром скользящей полосы. Локальная длина скольжения (слева направо) $b/L = 0.05, 0.1$ и 5 .

к соотношению зарядов на скользящих и нескользящих участках $q^{(2)}/q^{(1)}$, но также зависят от длины скольжения b . Из рис. 4.3 видно, что при малых b/L вихрь локализован вблизи скользящего участка. С увеличением локальной длины скольжения этот вихрь увеличивается в размерах, и появляются дополнительные конвективные валы вблизи участков без скольжения. В свою очередь, это приводит к тому, что направление течения жидкости меняется на противоположное (как на рис. 4.2(г)). При дальнейшем увеличении b/L линии тока сглаживаются.

4.2. Анизотропия электроосмотической подвижности

Для произвольного угла Θ (рис.4.1) в рассматриваемой системе ЭО подвижность жидкости, в общем случае, является тензорной величиной. Вектор скорости \mathbf{U}_{eo} вдали от поверхности не коллинеарен вектору напряженности приложенного электрического поля \mathbf{E}_t . Если известны главные значения тензора \mathbf{M} , то продольная и поперечная по отношению к \mathbf{E}_t компоненты

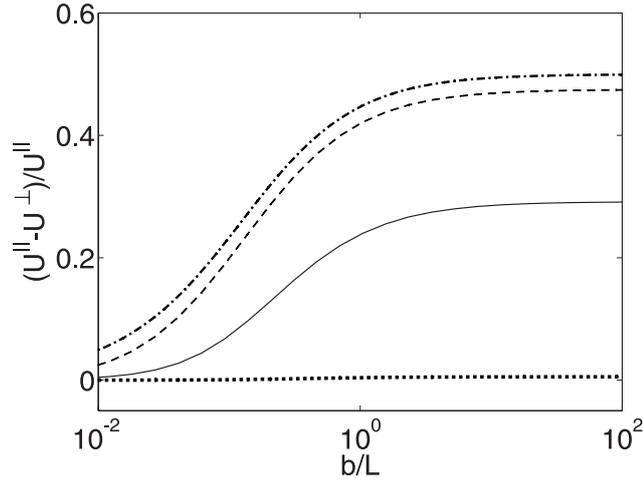


Рис. 4.4. Анизотропия ЭО течения в зависимости от локальной длины скольжения ($\phi_2 = 0.5$, $q^{(2)} = 2q^{(1)}$). Точечная, сплошная, пунктирная и штрих-пунктирная линии соответствуют $\kappa L = 0.1, 10, 10^2$ и ∞ .

скорости электроосмоса $\mathbf{U}_{eo} = U_x \mathbf{e}_x + U_z \mathbf{e}_z$ могут быть вычислены из (4.7):

$$U_x = -(M^{\parallel} \cos^2 \Theta + M^{\perp} \sin^2 \Theta) \cdot E_t, \quad (4.38)$$

$$U_z = -(M^{\parallel} - M^{\perp}) \sin \Theta \cos \Theta \cdot E_t. \quad (4.39)$$

Как видно из этих формул, анизотропия ЭО подвижности характеризуется разностью собственных значений тензора \mathbf{M} . Из рис. 4.4, в частности, видно, что большие значения b/L обеспечивают большую анизотропию при любых κL , а при уменьшении локальной длины скольжения анизотропия течения уменьшается аналогично тому, как это происходит с собственными значениями \mathbf{b}_{eff} . С уменьшением κL (что соответствует увеличению ширины ДЭС) неоднородность поверхности, сглаживается экранирующим облаком ионов и оказывает меньшее влияние на её электрокинетические свойства. Поэтому при $\kappa L \ll 1$ отклик системы на внешнее воздействие становится изотропным.

Эффект отклонения вектора скорости электроосмоса от направления приложенного электрического поля характеризуется отношением $|U_z/U_x|$.

Ниже приведен анализ анизотропного ЭО течения с целью выработать стратегию оптимизации параметров СГФ страйп-текстуры для получения максимального отношения $|U_z/U_x|$. Рассмотрим случай тонкого ДЭС ($\kappa L \gg 1$), т.к. в противоположном предельном случае, как было показано выше, течение практически изотропно.

Собственные значения тензор \mathbf{M} имеют вид

$$M^{\parallel,\perp} = \frac{1}{\eta\kappa} \left(\frac{b_{\text{eff}}^{\parallel,\perp}}{b} Q + q_1 \right), \quad (4.40)$$

где $Q = q^{(2)}(1 + \kappa b) - q^{(1)}$. Угол α отклонения скорости \mathbf{U}_{eo} от направления поля E_t определяется из следующего соотношения:

$$\tan \alpha = \left| \frac{U_z}{U_x} \right| = \frac{C_\Delta \tau}{|C_\perp \tau^2 + C_\parallel|}, \quad (4.41)$$

где

$$C_\Delta = (b_{\text{eff}}^\parallel - b_{\text{eff}}^\perp)|Q|, \quad C_\perp = b_{\text{eff}}^\perp Q + q^{(1)}b, \quad C_\parallel = b_{\text{eff}}^\parallel Q + q^{(1)}b,$$

и $\tau = \tan \Theta$ ($\tau \geq 0$ при $0 \leq \Theta \leq \pi/2$).

Найдем оптимальное значение угла Θ . Первая производная (4.41) имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \tan \alpha = -\frac{C_\Delta(C_\perp \tau^2 - C_\parallel)}{(C_\perp \tau^2 + C_\parallel)^2} (1 + \tau^2), \quad (4.42)$$

Следует различать два случая:

$$\tan \alpha = \begin{cases} \frac{C_\Delta \tau}{C_\perp \tau^2 + C_\parallel}, & \text{случай (i) : } C_\perp > 0, C_\parallel > 0 \\ \frac{C_\Delta \tau}{C_\perp \tau^2 - |C_\parallel|}, & \text{случай (ii) : } C_\perp > 0, C_\parallel < 0 \end{cases} \quad (4.43)$$

В случае (i) функция (4.41) достигает максимума

$$\tan \alpha|_{\text{max}} = \frac{C_\Delta}{2\sqrt{C_\perp C_\parallel}}, \quad (4.44)$$

при $\tau = \tau_{\text{max}} = \sqrt{C_\parallel/C_\perp}$. В случае (ii) величина $|U_z/U_x|$ изменяется монотонным образом.

Также следует различать три особых ситуации. Прежде всего, заметим, что если $Q = 0$, то тензор ЭО подвижности изотропный, поскольку $M^{\parallel} = M^{\perp} = q^{(1)}/(\kappa\eta)$, следовательно, $U_z = 0$. Далее, $C_{\parallel} = 0$ и $C_{\perp} = 0$ соответствуют $M^{\parallel} = 0$ и $M^{\perp} = 0$. Это означает, что для конкретных значений плотности заряда на скользких участках $q^{(2)} = q^{\parallel}$ и $q^{(2)} = q^{\perp}$ средняя скорость ЭО течения равна нулю при $\Theta = 0$ и $\Theta = \pi/2$ соответственно. При этом локальная скорость жидкости не равна нулю. Величины q^{\parallel} и q^{\perp} определяются следующим образом:

$$q^{\parallel} = q^{(1)}(1 + \kappa b)^{-1} \cdot \frac{b_{\text{eff}}^{\parallel} - b}{b},$$

$$q^{\perp} = q^{(1)}(1 + \kappa b)^{-1} \cdot \frac{b_{\text{eff}}^{\perp} - b}{b}$$

Отметим, что $q^{\parallel, \perp}/q^{(1)} \leq 0$, поскольку $b_{\text{eff}}^{\parallel, \perp} \leq b$.

Для промежуточных значений $q^{\parallel}/q^{(1)} < q^{(2)}/q^{(1)} < q^{\perp}/q^{(1)}$ существуют направления внешнего поля Θ_* , при которых течение вдоль поля отсутствует:

$$\tan^2 \Theta_* = -\frac{M^{\parallel}}{M^{\perp}}. \quad (4.45)$$

При таких значениях Θ скорость $U_x = 0$, соответственно, отклонение ЭО потока от направления \mathbf{E}_t максимально, $U_z/U_x \rightarrow \infty$.

