



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΟΥ ΝΙΚΟΛΑΟΥ Θ. ΧΑΜΑΚΟΥ

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ  
ΔΙΑΒΡΟΧΗΣ ΣΕ ΜΙΚΡΟ/ΝΑΝΟ ΔΟΜΗΜΕΝΕΣ  
ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ: ΕΠΑΝΑΔΙΑΤΥΠΩΝΟΝΤΑΣ ΤΗΝ  
ΕΞΙΣΩΣΗ YOUNG-LAPLACE**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ  
ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δρ. ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ Γ. ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ

ΑΘΗΝΑ  
ΙΟΥΛΙΟΣ 2013

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	4
Περίληψη .....	5
Abstract .....	6
1. Εισαγωγή .....	7
2. Μοντελοποίηση φαινομένων διαβροχής .....	10
3. Επαναδιατύπωση της εξίσωσης Young-Laplace .....	13
3.1. Αλληλεπίδραση υγρού/στερεού .....	13
3.2. Εφαρμογή σε σύστημα μεταφορικής συμμετρίας .....	14
Μαθηματική διατύπωση .....	14
Υπόλοιπα Galerkin .....	16
3.3. Εφαρμογή σε σύστημα σφαιρικής συμμετρίας .....	18
Μαθηματική διατύπωση .....	18
Υπόλοιπα Galerkin .....	20
3.4. Μέθοδος παραμετρικού βηματισμού μήκους-τόξου .....	21
4. Υπολογισμός ενεργειακών φραγμάτων .....	23
4.1. Διεπιφανειακή ενέργεια .....	23
4.2. Συσχέτιση γωνίας Young με τη παράμετρο διαβροχής .....	25
5. Αποτελέσματα .....	27
5.1. Επίπεδη στερεή επιφάνεια .....	27
5.2. Μη-επίπεδες στερεές επιφάνειες – Σύγκριση με συμβατική εξίσωση Young-Laplace .	29
5.3. Μη-επίπεδες στερεές επιφάνειες – Σταγόνες με πολλές σε πλήθος τριπλές γραμμές επαφής .....	33
Παραμετρική ανάλυση .....	33
Ενεργειακά φράγματα .....	36
6. Συμπεράσματα .....	38
7. Τρέχουσα έρευνα – Προοπτικές .....	40

7.1. Ηλεκτροδιαβροχή σε διηλεκτρικό.....	40
7.2. Προσρόφηση υγρού στη στερεή επιφάνεια.....	43
Παράρτημα.....	45
Π.1. Επίλυση της εξίσωσης Eikonal .....	45
Βιβλιογραφία .....	47

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ανδρέα Μπουντουβή για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλο αυτό το διάστημα καθώς και για τη βοήθεια και τις συμβουλές του που διαμόρφωσαν τις συνθήκες ώστε αυτή η εργασία να ολοκληρωθεί.

Ιδιαίτερος ευχαριστώ τον Δρα Θανάση Παπαθανασίου για την καθημερινή συνεργασία που είχαμε κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Οι πάντοτε καινοτόμες ιδέες και προτάσεις του ήταν καθοριστικής σημασίας για την αντιμετώπιση όλων των προβλημάτων που εμφανίστηκαν.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στον Δρα Μιχάλη Καβουσανάκη για την υπομονή του και την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε όλο αυτό το διάστημα. Η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την καθοδήγησή του σε θέματα υπολογιστικών μεθόδων, και όχι μόνο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Δρα Γιώργο Κόκκορη. Οι συζητήσεις μαζί του με ενέπνευσαν να συνεχίσω το δύσκολο έργο της τροποποίησης της εξίσωσης Young-Laplace.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του Καθ. Α. Μπουντουβή: Γ. Αβιζιώτη, Ν. Χειμαριό, Σ. Γαρνέλη, Γ. Πάσχο, Ε. Κορωνάκη για τη βοήθεια τους και το κλίμα συνεργασίας που δημιουργήθηκε μεταξύ μας.

Η έρευνα που οδήγησε στα αποτελέσματα αυτά έχει χρηματοδοτηθεί από το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο Έρευνας (ERC) στο πλαίσιο του 7<sup>ου</sup> Κοινοτικού Πλαισίου της Ευρωπαϊκής Κοινότητας (FP7/2007-2013)/ ERC Grant agreement n° [240710].

## Περίληψη

Η συμβατική διατύπωση της εξίσωσης Young-Laplace διέπει το ισοζύγιο δυνάμεων στην ελεύθερη επιφάνεια μιας σταγόνας, και συγκεκριμένα στη διεπιφάνεια υγρού/αέρα. Η επίδραση της διαβρεκτικότητας της στερεής επιφάνειας, στην οποία επικάθεται η σταγόνα, εισάγεται με την εφαρμογή της συνοριακής συνθήκης της γωνίας επαφής Young ( $\theta_Y$ ) στη γραμμή τριπλής επαφής υγρού/στερεού/αέρα. Αν και η μεθοδολογία αυτή έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην ισορροπία σταγόνων σε επίπεδες και λείες στερεές επιφάνειες, στην περίπτωση των μικρο/νάνο-δομημένων επιφανειών δεν επαρκεί. Εκεί, η σταγόνα μπορεί να σχηματίζει περισσότερες από μία τριπλές γραμμές επαφής με το στερεό, και αέρας να παγιδεύεται μεταξύ του υγρού και της στερεής επιφάνειας. Εμφανίζεται επομένως, το πρόβλημα της εφαρμογής της συνοριακής συνθήκης της γωνίας επαφής Young, σε κάθε μία γραμμή τριπλής επαφής, ο αριθμός και θέση των οποίων είναι άγνωστοι. Στην παρούσα εργασία, για τον υπολογισμό τέτοιων καταστάσεων προτείνεται μια επαναδιατύπωση της εξίσωσης Young-Laplace, η οποία διέπει τόσο τη διεπιφάνεια αέρα/υγρού (όπως γίνεται και στη συμβατική Young-Laplace), όσο και τη διεπιφάνεια υγρού/στερεού ενσωματώνοντας τις σχετικές αλληλεπιδράσεις υγρού/στερεού σε μικρο-κλίμακα (δυνάμεις van der Waals). Επιπλέον, σε συνδυασμό με μεθόδους παραμετρικής ανάλυσης είναι εφικτός ο υπολογισμός ευσταθών και ασταθών καταστάσεων ισορροπίας καθώς επίσης και των ενεργειακών φραγμάτων που διαχωρίζουν τις ευσταθείς καταστάσεις διαβροχής. Ο υπολογισμός των ενεργειακών φραγμάτων για διάφορες γεωμετρίες μικρο-δομών μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο για το σχεδιασμό επιφανειών που θα επιτρέπουν ή θα αποτρέπουν τη μετάβαση μεταξύ υπερυδρόφοβων και υπερυδρόφιλων καταστάσεων. Η μεθοδολογία που προτείνεται, μπορεί εύκολα να εφαρμοστεί σε στερεές επιφάνειες με τραχύτητα σύνθετης γεωμετρίας. Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η υπολογιστική της αποδοτικότητα (σε υπολογιστικό χρόνο και πόρους) σε σύγκριση με μεσοσκοπικές προσομοιώσεις Lattice-Boltzmann ή μοριακές προσομοιώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως σε τέτοιες περιπτώσεις.