Рис. 4.5 иллюстрирует зависимость U_z/U_x от угла Θ между направлением полос и вектором приложенного поля \mathbf{E}_t для $q^{(2)}/q^{(1)} > 0$. Величина максимального значения, определяемого выражением (4.44), зависит, главным образом, от распределения заряда (соотношения $q^{(1)}$ и $q^{(2)}$) и отношения локальной длины скольжения к периоду СГФ текстуры b/L .

На рисунке 4.6 представлены зависимости U_z/U_x при $\Theta = \Theta_{\text{max}}$ от отношения локальной длины скольжения и периода текстуры b/L . Можно видеть, что положение оптимума зависит от соотношения зарядов на скользких и нескольких участках СГФ поверхности. Проанализируем эти зависимости

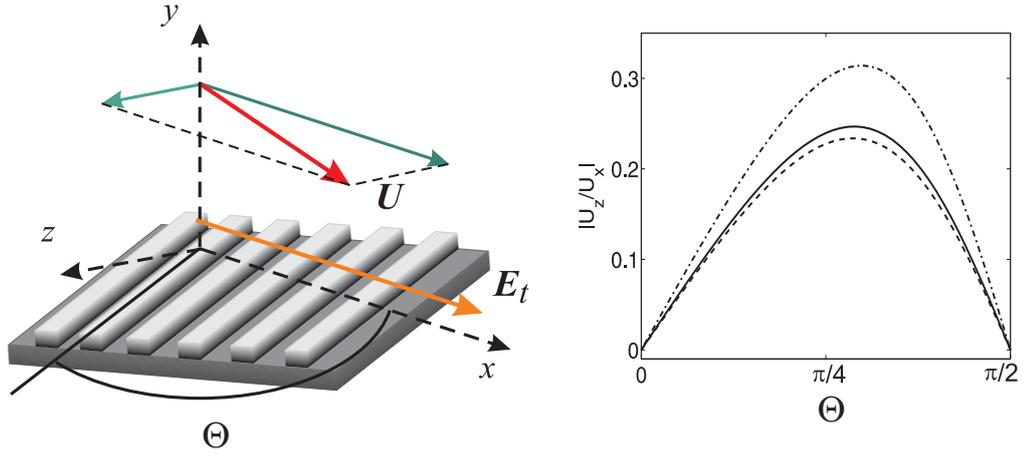


Рис. 4.5. (Слева) Схема анизотропного ЭО течения в случае, когда двойной электрический слой тонкий по сравнению с периодом текстуры L . (Справа) Отношение скоростей поперечного и продольного (по отношению к \mathbf{E}_t) электроосмотического потока в зависимости от направления приложенного поля Θ . Параметры страйп-текстуры: $\phi_2 = 0.8$, $b/L = 1$; $q^{(1)} = 0$ (сплошная), $q^{(2)} = q^{(1)}$ (пунктирная), $\langle q \rangle = 0$ (штрих-пунктирная кривая).

и для оптимального направления Θ_{\max} найдем параметры супергидрофобной поверхности, соответствующие максимуму $|U_z/U_x|$. Ограничим рассмотрение случаем $q^{(2)}/q^{(1)} > 0$. Уравнение (4.44) может быть переписано в виде

$$\left| \frac{U_z}{U_x} \right| = \frac{l^2 - 1}{2l}, \quad (4.46)$$

где $l = \sqrt{C_{\parallel}/C_{\perp}}$. Для максимизации отклонения $|U_z/U_x|$ параметр l (и следовательно, отношение C_{\parallel}/C_{\perp}) должен быть настолько большим, насколько возможно. Рассматривая роль параметра Q , найдем:

$$\frac{dl^2}{d(Q/q^{(1)})} = \frac{(b_{\text{eff}}^{\parallel} - b_{\text{eff}}^{\perp})b}{(b_{\text{eff}}^{\perp}Q/q^{(1)} + b)^2} > 0, \quad (4.47)$$

т.е. параметр l возрастает монотонно с увеличением $Q/q^{(1)}$ (для положительного $q^{(2)}$). Таким образом, в рамках рассматриваемой модели искомый максимум достигается при

$$\frac{Q}{q^{(1)}} = \frac{q^{(2)}}{q^{(1)}}(1 + \kappa b) \rightarrow \infty, \quad (4.48)$$

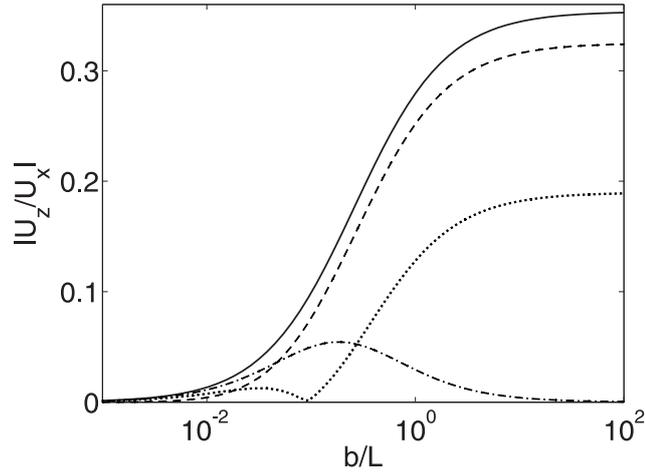


Рис. 4.6. Модуль отношения компонент скорости U_z/U_x анизотропного ЭО течения вдоль страйн-текстуры в оптимальном направлении $\Theta = \Theta_{\max}$ в зависимости от отношения локальной длины скольжения к периоду текстуры. Представлены результаты для различных случаев распределения поверхностного заряда: $q^{(1)} = 0$ (сплошная линия), $q^{(1)} = q^{(2)}$ (пунктирная), $q^{(2)} = 0$ (штрих-пунктирная), $q^{(2)}/q^{(1)} = 0.1$ (точечная линия).

откуда следует, что либо $q^{(1)}$ должно быть равно нулю, либо $\kappa b \rightarrow \infty$ (при этом $q^{(2)} \neq 0$). Иными словами, предпочтительными являются тонкий (по сравнению с L) двойной электрический слой и большая локальная длина скольжения.

В пределе $Q \rightarrow \infty$ получаем $l \rightarrow l_{\max} = \sqrt{b_{\text{eff}}^{\parallel}/b_{\text{eff}}^{\perp}}$. В свою очередь, эта величина максимальна в предельном случае идеального скольжения ($b \rightarrow \infty$) и при этом не зависит от ϕ_2 :

$$l_{\max}|_{b \rightarrow \infty} \rightarrow \sqrt{2}, \quad (4.49)$$

а максимально возможное (для $q^{(1)} > 0$, $q^{(2)} > 0$) отклонение скорости электроосмоса от направления приложенного поля определяется из следующего соотношения:

$$\max \left| \frac{U_z}{U_x} \right| = F(l_{\max}) = \frac{\sqrt{2}}{4}. \quad (4.50)$$

Отметим, что хотя $q^{(1)} = 0$ оптимально при положительных $q^{(2)}$, тем не менее, при $\langle q \rangle = 0$ (т.е. когда заряды разного знака) достигаемое значе-

ние U_z/U_x может оказаться больше, как видно из рис.4.5. Таким образом, распределение заряда, оптимальное для генерации поперечного ЭО потока и оптимальное для увеличения скорости ЭО скольжения вдоль поля (в главных направлениях текстуры), в общем случае, не совпадают.

4.3. Выводы по четвертой главе

1. Получены соотношения, выражающие линейную связь между тензором электроосмотической подвижности и тензором эффективной длины скольжения для анизотропной гетерогенной текстуры в случаях малых и больших (по сравнению с масштабом неоднородности) значений радиуса Дебая.

2. В случае, когда радиус Дебая много больше периода текстуры, скорость ЭО течения определяется средней плотностью электрического заряда, распределенного по поверхности. Если радиус Дебая мал по сравнению с периодом текстуры, скорость электроосмоса зависит от соотношения плотностей заряда на гидрофильных и скользких участках поверхности.

3. Установлено, что контроль локальной длины скольжения на гидрофобных или газовых участках текстуры позволяет управлять скоростью, направлением и анизотропией ЭО течения вблизи супергидрофобной поверхности.

4. В случае незаряженных скользких участков поверхности при условии частичного скольжения течение не только не усиливается по сравнению с однородной гладкой поверхностью, но даже замедляется, при этом проявляя некоторую (сравнительно слабую) анизотропию.

5. Установлены параметры текстуры, при которых отклонение скорости ЭО течения от направления вектора напряженности приложенного электрического поля является максимальным.

Заключение

В диссертации представлены результаты теоретических исследований и компьютерного моделирования гидродинамических и электроосмотических явлений вблизи анизотропных супергидрофобных поверхностей с использованием разработанных в последние годы методов, таких как концепция тензорного скольжения, метод эффективных величин и метод решеточного уравнения Больцмана.

Основные результаты работы состоят в следующем:

1. Эффективная длина скольжения существенно зависит от ширины канала. Выведены аналитические выражения для главных значений тензора эффективной длины скольжения для супергидрофобной страйп-текстуры в состоянии Касси для случая, когда ширина канала велика по сравнению с периодом текстуры. Установлено, что с уменьшением локальной длины скольжения относительно периода текстуры наблюдается переход от анизотропного эффективного скольжения к изотропному. Представленные результаты компьютерного моделирования методом решеточного уравнения Больцмана подтверждают достоверность теоретических выводов.

2. Создана теория гидродинамического взаимодействия с супергидрофобными поверхностями, которая может быть использована для анализа данных АСМ экспериментов по измерению эффективного скольжения и других многочисленных приложений.

3. Получены соотношения, выражающие линейную зависимость между тензором электроосмотической подвижности и тензором эффективной длины скольжения для анизотропной супергидрофобной страйп-текстуры в состоянии Касси при условии неидеального скольжения на газовых участках. Установлены параметры текстуры, при которых отклонение скорости электроосмотического течения от направления вектора напряженности прило-

женного электрического поля является максимальным.

Проведенные в этой работе исследования позволяют оптимизировать параметры супергидрофобной текстуры с точки зрения снижения вязкой адгезии и гидродинамического сопротивления и расширяют существующие представления об электрокинетических явлениях на супергидрофобных поверхностях. Полученные в диссертации результаты могут быть использованы на стадии проектирования и разработки “лабораторий-на-чипе”, а также при экспериментальных исследованиях динамики и кинетики жидкостей в микроканалах.

Благодарности

Автор благодарит научного руководителя д.ф.-м.н. Виноградову О. И. за постановку задачи, за ценные указания и детальное обсуждение результатов работы, сотрудников кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ и сотрудников лаборатории физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН за творческую атмосферу.

Литература

1. Miklavic S. J., Chan D. Y. C., White L. R., Healy T. W. Double layer forces between heterogeneous charges surfaces // *Journal of Physical Chemistry*. 1994. Vol. 98. Pp. 9022–9032.
2. Stroock A. D., Weck M., Chiu D. T. et al. Patterning Electro-osmotic Flow with Patterned Surface Charge // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84. Pp. 3314–3317.
3. Bocquet L., Lauga E. A smooth future? // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. Pp. 334–337.
4. Blossey R. Self-cleaning surfaces — virtual realities // *Nature Materials*. 2003. Vol. 2. Pp. 301–306.
5. Quere D. Non-sticking drops // *Rep. Prog. Phys.* 2005. Vol. 68. Pp. 2495–2532.
6. Bocquet L., Barrat J. L. Flow boundary conditions from nano- to micro-scales // *Soft Matter*. 2007. Vol. 3. Pp. 685–693.
7. Rothstein J. P. Slip on Superhydrophobic Surfaces // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2010. Vol. 42. Pp. 89–109.
8. Stone H. A., Stroock A. D., Ajdari A. Engineering Flows in Small Devices // *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2004. Vol. 36. Pp. 381–411.
9. Squires T. M., Quake S. R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale // *Reviews of Modern Physics*. 2005. Vol. 77. Pp. 977–1026.
10. Joly L., Ybert C., Trizac E., Bocquet L. Hydrodynamics within the elec-

- tric double layer on slipping surfaces // [Phys. Rev. Lett.](#) 2004. Vol. 93. Pp. 257805 (1–4).
11. Муллер В. М., Сергеева И. П., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Учет граничных эффектов в теории электрокинетических явлений // [Коллоидный журнал.](#) 1986. Т. 48. С. 718–727.
 12. Stroock A. D., Dertinger S. K. W., Ajdari A. et al. Chaotic Mixer for Microchannels // [Science.](#) 2002. Vol. 295. Pp. 647–651.
 13. Ajdari A. Electroosmosis on inhomogeneously charged surfaces // [Phys. Rev. Lett.](#) 1995. Vol. 75. Pp. 755–759.
 14. Torquato S. Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties. Springer, 2002.
 15. Bazant M. Z., Vinogradova O. I. Tensorial hydrodynamic slip // [J. Fluid Mech.](#) 2008. Vol. 613. Pp. 125–134.
 16. Kamrin K., Bazant M., Stone H. A. Effective slip boundary conditions for arbitrary periodic surfaces: The surface mobility tensor // [J. Fluid Mech.](#) 2010. Vol. 658. Pp. 409–437.
 17. Vinogradova O. I., Belyaev A. V. Wetting, roughness and flow boundary conditions // [J. Phys.: Condens. Matter.](#) 2011. Vol. 23. Pp. 184104 (1–15).
 18. Belyaev A. V., Vinogradova O. I. Effective slip in pressure-driven flow past super-hydrophobic stripes // [J. Fluid Mech.](#) 2010. Vol. 652. Pp. 489–499.
 19. Belyaev A. V., Vinogradova O. I. Hydrodynamic interaction with super-hydrophobic surfaces // [Soft Matter.](#) 2010. Vol. 6. Pp. 4563–4570.

20. Belyaev A. V., Vinogradova O. I. Electro-osmosis on Anisotropic Superhydrophobic Surfaces // [Phys. Rev. Letters](#). 2011. Vol. 107. Pp. 098301 (1–4).
21. Asmolov E. S., Belyaev A. V., Vinogradova O. I. Drag force on a sphere moving towards an anisotropic super-hydrophobic plane // [Phys. Rev. E](#). 2011. Vol. 84. Pp. 026330 (1–8).
22. Schmieschek S., Belyaev A. V., Harting J., Vinogradova O. I. Tensorial slip of superhydrophobic channels // [Phys. Rev. E](#). 2012. Vol. 85. Pp. 016324 (1–11).
23. Bocquet L., Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaces // [Chem. Soc. Rev.](#) 2010. Vol. 39. Pp. 1073–1095.
24. Cottin-Bizonne C., Barentin C., Charlaix E. et al. Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces: Molecular-dynamic simulations and hydrodynamic description // [Eur. Phys. J. E](#). 2004. Vol. 15. Pp. 427–438.
25. Slavchov R., Radoev B., Stöckelhuber K. W. Equilibrium profile and rupture of wetting film on heterogeneous substrates // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005. Vol. 261. Pp. 135–140.
26. Nosonovsky M., Bhushan B. Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20. Pp. 225009 (1–30).
27. Park S. H., Carignano M. A., Nap R. J., Szleifer I. Hydrophobic-induced surface reorganization: molecular dynamics simulations of water nanodroplets on perfluorocarbon self-assembled monolayers // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. Pp. 1644–1654.