## **Abstract**

### **“Equilibrium of droplets on micro/nano – structured surfaces: Reformulating the Young-Laplace equation”**

By solving the Young Laplace equation of capillary hydrostatics one can accurately determine equilibrium shapes of droplets on relatively smooth solid surfaces. The solution, however, of the Young Laplace equation becomes tricky when a droplet is sitting on a geometrically patterned surface and multiple, and unknown a priori, three phase contact lines have to be accounted for, since air pockets are trapped beneath the liquid droplet. In this work, we propose an augmented Young-Laplace equation, in which a unified formulation for the liquid/vapor and liquid/solid interfaces is adopted, incorporating microscale interactions. This way, we bypass the implementation of the Young’s contact angle boundary condition at each three phase contact line. We demonstrate the method’s efficiency by computing equilibrium wetting states of entire droplets sitting on geometrically structured surfaces. The application of well-established parameter continuation techniques enables the tracing of stable and unstable equilibrium solution families, including the well-known Cassie-Baxter and Wenzel states. The computation of unstable solutions is necessary for the determination of energy barriers separating co-existing stable wetting states. Since energy barriers determine whether a surface facilitates or inhibits certain wetting transitions, their computation is important for many technical applications. Our continuum-level analysis can readily be applied to patterned surfaces with increased and unstructured geometric complexity, having a significant computational advantage, compared to the computationally demanding mesoscopic simulations that are usually employed for the same task.

## 1. Εισαγωγή

Η μεταβολή των διαβρεκτικών ιδιοτήτων στερεών επιφανειών αποτελεί αντικείμενο έρευνας που σχετίζεται με πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών, π.χ. εύκαμπτες οθόνες, «υγρούς» φακούς, διατάξεις διακίνησης υγρών χωρίς μηχανικά κινούμενα μέρη κ.α. (Verplanck, Coffinier et al. 2007) (βλ. Σχήμα 1). Στις εφαρμογές αυτές χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες υγρών, σε μορφή σταγόνων. Όταν μια σταγόνα διαβρέχει μια στερεή επιφάνεια τότε σχηματίζει μια γραμμή τριπλής επαφής στην περιοχή όπου η υγρή, η στερεή και η αέρια φάση συναντώνται (βλ. Σχήμα 2). Η αλληλεπίδραση των διεπιφανειακών τάσεων στερεού/υγρού, υγρού/αέρα και στερεού/αέρα, καθορίζει το σχήμα της σταγόνας. Ως μέτρο της διαβρεκτικότητας ενός στερεού ορίζεται η γωνία Young ( $\theta_Y$ ), δηλαδή η γωνία που σχηματίζει η επιφάνεια μιας σταγόνας με το στερεό στη γραμμή επαφής των τριών φάσεων (βλ. Σχήμα 3). Ένα στερεό υλικό θεωρείται υδρόφοβο για γωνία Young μεγαλύτερη από  $90^\circ$ . Αντίθετα όταν η γωνία Young είναι μικρότερη από  $90^\circ$ , το υλικό καλείται υδρόφιλο.

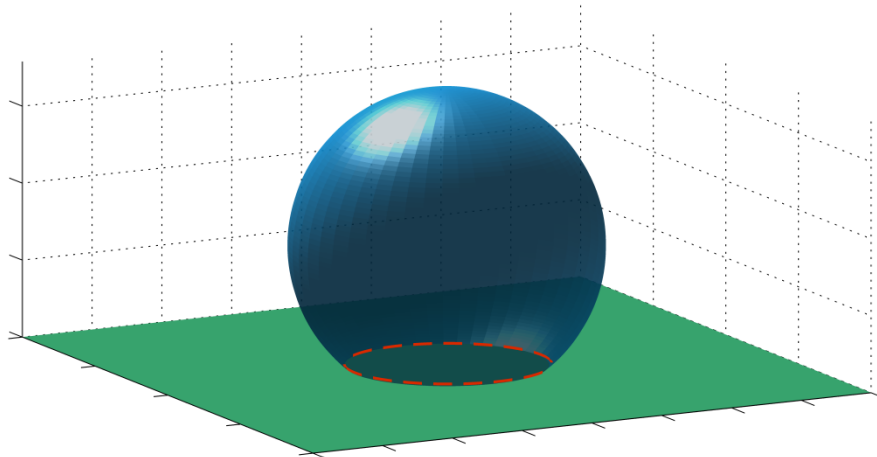


**Σχήμα 1 – Εφαρμογές που σχετίζονται με τη μεταβολή των διαβρεκτικών ιδιοτήτων στερεών επιφανειών.**  
**α – Εύκαμπτη οθόνη (Liquavista B.V.), β – «Υγρός» φακός (Varioptic), γ – Lab-on-a-chip (Micronit Microfluidics B.V.)**

Η μεταβολή της διαβρεκτικότητας (γωνία Young) μπορεί να επιτευχθεί με θέρμανση της επιφάνειας (Sun, Wang et al. 2004), με εφαρμογή μαγνητικού (Hong, Gao et al. 2007) ή ηλεκτρικού πεδίου (ηλεκτροδιαβροχή) (Mugele, Klingner et al. 2005) κ.ά.

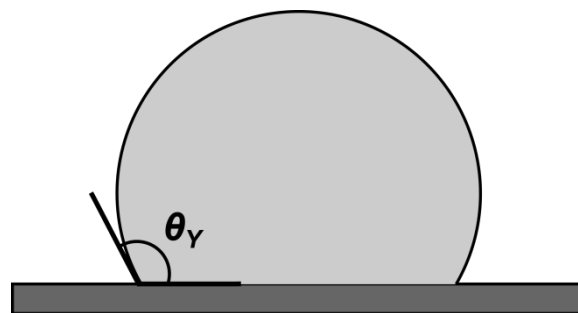
Οι διαβρεκτικές ιδιότητες μιας στερεής επιφάνειας μπορούν να μεταβληθούν όμως και μακροσκοπικά, διατηρώντας σταθερή τη γωνία Young. Αυτό πραγματοποιείται μέσω της μεταβολής της επιφανειακής τους τραχύτητας, δηλαδή με τη δημιουργία συστοιχιών από μικροσκοπικές δομές (μικροστύλους ή κυψελίδες) (Lafuma and Quéré 2003). Ένα χαρακτηριστικό φυσικό σύστημα με τετοια επιφάνεια είναι το φύλλο του λωτού (Barthlott and Neinhuis 1997). Το φύλλο αυτό έχει την ικανότητα να παραμένει ανέπαφο από τη μόλυνση του λασπώδους περιβάλλοντός του. Αυτό συμβαίνει διότι η επιφανειακή τραχύτητα

του φύλλου του λωτού μειώνει την επιφάνεια επαφής του με οποιαδήποτε είδος μόλυνσης, μειώνοντας παράλληλα την διαβρεκτικότητά του.



**Σχήμα 2 – Γραμμή τριπλής επαφής μίας σταγόνας που ισορροπεί σε επίπεδη στερεή επιφάνεια**

Έχει διαπιστωθεί ότι η τραχύτητα μπορεί να ενισχύσει σε μεγάλο βαθμό την υδροφοβικότητα ή την υδροφιλικότητα σε τεχνητά κατασκευασμένες στερεές επιφάνειες. Εάν το υλικό της επιφάνειας είναι υδρόφοβο ( $\theta_Y > 90$ ), τότε με την αύξηση της τραχύτητας παρουσιάζει υπερυδρόφοβη συμπεριφορά (κατάσταση «Cassie-Baxter»). Εάν το υλικό της επιφάνειας είναι υδρόφιλο ( $\theta_Y < 90$ ), τότε με την αύξηση της τραχύτητας παρουσιάζει υπερυδρόφιλη συμπεριφορά (κατάσταση «Wenzel») (βλ. Σχήμα 4).