28. McHale G., Newton M. I., Shirtcliffe N. J. Immersed superhydrophobic surfaces: Gas exchange, slip and drag reduction properties // *Soft Matter*. 2010. Vol. 6. Pp. 714–719.
29. Richard D., Quere D. Bouncing water drops // *Europhys. Lett.* 2000. Vol. 50. Pp. 769–775.
30. Tsai P., van der Veen R. C. A., van de Raa M., Lohse D. How Micropatterns and Air Pressure Affect Splashing on Surfaces // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, no. 20. Pp. 16090–16095.
31. Voronov R. S., Papavassiliou D. V., Lee L. L. Review of Fluid Slip over Superhydrophobic Surfaces and Its Dependence on the Contact Angle // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. Pp. 2455–2477.
32. Wang Z., Hansen C., Ge Q. et al. Programmable, Pattern-Memorizing Polymer Surface // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23. Pp. 3669–3673.
33. Charest J. L., Eliason M. T., García A. J., King W. P. Combined microscale mechanical topography and chemical patterns on polymer cell culture substrates // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. Pp. 2487–2494.
34. Ybert C., Barentin C., Cottin-Bizonne C. et al. Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries // *Phys. Fluids*. 2007. Vol. 19. Pp. 123601 (1–10).
35. Feuillebois F., Bazant M. Z., Vinogradova O. I. Effective slip over superhydrophobic surfaces in thin channels // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. Pp. 026001 (1–5).
36. Vinogradova O. I., Koynov K., Best A., Feuillebois F. Direct measurements

- of hydrophobic slippage using double-focus fluorescence cross-correlation // [Phys. Rev. Lett.](#) 2009. Vol. 102. Pp. 118302 (1–4).
37. Vinogradova O. I., Yakubov G. E. Dynamic Effects on Force Measurements. 2. Lubrication and the Atomic Force Microscope // [Langmuir](#). 2003. Vol. 19. Pp. 1227–1234.
 38. Cottin-Bizonne C., Cross B., Steinberger A., Charlaix E. Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts // [Phys. Rev. Lett.](#) 2005. Vol. 94. Pp. 056102 (1–4).
 39. Squires T. M. Electrokinetic flows over inhomogeneously slipping surfaces // [Phys. Fluids](#). 2008. Vol. 20. Pp. 092105 (1–10).
 40. Bahga S. S., Vinogradova O. I., Bazant M. Z. Anisotropic electro-osmotic flow over super-hydrophobic surfaces // [J. Fluid Mech.](#) 2010. Vol. 644. Pp. 245–255.
 41. Feuillebois F., Bazant M. Z., Vinogradova O. I. Transverse flow in thin superhydrophobic channels // [Phys. Rev. E](#). 2010. Pp. 055301 (1–4).
 42. Vinogradova O. I. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces // [Langmuir](#). 1995. Vol. 11. Pp. 2213–2220.
 43. Vinogradova O. I. Slippage of water over hydrophobic surfaces // [Int. J. Miner. Proc.](#) 1999. Vol. 56. Pp. 31–60.
 44. Lauga E., Brenner M. P., Stone H. A. Handbook of Experimental Fluid Dynamics // Ed. by C. Tropea, A. Yarin, J. F. Foss. NY: Springer, 2007. Pp. 1219–1240.
 45. Huang D., Sendner C., Horinek D. et al. Water Slippage versus Contact

- Angle: A Quasiuniversal Relationship // [Phys. Rev. Lett.](#) 2008. Vol. 101. Pp. 226101 (1–4).
46. Sendner C., Horinek D., Bocquet L., Netz R. Interfacial Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces: Slip, Viscosity, and Diffusion // [Langmuir](#). 2009. Vol. 25. Pp. 10768–10781.
47. Andrienko D., Dünweg B., Vinogradova O. I. Boundary slip as a result of a prewetting transition // [J. Chem. Phys.](#) 2003. Vol. 119. Pp. 13106 (1–7).
48. Dammler S. M., Lohse D. Gas Enrichment at Liquid-Wall Interfaces // [Phys. Rev. Lett.](#) 2006. Vol. 96. Pp. 206101 (1–4).
49. Kunert C., Harting J., Vinogradova O. I. Random roughness hydrodynamic boundary conditions // [Phys. Rev. Lett.](#) 2010. Vol. 105. Pp. 016001 (1–4).
50. Thompson P. A., Troian S. M. A general boundary condition for liquid flow at solid surfaces // [Nature](#). 1997. Vol. 389. Pp. 360–362.
51. Harting J., Kunert C., Herrmann H. Lattice Boltzmann simulations of apparent slip in hydrophobic microchannels // [Europhys. Lett.](#) 2006. Vol. 75. Pp. 328–334.
52. Joly L., Ybert C., Bocquet L. Probing the nanohydrodynamics at liquid-solid interfaces using thermal motion // [Phys. Rev. Lett.](#) 2006. Vol. 96. Pp. 046101 (1–4).
53. Vinogradova O. I., Yakubov G. E. Surface roughness and hydrodynamic boundary conditions // [Phys. Rev. E](#). 2006. Vol. 73. Pp. 045302 (1–4).
54. Honig C. D. F., Ducker W. A. No-Slip Hydrodynamic Boundary Condition for Hydrophilic Particles // [Phys. Rev. Lett.](#) 2007. Vol. 98. Pp. 028305 (1–4).

55. Bouzigues C. I., Tabeling P., Bocquet L. Nanofluidics in the Debye Layer at Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. Pp. 114503 (1–4).
56. Maali A., Hurth C., Cohen-Bouhacina T. et al. Improved acoustic excitation of atomic force microscope cantilevers in liquids // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. Pp. 163504 (1–3).
57. Barrat J. L., Bocquet L. Large Slip Effect at a Nonwetting Fluid-Solid Interface // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82, no. 23. Pp. 4671–4674.
58. Vinogradova O. I., Bunkin N. F., Churaev N. V. et al. Submicrocavity structure of water between hydrophobic and hydrophilic walls as revealed by optical cavitation // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1995. Vol. 173. Pp. 443–447.
59. Yakubov G. E., Butt H. J., Vinogradova O. I. Interaction Forces between Hydrophobic Surfaces. Attractive Jump as an Indication of Formation of “Stable” Submicrocavities // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104. Pp. 3407–3410.
60. Borkent B., Dammler S., Schonherr H. et al. Superstability of Surface Nanobubbles // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98. Pp. 204502 (1–4).
61. Ishida N., Inoue T., Miyahara M., Higashitani K. Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy // *Langmuir.* 2000. Vol. 16. Pp. 6377–6380.
62. Feuillebois F., Bazant M. Z., Vinogradova O. I. Erratum: Effective slip over superhydrophobic surfaces in thin channels // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P. 159902 (P. 1).

63. Ng C. O., Wang C. Y. Apparent slip arising from Stokes shear flow over a bidimensional patterned surface // [Microfluid Nanofluid.](#) 2010. Vol. 8. Pp. 361–371.
64. Mei H., Luo D., Guo P. et al. Multi-level micro-/nanostructures of butterfly wings adapt at low temperature to water repellency // [Soft Matter.](#) 2011. Vol. 7. Pp. 10569–10573.
65. Ajdari A. Transverse electrokinetic and microfluidic effects in micropatterned channels: Lubrication analysis for slab geometries // [Phys. Rev. E.](#) 2001. Vol. 65, no. 1. Pp. 016301 (1–9).
66. Stroock A. D., Dertinger S. K., Whitesides G. M., Ajdari A. Patterning flows using grooved surfaces // [Analytical Chemistry.](#) 2002. Vol. 74. Pp. 5306–5312.
67. Ou J., Moss J. M., Rothstein J. P. Enhanced mixing in laminar flows using ultrahydrophobic surfaces // [Phys. Rev. E.](#) 2007. Vol. 76. Pp. 016304 (1–10).
68. Philip J. R. Flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions // [J. Appl. Math. Phys.](#) 1972. Vol. 23. Pp. 353–372.
69. Lauga E., Stone H. A. Effective slip in pressure-driven Stokes flow // [J. Fluid Mech.](#) 2003. Vol. 489. Pp. 55–77.
70. Sbragaglia M., Prosperetti A. A note on the effective slip properties for microchannel flows with ultrahydrophobic surfaces // [Phys. Fluids.](#) 2007. Vol. 19. P. 043603(8 pages).
71. Ou J., Perot B., Rothstein J. Laminar drag reduction in microchannels using ultra-hydrophobic surfaces // [Phys. Fluids.](#) 2004. Vol. 16. Pp. 4635–4643.

72. Cheng Y. P., Teo C. J., Khoo B. C. Microchannel flows with superhydrophobic surfaces: Effects of Reynolds number and pattern width to channel height ratio // [Phys. Fluids](#). 2009. Vol. 21. Pp. 122004 (1–12).
73. Martell M. B., Perot J. B., Rothstein J. P. Direct numerical simulations of turbulent flows over superhydrophobic surfaces // [J. Fluid Mech.](#) 2009. Vol. 620. Pp. 31–41.
74. Anderson J. L. Colloid transport by interfacial forces // [Annu. Rev. Fluid Mech.](#) 1989. Vol. 21. Pp. 61–99.
75. Ajdari A., Bocquet L. Giant amplification of interfacially driven transport by hydrodynamic Slip: diffusio-osmosis and beyond // [Phys. Rev. Lett.](#) 2006. Vol. 96. Pp. 186102 (1–4), doi = 10.1103/PhysRevLett.96.186102.
76. Audry M.-C., Piednoir A., Joseph P., Charlaix E. Amplification of electro-osmotic flows by wall slippage: direct measurements on OTS-surfaces // [Faraday Discuss.](#) 2010. Vol. 146. Pp. 113–124.
77. Tandon V., Bhagavatula S. K., Nelson W. C., Kirby B. J. Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers: 1. The origins of charge // [Electrophoresis](#). 2008. Vol. 29. Pp. 1092–1101.
78. Vinogradova O. I., Yakubov G. E. Dynamic Effects on Force Measurements. 2. Lubrication and the Atomic Force Microscope // [Langmuir](#). 2003. Vol. 19. Pp. 1227–1234.
79. Ou J., Rothstein J. P. Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces // [Physics of Fluids](#). 2005. Vol. 17. Pp. 103606 (1–9).

80. Joseph P., Cottin-Bizonne C., Benoît J. M. et al. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels // [Phys. Rev. Lett.](#) 2006. Vol. 97. Pp. 156104 (1–4).
81. Tsai P., Peters A. M., Pirat C. et al. Quantifying effective slip length over micropatterned hydrophobic surfaces // [Phys. Fluids](#). 2009. Vol. 21. Pp. 112002 (1–8).
82. Ajdari A. Generation of transverse fluid currents and forces by an electric field: Electro-osmosis on charge-modulated and undulated surfaces // [Physical Review E](#). 1996. Vol. 53. Pp. 4996–5005.
83. Kirtland J. D., Siegel C. R., Stroock A. D. Interfacial mass transport in steady three-dimensional flows in microchannels // [New Journal of Physics](#). 2009. Vol. 11. Pp. 075028 (1–36).
84. Huang D. M., Cottin-Bizzzone C., Ybert C., Bocquet L. Massive amplification of surface-induced transport at superhydrophobic surfaces // [Phys. Rev. Lett.](#) 2008. Vol. 101. Pp. 064503 (1–4).
85. Zhao H. Electro-osmotic flow over a charged superhydrophobic surface // [Phys. Rev. E](#). 2010. Vol. 81. Pp. 066314 (1–9).
86. Messinger R. J., Squires T. M. Suppression of Electro-Osmotic Flow by Surface Roughness // [Phys. Rev. Lett.](#) 2010. Vol. 105. Pp. 144503 (1–4).
87. Chan D., Horn R. The drainage of thin liquid films between solid surfaces // [J. Chem. Phys.](#) 1985. Vol. 83. Pp. 5311–5324.
88. Horn R. G., Vinogradova O. I., Mackay M. E., Phan-Thien N. Hydrodynamic Slippage Inferred From Thin Film Drainage Measurements in a Solution

- of Nonadsorbing Polymer // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 112, no. 14. Pp. 6424 – 6433.
89. Tretheway D. C., Meinhart C. D. Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls // *Physics of Fluids*. 2002. Vol. 14. Pp. L9 – L12.
 90. Joseph P., Tabeling P. Direct measurement of the apparent slip length // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71. Pp. 035303 (1–4).
 91. Huang P., Guasto J., Breuer K. Direct measurement of slip velocities using three-dimensional total internal reflection velocimetry // *J. Fluid Mech.* 2006. Vol. 566. Pp. 447–464.
 92. Pit R., Hervet H., Leger L. Direct Experimental Evidence of Slip in Hexadecane: Solid Interfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85. Pp. 980–983.
 93. Zettner C., Yoda M. Particle velocity field measurements in a near-wall flow using evanescent wave illumination // *Experiments in Fluids*. 2003. Vol. 34. Pp. 115–121.
 94. Li H., Sadr R., Yoda M. Multilayer nano-particle image velocimetry // *Experiments in Fluids*. 2006. Vol. 41. Pp. 185–194.
 95. Lumma D., Best A., Gansen A. et al. Flow profile near a wall measured by double-focus fluorescence cross-correlation // *Phys. Rev. E*. 2003. Vol. 67. Pp. 0563139 (1–10).
 96. Yordanov S., Best A., Butt H. J., Koynov K. Direct studies of liquid flows near solid surfaces by total internal reflection fluorescence crosscorrelation spectroscopy // *Optics Express*. 2009. Vol. 17. Pp. 21150 (1–9).

97. Koelman J. M. V. A., Hoogerbrugge P. J. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics // [Europhys. Lett.](#) 1992. Vol. 19. Pp. 155–160.
98. Español P., Warren P. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics // [Europhys. Lett.](#) 1995. Vol. 30. Pp. 191–196.
99. Smiatek J., Sega M., Holm C. et al. Mesoscopic simulations of the counterion-induced electro-osmotic flow: A comparative study // [J. Chem. Phys.](#) 2009. Vol. 130, no. 24. Pp. 244702 (1–8).
100. Smiatek J., Schmid F. Polyelectrolyte Electrophoresis in Nanochannels: A Dissipative Particle Dynamics Simulation // [J. Phys. Chem. B.](#) 2010. Vol. 114. Pp. 6266–6273.
101. Smiatek J., Allen M., Schmid F. Tunable-slip boundaries for coarse-grained simulations of fluid flow // [Eur. Phys. J. E.](#) 2008. Vol. 26. Pp. 115–122.
102. Benzi R., Succi S., Vergassola M. The lattice Boltzmann equation: theory and applications // [Physics Reports \(Review Section of Physics Letters\)](#). 1992. Vol. 222. Pp. 145–197.
103. Dünweg B., Ladd A. J. C. Lattice Boltzmann simulations of soft matter systems // [Adv. Polym. Sci.](#) 2009. Vol. 221. Pp. 89–166.
104. Bhatnagar P. L., Gross E. P., Krook M. A Model for Collision Processes in Gases. I. Small Amplitude Processes in Charged and Neutral One-Component Systems // [Physical Review.](#) 1954. Vol. 94. Pp. 511–525.
105. He X., Luo L. S. Theory of the lattice Boltzmann method: from the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. // [Physical Review E.](#) 1997. Vol. 56. Pp. 6811–6817.

106. Hecht M., Harting J. Implementation of on-site velocity boundary conditions for D3Q19 lattice Boltzmann simulations // [Journal of Statistical Mechanics](#). 2010. Vol. 2010. Pp. P01018 (1–23).
107. Zhu L., Tretheway D., Petzold L., Meinhart C. Simulation of fluid slip at 3D hydrophobic microchannel walls by the lattice Boltzmann method // [Journal of Computational Physics](#). 2005. Vol. 202. Pp. 181–195.
108. Ahmed N. K., Hecht M. A boundary condition with adjustable slip length for Lattice Boltzmann simulations // [Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment](#). 2009. Pp. P09017 (1–16).
109. Hyväluoma J., Kunert C., Harting J. Simulations of slip flow on nanobubble-laden surfaces // [Journal of Physics: Condensed Matter](#). 2011. Vol. 23. Pp. 184106 (1–22).
110. Tang G. H., Li X. F., Tao W. Q. Microannular electro-osmotic flow with the axisymmetric lattice Boltzmann method // [Journal of Applied Physics](#). 2010. Vol. 108. Pp. 114903 (1–11).
111. Stroock A. D., McGraw G. J. Investigation of the staggered herringbone mixer with a simple analytical model // [Philosophical Transactions of the Royal Society London A](#). 2004. Vol. 362. Pp. 971–986.
112. Reynolds O. On the Theory of Lubrication and Its Application to Mr. Beauchamp Tower's Experiments, Including an Experimental Determination of the Viscosity of Olive Oil // [Philos. Trans. R. Soc. London](#). 1886. Vol. 177. Pp. 157–234.
113. Wang Y., Bhushan B. Boundary slip and nanobubble study in micro/nanofluidics using atomic force microscopy // [Soft Matter](#). 2010. Vol. 6. Pp. 29–66.