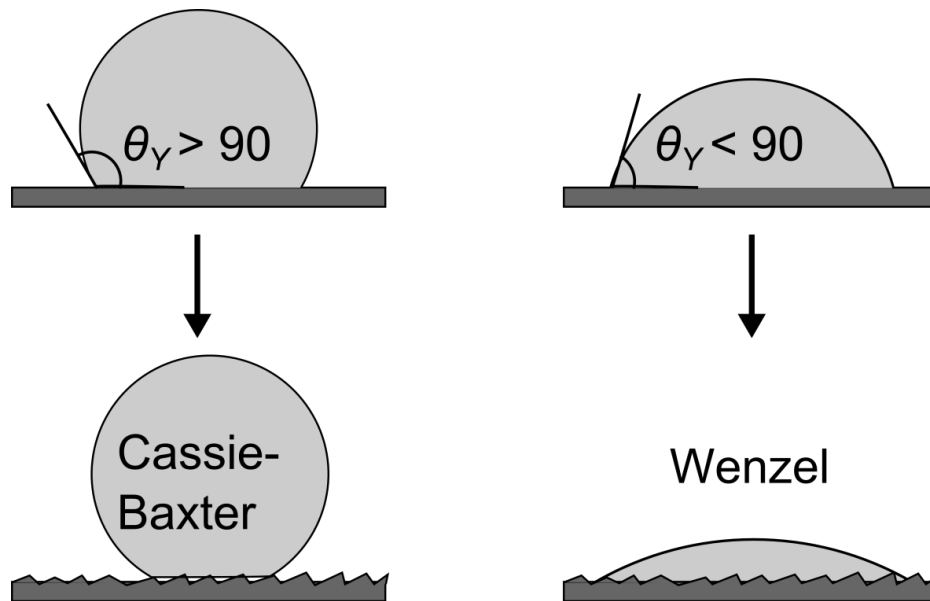


**Σχήμα 3 – Γωνία Young,  $\theta_Y$ , σε σταγόνα που ισορροπεί σε επίπεδη στερεή επιφάνεια υδρόφοβου υλικού**

Έχει αποδειχθεί ότι με την μεταβολή της διαβρεκτικότητας (με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου) του υλικού μιας τραχιάς επιφάνειας, η μετάβαση μεταξύ των καταστάσεων «Cassie-Baxter» και «Wenzel» είναι εφικτή μόνο προς μία κατεύθυνση («Cassie-Baxter» → «Wenzel») (Krupenkin, Taylor et al. 2004). Η αντίθετη μετάβαση («Wenzel» → «Cassie-Baxter») δεν πραγματοποιείται με την απενεργοποίηση της ηλεκτρικής τάσης καθώς απαιτείται επιπλέον μία μεγάλη ποσότητα ενέργειας (με μορφή θερμότητας) (Krupenkin, Taylor et al. 2007). Αυτό υποδεικνύει ότι οι διαφορετικές αυτές καταστάσεις διαβροχής



διαχωρίζονται με ενεργειακά φράγματα, το οποία πρέπει να ξεπεραστούν για πραγματοποιηθεί η μεταξύ τους μετάβαση.



Σχήμα 4 – Επίδραση της επιφανειακής τραχύτητας στις διαβρεκτικές ιδιότητες μιας στερεής επιφάνειας

Η πρόκληση που υπάρχει είναι ο κατάλληλος σχεδιασμός της τραχύτητας μιας επιφάνειας ώστε με τη χρήση τεχνικών μεταβολής της διαβρεκτικότητας, να μπορεί να συμπεριφέρεται άλλοτε ως υπερυδρόφοβη και άλλοτε ως υπερυδρόφιλη. Με χρήση υπολογιστικών μεθόδων είναι εφικτή η μελέτη της μετάβασης από υπερυδρόφοβη σε υπερυδρόφιλη κατάσταση και το αντίστροφο, καθώς επίσης και την επίδραση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της τραχύτητας στις μεταβάσεις αυτές. Μέθοδοι υπολογιστικής προσομοίωσης φαινομένων διαβροχής παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα.

## 2. Μοντελοποίηση φαινομένων διαβροχής

Η επίλυση της μη-γραμμικής διαφορικής εξίσωσης Young-Laplace (Pujado, Huh et al. 1972) αποτελεί την πιο αποδοτική διαδικασία για τον υπολογισμό του σχήματος μιας διεπιφάνειας υγρού/αέρα σε κατάσταση ισορροπίας. Μια οποιαδήποτε διεπιφάνεια μπορεί να οριστεί από δύο κύριες ακτίνες καμπυλότητας  $R_1$  και  $R_2$ . Η εξίσωση Young-Laplace (YL) συσχετίζει τη διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο φάσεων, με την τιμή της καμπυλότητας της διεπιφάνειας:

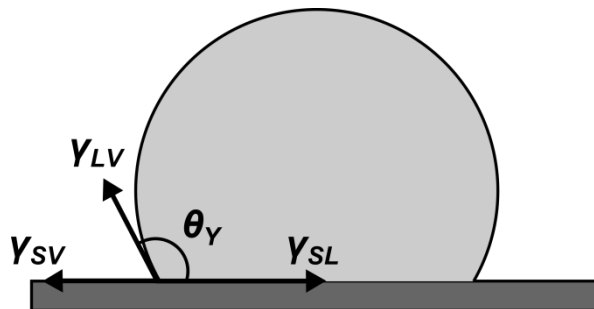
$$\Delta P = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 2\gamma_{LV}H, \quad (2-1)$$

όπου  $\gamma_{LV}$  είναι η διεπιφανειακή τάση υγρού/αέρα και  $H$  η μέση τοπική καμπυλότητα της διεπιφάνειας (Adamson 1990).

Οι διαβρεκτικές ιδιότητες ενός στερεού (στην περίπτωση ισορροπίας σταγόνας σε λεία στερεή επιφάνεια) εισάγονται στην εξίσωση Young-Laplace με τη μορφή μιας συνοριακής συνθήκης που ορίζει τη γωνία επαφής της επιφάνεια της σταγόνας με το στερεό (γωνία Young ή  $\theta_Y$ ), στη γραμμή επαφής των τριών φάσεων (γραμμή τριπλής επαφής). Η γωνία επαφής Young υπολογίζεται από το ισοζύγιο διεπιφανειακών τάσεων στη γραμμή τριπλής επαφής (βλ. Σχήμα 5) μέσω της εξίσωσης Young (Young 1805):

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}}, \quad (2-2)$$

όπου  $\gamma_{SV}$  και  $\gamma_{LS}$  είναι οι διεπιφανειακές τάσεις στερεού/αέρα και υγρού/στερεού αντίστοιχα.



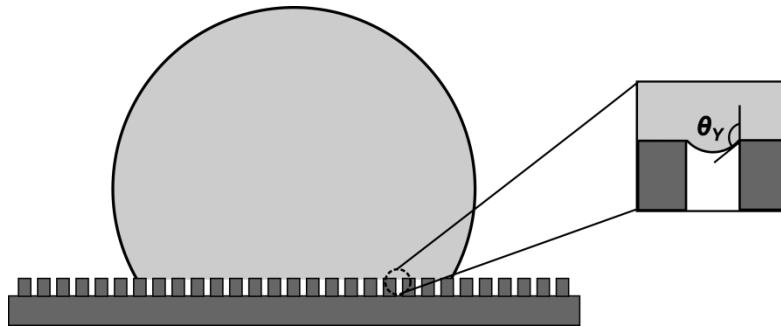
Σχήμα 5 – Ισοζύγιο διεπιφανειακών τάσεων στη γραμμή τριπλής επαφής, για υδρόφοβη στερεή επιφάνεια ( $\theta_Y > 90$ )

Η γωνία επαφής Young μπορεί να εκφραστεί ακόμα με την παρακάτω σχέση:

$$\cos\theta_Y = \vec{n} \cdot \vec{n}_s, \quad (2-3)$$

όπου  $\vec{n}$  και  $\vec{n}_s$  είναι το κάθετο διάνυσμα στην επιφάνεια της σταγόνας και στη στερεή επιφάνεια αντίστοιχα, στη γραμμή τριπλής επαφής.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μεθοδολογία αυτή είναι επαρκής για περιπτώσεις ισορροπίας σταγόνων σε λείες επίπεδες επιφάνειες, υστερεί όμως στην περίπτωση επιφανειών με τραχύτητα (μίκρο/νάνο δομημένες επιφάνειες). Μια σταγόνα που ισορροπεί σε τέτοιου είδους επιφάνειες, μπορεί να σχηματίζει πολλές σε πλήθος τριπλές γραμμές επαφής με το στερεό, και αέρας να παγιδεύεται μεταξύ του υγρού και της στερεής επιφάνειας (π.χ. σταγόνα «Φακίρης»). Εμφανίζεται επομένως το πρόβλημα της εφαρμογής της συνοριακής συνθήκης της γωνία επαφής Young, σε κάθε γραμμή τριπλής επαφής, ο αριθμός και θέση των οποίων είναι άγνωστοι (βλ. Σχήμα 6).