114. Wang Y., Bhushan B., Maali A. Atomic force microscopy measurement of boundary slip on hydrophilic, hydrophobic, and superhydrophobic surfaces // [J. Vac. Sci. Technol. A](#). 2009. Vol. 27. Pp. 754–760.
115. Andrienko D., Patricio P., Vinogradova O. I. Capillary bridging and long-range attractive forces in a mean-field approach // [J. Chem Phys.](#) 2004. Vol. 121. Pp. 4414–4423.
116. Vinogradova O. I. Coagulation of Hydrophobic and Hydrophilic Solids under Dynamic Conditions // [Journal of Colloid and Interface Science](#). 1995. Vol. 169. Pp. 306–312.
117. Vinogradova O. I. Hydrodynamic Interaction of Curved Bodies Allowing Slip on Their Surfaces // [Langmuir](#). 1996. Vol. 12. Pp. 5963 – 5968.
118. Lecoq N., Anthore R., Cichocki B. et al. Drag force on a sphere moving towards a corrugated wall // [J. Fluid Mech.](#) 2004. Vol. 513. Pp. 247–264.
119. Khair A. S., Squires T. M. Fundamental aspects of concentration polarization arising from nonuniform electrokinetic transport // [Physics of Fluids](#). 2008. Vol. 20. Pp. 087102 (1–19).
120. Sneddon I. N. // *Mixed boundary value problems in potential theory*. North-Holland, 1966.

Приложение А

А.1. Взаимосвязь симметрии узора поверхности и главных осей тензора эффективной длины скольжения

Если рассматривать гетерогенные (в частности, супергидрофобные) поверхности с регулярной периодической геометрией узора (текстуры) как двумерный кристалл, то, согласно принципу Неймана, группы элементов симметрии любого физического свойства, связанного с данной поверхностью, должна включать в себя элементы симметрии точечной группы узора (супергидрофобной текстуры).

Покажем далее на примере геометрии полос (“страйп”-текстура), что главные оси тензора эффективной длины скольжения совпадают с направлениями вдоль и поперек полос. Выберем систему координат на плоскости, направив ось Ox вдоль полос, ось Oz – перпендикулярно полосам, а начало координат поместим в середину полосы. Точечная группа симметрии такой поверхности (mm по международной классификации) состоит из операций отражения $\hat{\mathbf{S}}^{(x)}$ и $\hat{\mathbf{S}}^{(z)}$ в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, операции $\hat{\mathbf{R}}_\pi$ поворота на 180° относительно оси Oz , перпендикулярной плоскости, и тождественного преобразования $\hat{\mathbf{E}}$. В выбранной нами системе координат матрицы операторов симметрии записываются наиболее простым образом:

$$\left(\hat{\mathbf{S}}^{(x)}\right) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \left(\hat{\mathbf{S}}^{(z)}\right) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \left(\hat{\mathbf{R}}_\pi\right) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

Подействуем генераторами группы симметрии узора $\{\hat{\mathbf{S}}^{(x)}, \hat{\mathbf{S}}^{(z)}\}$ на тензор \mathbf{b}_{eff} и потребуем, чтобы полученный в результате такого преобразования тен-

зор \mathbf{b}'_{eff} был тождественен исходному: $\mathbf{b}_{\text{eff}} \equiv \mathbf{b}'_{\text{eff}}$. В частности, для $\hat{\mathbf{S}}^{(x)}$ (операция отражения в плоскости, перпендикулярной оси Ox) получим (суммирование по повторяющимся индексам):

$$(\mathbf{b}'_{\text{eff}})_{ik} = S_{ij}^{(x)} S_{kl}^{(x)} (\mathbf{b}_{\text{eff}})_{jl}, \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} b'_{11} &= S_{11}^{(x)} S_{11}^{(x)} b_{11} + S_{12}^{(x)} S_{12}^{(x)} b_{22} + S_{11}^{(x)} S_{12}^{(x)} b_{12} + S_{12}^{(x)} S_{11}^{(x)} b_{21} = b_{11}, \\ b'_{21} &= S_{21}^{(x)} S_{11}^{(x)} b_{11} + S_{22}^{(x)} S_{12}^{(x)} b_{22} + S_{21}^{(x)} S_{12}^{(x)} b_{12} + S_{22}^{(x)} S_{11}^{(x)} b_{21} = -b_{21}, \\ b'_{12} &= S_{11}^{(x)} S_{21}^{(x)} b_{11} + S_{12}^{(x)} S_{22}^{(x)} b_{22} + S_{11}^{(x)} S_{22}^{(x)} b_{12} + S_{12}^{(x)} S_{21}^{(x)} b_{21} = -b_{12}, \\ b'_{22} &= S_{21}^{(x)} S_{21}^{(x)} b_{11} + S_{22}^{(x)} S_{22}^{(x)} b_{22} + S_{21}^{(x)} S_{22}^{(x)} b_{12} + S_{22}^{(x)} S_{21}^{(x)} b_{21} = b_{22}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{pmatrix} b_{11} & -b_{12} \\ -b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

откуда следует, что $b_{21} = b_{12} = 0$, т.е. матрица тензора эффективной длины скольжения симметрична и диагоналізується в выбранных координатах:

$$(\mathbf{b}_{\text{eff}}) = \begin{pmatrix} b_{\parallel} & 0 \\ 0 & b_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Действие $\hat{\mathbf{S}}^{(z)}$ и $\hat{\mathbf{R}}_{\pi}$ не приведет в данном случае к принципиально новому результату.

Аналогично можно показать, что для текстуры, в группе симметрии которой, кроме операции отражения $\hat{\mathbf{S}}^{(x)}$, содержится операция $\hat{\mathbf{R}}_{\pi/2}$ поворота на 90° , должна, согласно принципу Неймана, обладать изотропным тензором \mathbf{b}_{eff} :

$$\left(\hat{\mathbf{R}}_{\pi/2} \right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$(\mathbf{b}'_{\text{eff}})_{ik} = (\mathbf{R}_{\pi/2})_{ij} (\mathbf{R}_{\pi/2})_{kl} (\mathbf{b}_{\text{eff}})_{jl}, \quad (\text{A.7})$$

что приводит к

$$b'_{11} = b_{22}, \quad b'_{21} = -b_{12}, \quad b'_{12} = -b_{21}, \quad b'_{22} = b_{11}, \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{pmatrix} b_{22} & -b_{21} \\ -b_{12} & b_{11} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.9})$$

откуда $b_{11} = b_{22}$, $b_{21} = -b_{12}$. В свою очередь, действие $\hat{\mathbf{S}}^{(x)}$ приводит к тому, что $b_{21} = 0$. Таким образом, для текстур типа “шахматная доска”, а также для массива колонн (или углублений) в узлах квадратной решетки тензор эффективной длины скольжения должен быть изотропным (шаровым):

$$\mathbf{b}_{\text{eff}} = b_{\text{eff}} \mathbf{I}.$$

Приложение Б

Б.1. Вывод аналитических выражений для главных значений тензора эффективной длины скольжения в пределе широкого канала

Рассмотрим систему уравнений (2.19)-(2.20) для случая $d \rightarrow \infty$.