**Σχήμα 6 – Ισορροπία σταγόνας σε μικροδομημένη επιφάνεια – Η θέση και ο αριθμός των τριπλών γραμμών επαφής είναι άγνωστοι**

Για τη μοντελοποίηση φαινομένων διαβροχής σε επιφάνειες με τραχύτητα συνήθως εκτελούνται προσομοιώσεις μεσοσκοπικής κλίμακας (μέθοδοι Lattice-Boltzmann), οι οποίες λαμβάνουν υπόψη τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ υγρής/αέριας, στερεής/υγρής και στερεής/αέριας φάσης (Dupuis and Yeomans 2005; Kavousanakis, Colosqui et al. 2012) ή μοριακές προσομοιώσεις (Park, Ha et al. 2011; Savoy and Escobedo 2012). Με τις μεθόδους αυτές είναι δυνατός ο υπολογισμός του σχήματος της επιφάνειας σταγόνων με πολλές σε πλήθος τριπλές γραμμές επαφής, που διαβρέχουν μικροδομημένες επιφάνειες. Αυτό διότι δεν υπάρχει η ανάγκη εφαρμογής κάποιας συνοριακής συνθήκης στις γραμμές επαφής. Το μειονέκτημα των μεθόδων αυτών είναι οι μεγάλες υπολογιστικές τους απαιτήσεις, καθιστώντας τις ακατάλληλες για υπολογισμούς σε στερεές επιφάνειες με μικρο/νάνο τραχύτητα.

Στην παρούσα εργασία, για τον υπολογισμό τέτοιων καταστάσεων διαβροχής, προτείνεται μια επαναδιατύπωση της εξίσωσης Young-Laplace, η οποία θα διέπει τόσο τη διεπιφάνεια

υγρού/αέρα (όπως γίνεται και στη συμβατική Young-Laplace), όσο και τη διεπιφάνεια υγρού/στερεού ενσωματώνοντας τις σχετικές αλληλεπιδράσεις υγρού/στερεού σε μικροκλίμακα (δυνάμεις van der Waals). Η μεθοδολογία αυτή καθιστά δυνατή την αποδέσμευση από την εφαρμογή της συνοριακής συνθήκης Young ( $\theta_Y$ ) (Εξ. (2-3)), και συνεπώς τον υπολογισμό καταστάσεων ισορροπίας σταγόνων σε μικρο/νάνο δομημένες επιφάνειες. Τέτοιου είδους μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για την μοντελοποίηση φαινομένων διαβροχής σε μη-επίπεδες επιφάνειες (Rauscher and Dietrich 2009), αλλά χωρίς τη δυνατότητα πρόβλεψης καταστάσεων ισορροπίας με παραπάνω από μία τριπλές γραμμές επαφής (όπου αέρας παγιδεύεται κάτω από τη σταγόνα – καταστάσεις «Cassie-Baxter»).

### 3. Επαναδιατύπωση της εξίσωσης Young-Laplace

#### 3.1. Αλληλεπίδραση υγρού/στερεού

Η συμβατική εξίσωση Young-Laplace διατυπώνει τη μηχανική ισορροπία της σταγόνας και συσχετίζει τη διαφορά πίεσης με την τιμή της καμπυλότητας της διεπιφάνειας υγρού/αέρα. Για να μοντελοποιηθούν τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης υγρού/στερεού και να διευρυνθεί η ισχύς της εξίσωσης YL στη διεπιφάνεια υγρού/στερεού, προστίθεται ένας επιπλέον όρος πίεσης (πίεση αποσύνδεσης – disjoining pressure (Ruckenstein and Berim 2010)). Έτσι προκύπτει:

$$\frac{\gamma_{LV}}{R_o} C + p^{LS} = \Delta p \Rightarrow$$

$$C + \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} = K, \quad (3-1)$$

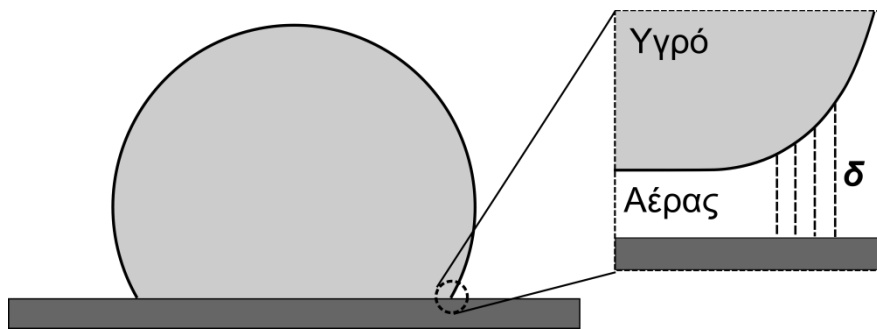
όπου  $\gamma_{LV}$  είναι η επιφανειακή τάση,  $\Delta p$  είναι η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο φάσεων (υγρού/αέρα).  $K \equiv R_o \Delta p / \gamma_{LV}$ , είναι μια αδιάστατη πίεση αναφοράς,  $R_o$  είναι ένα χαρακτηριστικό μήκος (ακτίνα σφαίρας με όγκο ίσο με τον όγκο μιας αξονοσυμμετρικής σταγόνας ή ακτίνα κύκλου με επιφάνεια ίση με την επιφάνεια μιας κυλινδρικής σταγόνας).  $C (=2H)$  είναι το διπλάσιο της μέσης τοπικής καμπυλότητας της ελεύθερης επιφάνειας της σταγόνας, σε αδιάστατη μορφή.

Ο επιπλέον όρος πίεσης ( $p^{LS}$ ) που προστίθεται στην εξίσωση θα πρέπει να ενσωματώνει ελκτικές και απωστικές αλληλεπιδράσεις που οφείλονται σε δυνάμεις τύπου van der Waals καθώς και ηλεκτροστατικές δυνάμεις λόγω της επικάλυψης ηλεκτρικών διπλοστοιβάδων (Staron and Velarde 2009). Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται η ακόλουθη έκφραση (που προσομοιάζει μια συνάρτηση δυναμικού τύπου Lennard-Jones (Atkins and De Paula 2006)):

$$\frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS}(\delta) = w^{LS} \left[ \left( \frac{\sigma}{\delta + \varepsilon} \right)^{C1} - \left( \frac{\sigma}{\delta + \varepsilon} \right)^{C2} \right], \quad (3-2)$$

όπου  $w^{LS}$  είναι μία αδιάστατη παράμετρος διαβροχής που ελέγχει την έλξη (ή την άπωση) του υγρού από το στερεό. Η διαβρεκτικότητα του στερεού ενισχύεται καθώς η παράμετρος διαβροχής αυξάνεται. Οι σταθερές  $C1$ ,  $C2$  (όπου  $C1 > C2$ ) καθορίζουν το εύρος των δυνάμεων αλληλεπίδρασης υγρού/στερεού. Επιπλέον, η σταθερά  $\sigma$  ρυθμίζει την ελάχιστη απόσταση μεταξύ υγρής και στερεής φάσης.

Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης υγρού/στερεού που εκφράζονται με την παραπάνω όρο, εξαρτώνται, όπως είναι φυσικό, από την απόσταση,  $\delta$ , του υγρού από το στερεό. Στις περιπτώσεις όπου η στερεή επιφάνεια είναι επίπεδη, το  $\delta$  αντιστοιχεί στην κατακόρυφη απόσταση της επιφάνειας της σταγόνας από το στερεό (βλ. Σχήμα 7). Στην περίπτωση στερεών επιφανειών με τραχύτητα, η απόσταση  $\delta$  δεν μπορεί να υπολογιστεί με άμεσο τρόπο. Για το λόγο αυτό προτείνεται η επίλυση της εξίσωσης Eikonal (Evans 1998), η οποία υπολογίζει την Ευκλείδεια απόσταση μιας επιφάνειας από ένα σταθερό σύνορο. Η μεθοδολογία επίλυσης της εξίσωσης Eikonal παρουσιάζεται στο παράρτημα.



**Σχήμα 7 – Υπολογισμός απόστασης υγρού/στερεού,  $\delta$ , στην περίπτωση ισορροπίας σταγόνας σε επίπεδη στερεή επιφάνεια**

Τέλος, το  $\varepsilon$  μια μικρή σταθερά η οποία χρησιμοποιείται για την αποφυγή αριθμητικών σφαλμάτων όταν το  $\delta \rightarrow 0$ .

Η επίδραση της βαρυτητας μπορεί να αγνοηθεί για μικρούς όγκους υγρού καθώς συνεισφέρει ελάχιστα στη διαμόρφωση του σχήματος της υγρής επιφάνειας (Bonn, Eggers et al. 2009).

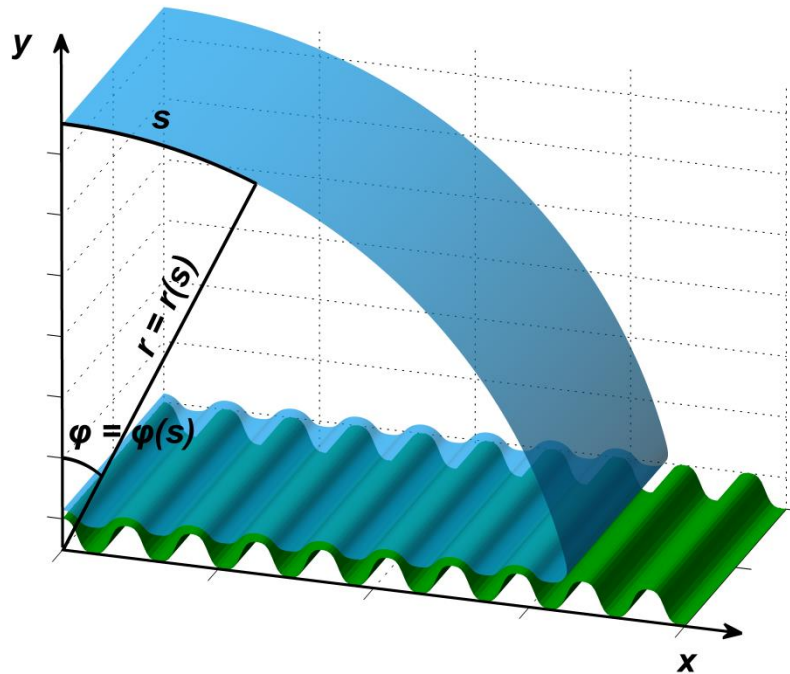
### **3.2. Εφαρμογή σε σύστημα μεταφορικής συμμετρίας**

#### **Μαθηματική διατύπωση**

Αρχικά παρουσιάζονται οι εξισώσεις για τον υπολογισμό του σχήματος μιας κυλινδρικής σταγόνας (όπως φαίνεται στο Σχήμα 8) με μεταφορική συμμετρία ως προς το επίπεδο  $xy$ . Για τον υπολογισμό αυτό χρησιμοποιείται η επαυξημένη εξίσωση Young-Laplace. Όλες οι παρακάτω εξισώσεις εκφράζονται σε αδιάστατη μορφή.

Η παραμετροποίηση της επιφάνειας της σταγόνας σε κυλινδρικές συντεταγμένες  $(r, \varphi)$  μετατρέπει το πρόβλημα σε μονοδιάστατο (Kavousanakis, Colosqui et al. 2012). Αυτή η μεθοδολογία είναι επαρκής στην περίπτωση ισορροπίας σταγόνας σε λείες επίπεδες επιφάνειες όπου η κάθε τιμή της  $\varphi$ -συντεταγμένης αντιστοιχίζεται σε μία μόνο τιμή της  $r$ -

συντεταγμένης. Όταν η στερεή επιφάνεια που ισορροπεί η σταγόνα έχει τραχύτητα, τότε η παραμετροποίηση αυτή είναι ανεπαρκής καθώς μία τιμή της παραμέτρου,  $\varphi$ , μπορεί να αντιστοιχίζεται σε παραπάνω από μία τιμές της  $r$ -συντεταγμένης.



Σχήμα 8 – Τμήμα κυλινδρικής σταγόνας που ισορροπεί σε τραχιά επιφάνεια

Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η παραμετροποίηση της επιφάνειας της σταγόνας ως προς το μονοδιάστατο μήκος-τόξου,  $s$ , της τομής της επιφάνειας της σταγόνας με ένα κατόκορυφο επίπεδο (βλ. Σχήμα 8), δηλαδή  $r \equiv r(s)$ ,  $\varphi \equiv \varphi(s)$ . Με την παραμετροποίηση αυτή, το πρόβλημα παραμένει μονοδιάστατο, καθώς επίσης καθίσταται δυνατή η μονοσήμαντη παραμετροποίησηολόκληρης της επιφάνειας της σταγόνας (ακόμα και στο τμήμα της που αντιστοιχεί στην επαφή με το στερεό).

Η μέση τοπική καμπυλότητα της επιφάνειας της σταγόνας, στην περίπτωση αυτή, ορίζεται ως (Kavousanakis, Colosqui et al. 2012):

$$C = \frac{1}{\sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2}} \left[ \varphi_s + \frac{\partial}{\partial s} \arctan \left( \frac{r \varphi_s}{r_s} \right) \right], \quad (3-3)$$

$$\varphi_s \equiv \frac{\partial \varphi}{\partial s}, \quad r_s \equiv \frac{\partial r}{\partial s}.$$

Οι άγνωστοι,  $r(s)$ ,  $\varphi(s)$  υπολογίζονται από την επίλυση της επαυξημένης εξίσωσης YL (Εξ. (3-1)) καθώς επίσης και από μία επιπλέον εξίσωση που ορίζει την μεταβολή του αδιάστατου μήκους-τόξου,  $s$ , της τομής της επιφάνειας της σταγόνας:

$$dr^2 + r^2 d\varphi^2 = ds^2 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{dr}{ds}\right)^2 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2 = 1. \quad (3-4)$$

Η ασυμπίεστικότητα του υγρού εκφράζεται με τον παρακάτω περιορισμό:

$$\int_0^{s_{max}} r^2 \varphi_s ds = \pi. \quad (3-5)$$

Η εξίσωση αυτή εκφράζει τη διατήρηση της επιφάνειας της σταγόνας,  $A_{\text{droplet}}$ , στο  $xy$  επίπεδο, όταν η επιφάνεια της ισούται με αυτή ενός κύκλου με ακτίνα  $R_o$ .