При *продольной* ориентации градиента давления относительно полос ($\Theta = 0$) получаем:

$$V(t \rightarrow \infty) = \coth(t \rightarrow \infty) \approx 1 \quad (\text{Б.1})$$

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n [1 + \beta n] \cos(nX) = \beta, \quad 0 < X \leq c \quad (\text{Б.2})$$

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos(nX) = 0, \quad c < X \leq \pi \quad (\text{Б.3})$$

где $c = \pi\phi_2$.

Чтобы решить эти уравнения принимаем [18, 120], что

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos(nX) = \cos(X/2) \int_X^c \frac{\chi(t) dt}{\sqrt{\cos X - \cos t}}, \quad (\text{Б.4})$$

где $\chi(t)$ – некоторая неизвестная функция. Тогда

$$\alpha_0 = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2}} \int_0^c \chi(t) dt \right] \quad (\text{Б.5})$$

$$\alpha_n = \frac{2}{\pi} \left[\frac{\pi}{\sqrt{2}} \int_0^c \chi(t) (P_n(\cos t) + P_{n-1}(\cos t)) dt \right], \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{Б.6})$$

где P_n – полином Лежандра, и тогда эффективную длину скольжения можно представить в виде

$$b_{\text{eff}}^{\parallel} = \frac{L}{2\pi} \alpha_0 \quad (\text{Б.7})$$

Интегрируя (Б.2) в интервале $[0, X]$, и подставляя (Б.4) и (Б.6) получаем (для $0 < X \leq c$)

$$\beta \int_0^X \frac{\chi(t) dt}{\sqrt{\cos t - \cos X}} = \sec \frac{X}{2} \left[\beta X - \int_0^X \cos \left(\frac{\mu}{2} \right) \int_{\mu}^c \frac{\chi(t) dt}{\sqrt{\cos \mu - \cos t}} d\mu \right] \quad (\text{Б.8})$$

Затем мы изменяем порядок интегрирования в скобках и получаем

$$\int_0^X \cos \left(\frac{\mu}{2} \right) \int_{\mu}^c \frac{\chi(t) dt}{\sqrt{\cos \mu - \cos t}} d\mu = \int_0^X \chi(t) \int_0^t \frac{\cos \left(\frac{\mu}{2} \right) d\mu}{\sqrt{\cos \mu - \cos t}} dt \quad (\text{Б.9})$$

$$+ \int_X^c \chi(t) \int_0^X \frac{\cos \left(\frac{\mu}{2} \right) d\mu}{\sqrt{\cos \mu - \cos t}} dt \quad (\text{Б.10})$$

Вычисление интеграла (Б.8) дает

$$\int_0^X \frac{\cos \left(\frac{\mu}{2} \right) d\mu}{\sqrt{\cos \mu - \cos t}} = \sqrt{2} \cdot \arcsin \left(\frac{\sin(X/2)}{\sin(t/2)} \right), \quad (\text{Б.11})$$

и таким образом, мы получаем

$$\beta \int_0^X \frac{\chi(t) dt}{\sqrt{\cos t - \cos X}} = \sec \frac{X}{2} \left[\beta X - \pi \alpha_0 + \sqrt{2} \int_X^c \chi(t) \arccos \left(\frac{\sin \frac{X}{2}}{\sin \frac{t}{2}} \right) dt \right] \quad (\text{Б.12})$$

Это выражение можно упростить, отбросив последнее слагаемое в скобках, которое мало по сравнению с $\pi \alpha_0$ (вследствие свойств подынтегральной функции). Тогда

$$\chi(t) \simeq \frac{2}{\pi} \frac{d}{dr} \int_0^t \frac{\sin \frac{\mu}{2}}{\sqrt{\cos \mu - \cos t}} \left(\mu - \frac{\alpha_0 \pi}{\beta} \right) d\mu, \quad (\text{Б.13})$$

откуда следует

$$\alpha_0 = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left[\pi \sqrt{2} \ln \left(\sec \frac{c}{2} \right) - \frac{\alpha_0 \pi}{\beta} \cdot \sqrt{2} \ln \left(\sec \frac{c}{2} + \tan \frac{c}{2} \right) \right], \quad (\text{Б.14})$$

а эффективная длина скольжения вдоль полос

$$b_{\text{eff}}^{\parallel} \simeq \frac{L}{\pi} \frac{\ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]}{1 + \frac{L}{\pi b} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) + \tan \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]} \quad (\text{Б.15})$$

При *поперечном* течении ($\Theta = \pi/2$)

$$V(t \rightarrow \infty) = 2 \frac{\sinh(2t) - 2t}{\cosh(2t) - 2t^2 - 1} \Big|_{t \rightarrow \infty} \approx 2, \quad (\text{Б.16})$$

а система уравнений

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n (1 + 2\beta n) \cos(nX) = \beta, \quad 0 < X \leq c, \quad (\text{Б.17})$$

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos(nX) = 0, \quad c < X \leq \pi \quad (\text{Б.18})$$

эквивалентна (с точностью до коэффициента перед βn) системе (Б.2)-(Б.3).

Таким образом, эффективная длина скольжения поперек полос

$$b_{\text{eff}}^{\perp} \simeq \frac{L}{2\pi} \frac{\ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]}{1 + \frac{L}{2\pi b} \ln \left[\sec \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) + \tan \left(\frac{\pi \phi_2}{2} \right) \right]} \quad (\text{Б.19})$$

Б.2. Алгоритм численного решения систем уравнений для Фурье-коэффициентов скорости жидкости

Рассмотрим систему двойных тригонометрических рядов (2.19)-(2.20):

$$\alpha_0 \left(1 + \frac{\beta}{d} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n [1 + \beta n V(nd)] \cos(nX) = \beta, \quad 0 < X \leq c \quad (\text{Б.20})$$

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos(nX) = 0, \quad c < X \leq \pi \quad (\text{Б.21})$$

Проинтегрировав первое уравнение по X на интервале $[0, X]$, и получим следующее:

$$\alpha_0 \left(1 + \frac{\beta}{d} \right) X + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n [1 + \beta n V(nd)] \frac{\sin(nX)}{n} = \beta X, \quad 0 < X \leq c \quad (\text{Б.22})$$

$$\alpha_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \cos(nX) = 0, \quad c < X \leq \pi \quad (\text{Б.23})$$

После этого умножим (Б.22) на $\sin(mX)$, где m – неотрицательное целое число, и проинтегрируем результат по X в области определения, т.е. на интервале $[0, c]$. В свою очередь, выражение (Б.23) умножим на $\cos(mX)$ и проинтегрируем на пределах $[c, \pi]$. Суммируя результаты, получаем систему линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_{mn} \alpha_n = B_m \quad (\text{Б.24})$$

где

$$A_{00} = \pi - c, \quad B_0 = 0, \quad (\text{Б.25})$$

$$A_{m0} = \left[\left(1 + \frac{\beta}{d} \right) \frac{\sin(mc) - mc \cdot \cos(mc)}{m^2} - \frac{\sin(mc)}{m} \right], \quad m \geq 1, \quad (\text{Б.26})$$

$$A_{0n} = -\frac{\sin(nc)}{n}, \quad n \geq 1, \quad (\text{Б.27})$$

$$B_m = \beta \frac{\sin(mc) - mc \cdot \cos(mc)}{m^2}, \quad m \geq 1, \quad (\text{Б.28})$$

$$A_{mn} = \frac{1 + \beta n \cdot V(nd)}{n} \left[\frac{n \sin(mc) \cos(nc) - m \sin(nc) \cos(mc)}{(m-n)(m+n)} \right] + \quad (\text{Б.29})$$

$$+ \left[\frac{n \sin(nc) \cos(mc) - m \sin(mc) \cos(nc)}{(m-n)(m+n)} \right],$$

$n, m \geq 1, n \neq m.$

Система (Б.24) может быть решена относительно неизвестных α_n одним из известных методов. Для численного решения этой системы было использовано конечное число уравнений N (т.е. использовались N первых гармоник ряда Фурье), так что матрица системы (Б.24) была квадратной матрицей $N \times N$. Было установлено, что искомое решение достаточно быстро сходится с увеличением N , и уже при $N=100$ относительная погрешность вычислений не превышает 1%.