Το  $s_{max}$  εκφράζει συνολικό μήκος-τόξου της τομής της επιφάνειας της σταγόνας με ένα κατόκορυφο επίπεδο ή με διαφορετική διατύπωση το όριο του μονοδιάστατου υπολογιστικού χωρίου επίλυσης του προβλήματος. Αυτό προτάσσει ένα πρόβλημα ελευθέρου συνόρου, καθότι το  $s_{max}$  είναι άγνωστος. Για το υπολογισμό του συνολικού μήκους-τόξου χρησιμοποιείται η παρακάτω αλγεβρική εξίσωση:

$$\varphi = 0 \text{ στο } s = s_{max}. \quad (3-6)$$

Επιπλέον, συνοριακές συνθήκες τύπου Neumann εφαρμόζονται τόσο στην κορυφή όσο και στο κάτω μέρος της σταγόνας, δηλώνοντας την συμμετρία της σταγόνας ως προς την κάθετη επιφάνεια,  $\varphi = 0$ :

$$\frac{\partial r}{\partial s} = 0 \text{ στο } s = 0 \text{ και στο } s = s_{max}. \quad (3-7)$$

Η εξίσωση μήκους-τόξου (Εξ. (3-4)) απαιτεί την εφαρμογή ακόμα μίας συνοριακής συνθήκης, τύπου Dirichlet, στην κορυφή της σταγόνας:

$$\varphi = 0 \text{ στο } s = 0. \quad (3-8)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις διακριτοποιούνται με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (Zienkiewicz, Taylor et al. 2005) και συγκεκριμένα με τη μέθοδο Galerkin, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

### Υπόλοιπα Galerkin

Η μέθοδος Galerkin αναζητεί λύση του προβλήματος που μηδενίζει καθένα από τα σταθμισμένα υπόλοιπα:

$$R_{YL} = \int_0^{z_{max}} \int_0^{s_{max}} \varphi^k \left( C - K + \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} \right) \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds dz, \quad (3-9)$$



$$R_{AL} = \int_0^{s_{max}} \varphi^k \left[ \left( \frac{\partial r}{\partial s} \right)^2 + r^2 \left( \frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 - 1 \right] ds, \quad (3-10)$$

$$R_V = \int_0^{s_{max}} r^2 \varphi_s ds - \pi, \quad (3-11)$$

$$R_A = \varphi|_{s=s_{max}}, \quad (3-12)$$

όπου,  $R_{YL}$ ,  $R_{AL}$ ,  $R_V$ ,  $R_A$ , είναι τα σταθμισμένα υπόλοιπα Galerkin που αντιστοιχούν στις εξισώσεις (3-1), (3-4), (3-5), (3-6) αντίστοιχα. Οι συναρτήσεις  $\varphi^k$  ονομάζονται συναρτήσεις βάσεις και στη περίπτωση αυτή είναι πολυώνυμα πρώτου βαθμού (γραμμικές συναρτήσεις βάσης). Επίσης,  $dE = \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds dz$  αντιστοιχεί στο στοιχειώδες χωρίο της επιφάνειας της κυλινδρικής σταγόνας, όπου γίνεται και η ολοκλήρωση των υπολοίπων Galerkin για την εξίσωση Young-Laplace.

Η χρήση γραμμικών συναρτήσεων βάσης απαιτεί τη μείωση της τάξης της δεύτερης παραγώγου που εμφανίζεται στον όρο της καμπυλότητας (C) των υπολοίπων Galerkin της εξίσωσης Young-Laplace (Εξ. (3-9)):

$$\begin{aligned} R_{YL} &= \int_0^{s_{max}} \varphi^k \left( C - K + \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} \right) \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} z_{max} ds \xrightarrow{z_{max}=1} \\ R_{YL} &= \int_0^{s_{max}} \varphi^k \left( C - K + \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} \right) \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds \Rightarrow \\ R_{YL} &= \int_0^{s_{max}} \varphi^k \varphi_s ds + \int_0^{s_{max}} \varphi^k \frac{\partial}{\partial s} \left[ \arctan \left( \frac{r \varphi_s}{r_s} \right) \right] ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k K \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds + \\ &\int_0^{s_{max}} \varphi^k \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds, \end{aligned} \quad (3-13)$$

και με εφαρμογή της μεθόδου παραγοντικής ολοκλήρωσης:

$$\begin{aligned} R_{YL} &= \int_0^{s_{max}} \varphi^k \varphi_s ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k K \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds + \int_0^{s_{max}} \varphi^k \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds - \\ &\int_0^{s_{max}} \frac{\partial \varphi^k}{\partial s} \arctan \left( \frac{r \varphi_s}{r_s} \right) ds + \left[ \varphi^k \arctan \left( \frac{r \varphi_s}{r_s} \right) \right]_0^{s_{max}}, \end{aligned} \quad (3-14)$$

Ο τελευταίος όρος της παραπάνω εξίσωσης θα χρησιμοποιηθεί για να εισαχθούν οι συνοριακές συνθήκες Neumann (Εξ. (3-7)):

$$\left[ \varphi^k \arctan \left( \frac{r \varphi_s}{r_s} \right) \right]_0^{s_{max}} = \frac{\pi}{2} \Big|_{s=s_{max}} - \frac{\pi}{2} \Big|_{s=0} \Rightarrow$$

$$R_{YL} = \int_0^{S_{max}} \varphi^k \varphi_s ds - \int_0^{S_{max}} \varphi^k K \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds + \int_0^{S_{max}} \varphi^k \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} \sqrt{r^2 \varphi_s^2 + r_s^2} ds - \int_0^{S_{max}} \frac{\partial \varphi^k}{\partial s} \arctan\left(\frac{r \varphi_s}{r_s}\right) ds + \frac{3\pi}{2} \Big|_{s=S_{max}} - \frac{\pi}{2} \Big|_{s=0}. \quad (3-15)$$

Το μη-γραμμικό σύστημα εξισώσεων που αποτελείται από τις: (Εξ. (3-15)), (Εξ. (3-10)), (Εξ. (3-11)), (Εξ. (3-12)), επιλύεται με την επαναληπτική μέθοδο Newton-Raphson. Οι άγνωστοι του γραμμικοποιημένου συστήματος που προκύπτει σε κάθε επανάληψη της Newton-Raphson είναι της τάξης των 1000 και υπολογίζονται με τη χρήση ενός μετωπικού επιλύτη (frontal solver) (Hood 1976). Η διαβρεκτικότητα του στερεού καθορίζεται από την αδιάστατη παράμετρο διαβροχής  $w^{LS}$ , που ρυθμίζει την έλξη υγρού/στερεού.

### 3.3. Εφαρμογή σε σύστημα σφαιρικής συμμετρίας

#### Μαθηματική διατύπωση

Στην περίπτωση αξονοσυμμετρικής σταγόνας (βλ. Σχήμα 9), η άγνωστη επιφάνεια της περιγράφεται κάνοντας χρήση των σφαιρικών συντεταγμένων  $(u, \theta)$ . Για τους λόγους που αναφέρονται παραπάνω (βλ. Παράγραφο 3.2.) επιλέγεται το μήκος-τόξου της τομής της επιφάνειας της σταγόνας με ένα κατόκορυφο επίπεδο, για την παραμετροποίηση της.