Алгоритм реализован на Fortran. Для решения системы алгебраических уравнений (Б.24) в данной работе были использованы метод Гаусса с выбором главного элемента, а также стандартная процедура LSARG библиотеки IMSL. Во всем исследованном диапазоне параметров результаты совпадали с необходимой точностью.

Приложение В

В.1. Алгоритм численного решения систем уравнений для Фурье-коэффициентов скорости электроосмотического течения

В.1.1. Течение вдоль полос

В общем случае (для произвольного κ) уравнение (4.19) перепишем в виде

$$a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n(1 + b\lambda_n) + \frac{E_t q_n b}{\eta \xi_n} (\xi_n - \lambda_n) \right] \cos \lambda_n z = -b \frac{E_t}{\eta} \langle q \rangle, \quad |z| \leq \delta/2, \quad (\text{B.1})$$

$$a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos \lambda_n z = 0, \quad \delta/2 < |z| \leq L/2, \quad (\text{B.2})$$

с использованием обозначений

$$a_0 = U_{\text{eo}} + \frac{E_t \langle q \rangle}{\eta \kappa}, \quad (\text{B.3})$$

$$a_n = U_n + \frac{E_t q_n}{\eta \xi_n}. \quad (\text{B.4})$$

Введем безразмерные величины, используя q_0 в качестве масштаба плотности поверхностного заряда (полагая в большинстве случаев $q_0 = q^{(1)}$; для случая $q^{(1)} = 0$ принимаем $q_0 = q^{(2)}$), $E_t q_0 / (\eta \kappa)$ в качестве масштаба скорости и $L / (2\pi)$ как масштаб длины. Тогда (B.1) и (B.2) перепишем в виде

$$\tilde{a}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{a}_n (1 + \tilde{b}n) \cos n\tilde{z} = -\tilde{b} \tilde{\kappa} \langle \tilde{q} \rangle - \tilde{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\tilde{q}_n}{\tilde{\xi}_n} \tilde{\kappa} (\tilde{\xi}_n - n) \cos n\tilde{z}, \quad |\tilde{z}| \leq c, \quad (\text{B.5})$$

$$\tilde{a}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{a}_n \cos n\tilde{z} = 0, \quad c < |\tilde{z}| \leq \pi. \quad (\text{B.6})$$

Здесь

$$\tilde{a}_0 = \frac{a_0 \eta \kappa}{E_t q_0}, \quad \tilde{a}_n = \frac{a_n \eta \kappa}{E_t q_0}, \quad (\text{B.7})$$

$$\langle \tilde{q} \rangle = \langle q \rangle / q_0, \quad \tilde{q}_n = q_n / q_0, \quad \tilde{q}^{(1),(2)} = q^{(1),(2)} / q_0, \quad (\text{B.8})$$

$$\tilde{b} = 2\pi b / L, \quad \tilde{z} = 2\pi z / L, \quad c = \pi \phi_2, \quad (\text{B.9})$$

$$\tilde{\xi}_n = \frac{\xi_n L}{2\pi}, \quad \tilde{\kappa} = \frac{\kappa L}{2\pi}. \quad (\text{B.10})$$

Проинтегрировав (B.19) по \tilde{z} в интервале $[0, \tilde{z}]$, получим

$$\begin{aligned} \tilde{a}_0 \tilde{z} + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{a}_n \frac{(1 + \tilde{b}n)}{n} \sin n\tilde{z} &= -\tilde{b}\tilde{\kappa}\langle \tilde{q} \rangle \tilde{z} \\ -\tilde{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(\tilde{q}^{(2)} - \tilde{q}^{(1)}) \sin nc}{\pi n^2 \tilde{\xi}_n} \tilde{\kappa}(\tilde{\xi}_n - n) \sin n\tilde{z}, \quad |\tilde{z}| \leq c. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Затем умножим уравнение (B.11) на $\sin m\tilde{z}$, а уравнение (B.6) – на $\cos m\tilde{z}$ (где m – целое неотрицательное число), и проинтегрируем оба уравнения соответственно от 0 до c и от c до π . Сложим получившиеся уравнения и получим систему линейных алгебраических уравнений

$$\sum_{n=0}^{\infty} A_{n,m} \tilde{a}_n = B_m, \quad (\text{B.12})$$

где

$$A_{0,m} = S_{0,m} + C_{0,m}, \quad (\text{B.13})$$

$$A_{n,m} = \frac{1 + \tilde{b}n}{n} S_{n,m} + C_{n,m}, \quad n > 0. \quad (\text{B.14})$$

$$B_m = -\tilde{b}\tilde{\kappa}\langle \tilde{q} \rangle S_{0,m} - \tilde{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(\tilde{q}_2 - \tilde{q}_1) \sin nc}{\pi n^2 \tilde{\xi}_n} \tilde{\kappa}(\tilde{\xi}_n - n) S_{n,m}, \quad (\text{B.15})$$

$$S_{0,m} = \int_0^c \tilde{z} \sin m\tilde{z} d\tilde{z}, \quad C_{0,m} = \int_c^\pi \cos m\tilde{z} d\tilde{z}, \quad (\text{B.16})$$

$$S_{n,m} = \int_0^c \sin n\tilde{z} \sin m\tilde{z} d\tilde{z}, \quad C_{n,m} = \int_c^\pi \cos n\tilde{z} \cos m\tilde{z} d\tilde{z}, \quad n > 0. \quad (\text{B.17})$$

Скорость электро-осмоса вдали от СГФ текстуры (за пределами ДЭС) найдем следующим образом:

$$\frac{\kappa\eta}{E_t q_0} U_{\text{eo}}^{\parallel} = \tilde{a}_0 - \frac{\tilde{q}^{(1)}(\pi - c) + \tilde{q}^{(2)}c}{\pi}. \quad (\text{B.18})$$

Для численного решения системы (B.12) использовано конечное число уравнений N (*т.е. использовались N первых гармоник ряда Фурье*), так что $(A_{n,m})$ – квадратная матрица $N \times N$. Найдено, что сходимость достигается при $N=1000$, а дальнейшее увеличение N приводит к изменению результата ($U_{\text{eo}}^{\parallel}$) менее, чем на 1%.

B.1.2. Течение поперек полос

В этом случае уравнение (4.20) можно переписать в безразмерном виде:

$$\tilde{a}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{a}_n (1 + 2\tilde{b}n) \cos n\tilde{x} = -\tilde{b}\tilde{\kappa}\langle\tilde{q}\rangle \quad (\text{B.19})$$

$$- \tilde{b} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{q}_n \left(\tilde{\kappa} - 2n \frac{(\tilde{\xi}_n - n)}{\tilde{\kappa}} \right) \cos n\tilde{x}, \quad |\tilde{x}| \leq c,$$

$$\tilde{a}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{a}_n \cos n\tilde{x} = 0, \quad c < |\tilde{x}| \leq \pi. \quad (\text{B.20})$$

Вышеописанная процедура приводит к уравнению (B.12), в котором

$$A_{0,m} = S_{0,m} + C_{0,m}, \quad (\text{B.21})$$

$$A_{n,m} = \frac{1 + 2\tilde{b}n}{n} S_{n,m} + C_{n,m}, \quad n > 0. \quad (\text{B.22})$$

$$B_m = -\tilde{b}\tilde{\kappa}\langle\tilde{q}\rangle S_{0,m} - \tilde{b} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(\tilde{q}^{(2)} - \tilde{q}^{(1)}) \sin nc}{\pi n^2} \left(\tilde{\kappa} - 2n \frac{(\tilde{\xi}_n - n)}{\tilde{\kappa}} \right) S_{n,m}. \quad (\text{B.23})$$

Скорость электро-осмоса находится из формулы

$$\frac{\kappa\eta}{E_t q_0} U_{\text{eo}}^{\perp} = \tilde{a}_0 - \frac{\tilde{q}^{(1)}(\pi - c) + \tilde{q}^{(2)}c}{\pi}. \quad (\text{B.24})$$

Для решения системы алгебраических уравнений (B.12) в данной работе была использована стандартная процедура LSARG библиотеки IMSL.