Στην περίπτωση αυτή, η μέση τοπική καμπυλότητα της επιφάνειας της σταγόνας εκφράζεται:

$$C = \frac{1}{u \sin \theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2}} \left[ 2u \theta_s \sin \theta - u_s \cos \theta + u \sin \theta \frac{\partial}{\partial s} \arctan\left(\frac{u \theta_s}{u_s}\right) \right], \quad (3-16)$$

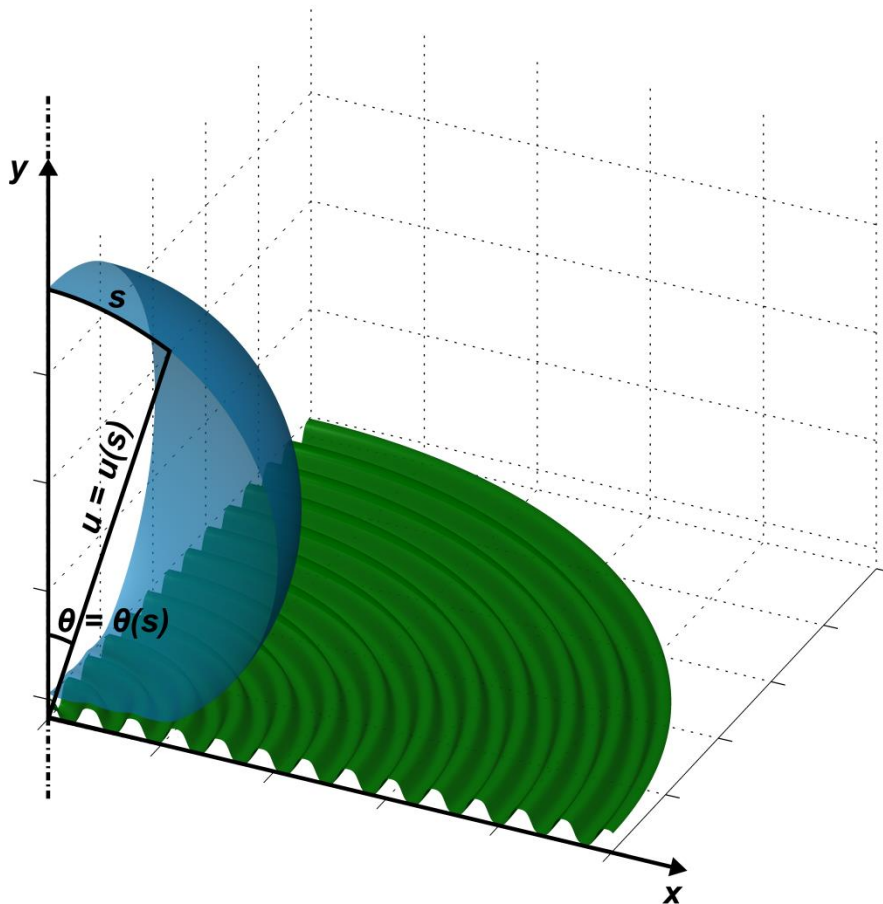
$$\theta_s \equiv \frac{\partial \theta}{\partial s}, \quad u_s \equiv \frac{\partial u}{\partial s}.$$

Οι άγνωστοι,  $r(s)$ ,  $\varphi(s)$  υπολογίζονται από την επίλυση της επαυξημένης εξίσωσης YL (Εξ. (3-1)) καθώς επίσης και από την εξίσωση μήκους-τόξου:

$$\left(\frac{du}{ds}\right)^2 + u^2 \left(\frac{d\theta}{ds}\right)^2 = 1 \quad (3-17)$$

Στην περίπτωσης της αξονοσυμμετρικής σταγόνας, η ασυμπίεστικότητα του υγρού εκφράζεται με μια εξίσωση διατήρησης του όγκου. Όταν ο όγκος της σταγόνας ισούται με το όγκο μιας σφαίρας με ακτίνα  $R_o$ :

$$\int_0^{S_{max}} u^3 \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial s} ds = 2. \quad (3-18)$$



Σχήμα 9 – Τμήμα αξονοσυμμετρικής σταγόνας που ισορροπεί σε τραχιά επιφάνεια

Το συνολικό μήκος,  $s_{max}$ , υπολογίζεται με την χρήση της παρακάτω αλγεβρικής εξίσωσης.

$$\theta = 0 \text{ στο } s = s_{max}. \quad (3-19)$$

Σε αντιστοιχία με το πρόβλημα της κυλινδρικής σταγόνας, οι συνοριακές συνθήκες διαμορφώνονται ως εξής:

$$\frac{\partial u}{\partial s} = 0 \text{ στο } s = 0 \text{ και στο } s = s_{max}, \quad (3-20)$$

και

$$\theta = 0 \text{ στο } s = 0. \quad (3-21)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις διακριτοποιούνται με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (Zienkiewicz, Taylor et al. 2005). Παρακάτω παρουσιάζονται τα υπόλοιπα Galerkin που προκύπτουν.

### Υπόλοιπα Galerkin

Τα σταθμισμένα υπόλοιπα Galerkin  $R_{YL}$ ,  $R_{AL}$ ,  $R_V$ ,  $R_A$ , που αντιστοιχούν στις εξισώσεις (3-1), (3-17), (3-18), (3-19) αντίστοιχα, είναι:

$$R_{YL} = \int_0^{2\pi} \int_0^{s_{max}} \varphi^k \left( C - K + \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} \right) u \sin\theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds d\varphi, \quad (3-22)$$

$$R_{AL} = \int_0^{s_{max}} \varphi^k \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)^2 + u^2 \left( \frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 - 1 \right] ds, \quad (3-23)$$

$$R_V = \int_0^{s_{max}} u^3 \sin\theta \frac{\partial \theta}{\partial s} ds - 2, \quad (3-24)$$

$$R_A = \theta|_{s=s_{max}}, \quad (3-25)$$

Όπου το  $\varphi$  εδώ αντιστοιχεί στην αζιμουθιακή γωνία του σφαιρικού συστήματος συντεταγμένων. Ο όρος  $u \sin\theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds d\varphi$ , αποτελεί το στοιχειώδες χωρίο της επιφάνειας μιας αξονοσυμμετρικής σταγόνας σε σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων. Στο χωρίο αυτό γίνεται η ολοκλήρωση των υπολοίπων Galerkin της εξίσωσης Young-Laplace.

Ομοίως με την περίπτωση της κυλινδρικής σταγόνας, ακολουθείται η διαδικασία μείωσης της τάξης της δεύτερης παραγώγου που εμφανίζεται στον όρο της καμπυλότητας ( $C$ ) της εξίσωσης Young-Laplace:

$$\begin{aligned} R_{YL} &= \\ & 2\pi \left[ \int_0^{s_{max}} \varphi^k 2u\theta_s \sin\theta ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k u_s \cos\theta ds + \int_0^{s_{max}} \varphi^k u \sin\theta \frac{\partial}{\partial s} \left[ \arctan \left( \frac{u\theta_s}{u_s} \right) \right] ds - \right. \\ & \left. \int_0^{s_{max}} \varphi^k K u \sin\theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds + \int_0^{s_{max}} \varphi^k \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} u \sin\theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds \right] \Rightarrow \\ R_{YL} &= 2\pi \left[ \int_0^{s_{max}} \varphi^k 2u\theta_s \sin\theta ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k u_s \cos\theta ds + \left[ \varphi^k u \sin\theta \arctan \left( \frac{u\theta_s}{u_s} \right) \right]_0^{s_{max}} - \right. \\ & \int_0^{s_{max}} \frac{\partial \varphi^k}{\partial s} u \sin\theta \arctan \left( \frac{u\theta_s}{u_s} \right) ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k u_s \sin\theta \arctan \left( \frac{u\theta_s}{u_s} \right) - \\ & \left. - \int_0^{s_{max}} \varphi^k u \cos\theta \arctan \left( \frac{u\theta_s}{u_s} \right) ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k K u \sin\theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds + \right. \\ & \left. \int_0^{s_{max}} \varphi^k \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} u \sin\theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds \right]. \quad (3-26) \end{aligned}$$

Ο όρος  $\left[ \varphi^k u \sin \theta \arctan \left( \frac{u \theta_s}{u_s} \right) \right]_0^{s_{max}}$ , της παραπάνω εξίσωσης θα χρησιμοποιηθεί για να εισαχθούν οι συνοριακές συνθήκες Neumann (Εξ. (3-20)):

$$\begin{aligned}
R_{YL} = & \\
& 2\pi \left[ \int_0^{s_{max}} \varphi^k 2u \theta_s \sin \theta ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k u_s \cos \theta ds + \frac{3\pi}{2} \Big|_{s=s_{max}} - \frac{\pi}{2} \Big|_{s=0} - \right. \\
& \int_0^{s_{max}} \frac{\partial \varphi^k}{\partial s} u \sin \theta \arctan \left( \frac{u \theta_s}{u_s} \right) ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k u_s \sin \theta \arctan \left( \frac{u \theta_s}{u_s} \right) - \\
& - \int_0^{s_{max}} \varphi^k u \cos \theta \arctan \left( \frac{u \theta_s}{u_s} \right) ds - \int_0^{s_{max}} \varphi^k K u \sin \theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds + \\
& \left. \int_0^{s_{max}} \varphi^k \frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS} u \sin \theta \sqrt{u^2 \theta_s^2 + u_s^2} ds \right]. \tag{3-27}
\end{aligned}$$

Οι σχέσεις (3-27), (3-23), (3-24), (3-25), ορίζουν ένα μη-γραμμικό σύστημα εξισώσεων που επιλύεται με την επαναληπτική μέθοδο Newton-Raphson. Ο χώρος των λύσεων των παραπάνω προβλημάτων διερευνάται μέσω μεθόδων παραμετρικής ανάλυσης και συγκεκριμένα με τη μέθοδο παραμετρικού βηματισμού μήκους-τόξου (Keller 1977). Η μέθοδος αυτή αντιμετωπίζει την απώλεια σύγκλισης της μεθόδου Newton-Raphson σε κρίσιμα σημεία μεταβολής της συμπεριφοράς της λύσης.

### 3.4. Μέθοδος παραμετρικού βηματισμού μήκους-τόξου

Σύμφωνα με τη μέθοδο παραμετρικού βηματισμού μήκους-τόξου, η λύση  $\bar{v}$  ( $\bar{v} = (r, \varphi, K, s_{max})$ ) για σύστημα μεταφορικής συμμετρίας και  $\bar{v} = (u, \theta, K, s_{max})$  για σύστημα σφαιρικής συμμετρίας) αλλά και η παράμετρος διαβροχής,  $w^{LS}$ , παραμετροποιούνται από μία νέα παράμετρο, το μήκος-τόξου της καμπύλης παραμετρικού βηματισμού,  $s_{con}$ . Συνεπώς μπορούν να εκφραστούν ως:

$$\bar{v} = \bar{v}(s_{con}), w^{LS} = w^{LS}(s_{con}). \tag{3-28}$$

Η εξίσωση που ορίζει το  $s_{con}$  κατά μήκος του κλάδου λύσεων είναι η:

$$\|\bar{v} - \bar{v}_o\|^2 + (w^{LS} - w_o^{LS})^2 = ds_{con}^2, \tag{3-29}$$

όπου  $\bar{v}_o$ ,  $w_o^{LS}$ , η αρχική εκτίμηση της λύσης και της παραμέτρου διαβροχής αντίστοιχα.

Τελικά, διαμορφώνεται το επαυξημένο σύστημα:

$$\bar{J} \begin{vmatrix} \delta \bar{v} \\ \delta w^{LS} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{R} \\ R_{con} \end{vmatrix}, \tag{3-30}$$

όπου:  $\bar{J}$  είναι η ιακωβιανή του συστήματος,  $\bar{R}$  τα υπόλοιπα Galerkin (Εξ. (3-15)), (Εξ. (3-10)), (Εξ. (3-11)), (Εξ. (3-12)) για μεταφορική συμμετρία, και (Εξ. (3-27)), (Εξ. (3-23)), (Εξ. (3-24)), (Εξ. (3-25)) για σφαιρική συμμετρία.  $R_{con}$  είναι το υπόλοιπο Galerkin που προκύπτει από τη διακριτοποίηση της εξίσωσης που ορίζει το μήκος-τόξου της καμπύλης παραμετρικού βηματισμού,  $s_{con}$  (Εξ. (3-29)).

Η ευστάθεια των λύσεων καθορίζεται από τις ιδιοτιμές του ιακωβιανού πίνακα,  $\bar{J}$ . Σημειώνεται ότι μία λύση είναι ευσταθής όταν οι ιδιοτιμές του ιακωβιανού πίνακα είναι αρνητικές, ενώ είναι ασταθής στην περίπτωση που υπάρχει έστω και μία ιδιοτιμή με θετικό πραγματικό μέρος (Smale, Hirsch et al. 2003). Ο υπολογισμός των ασταθών λύσεων είναι απαραίτητος για τον προσδιορισμό των ενεργειακών φραγμάτων, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

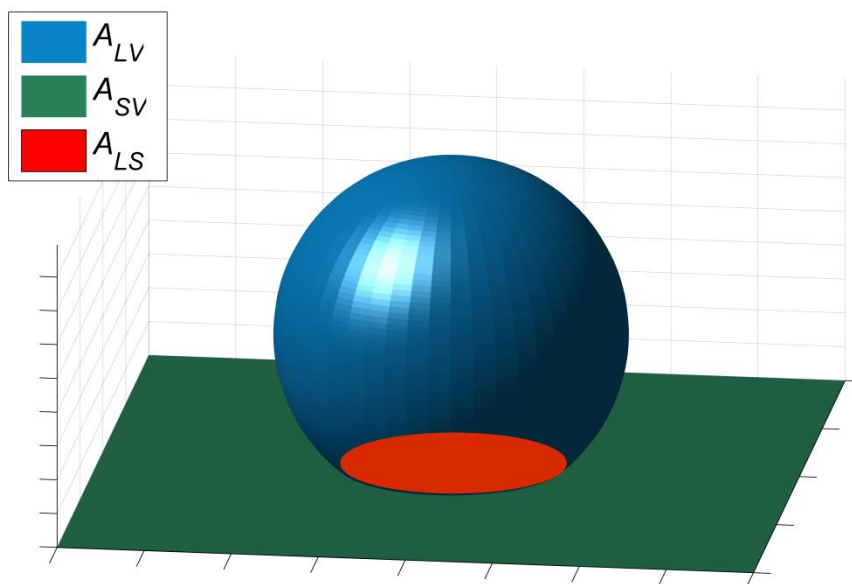
#### 4. Υπολογισμός ενεργειακών φραγμάτων

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η υπολογιστική μοντελοποίηση φαινομένων διαβροχής σε μικρο/νάνο δομημένες επιφάνειες, έχει σαν στόχο τον υπολογισμό των ενεργειακών φραγμάτων για τη μετάβαση μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων διαβροχής, στην ίδια στερεή επιφάνεια. Οι ευσταθείς καταστάσεις διαβροχής μιας σταγόνας σε μικρο/νάνο δομημένη στερεή επιφάνεια, αποτελούν τοπικά ελάχιστα της διεπιφανειακής ενέργειας (Kavousanakis, Colosqui et al. 2012). Συνεπώς, αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη ενδιάμεσων ασταθών καταστάσεων (δεν παρατηρούνται σε πειράματα) που αντιστοιχούν σε τοπικά μέγιστα της διεπιφανειακής ενέργειας. Τέτοιες ασταθείς καταστάσεις ισορροπίας, μπορούν να εντοπισθούν μόνο με τη χρήση υπολογιστικών μεθόδων, και συγκεκριμένα με τη μεθοδολογία παραμετρικού βηματισμού μήκους-τόξου. Παρακάτω παρουσιάζεται η μεθοδολογία υπολογισμού ενεργειακών φραγμάτων μεταξύ ευσταθών καταστάσεων ισορροπίας.

##### 4.1. Διεπιφανειακή ενέργεια

Σε μικρού όγκου σταγόνες (<10  $\mu\text{L}$ ), η επίδραση της βαρύτητας μπορεί να αγνοηθεί και η διεπιφανειακή ενέργεια γράφεται:

$$F = \gamma_{LV}A_{LV} + \gamma_{LS}A_{LS} + \gamma_{SV}A_{SV}, \quad (4-1)$$



Σχήμα 10 - Εμβαδά της διεπιφάνειας υγρού/αέρα (με μπλε χρώμα), υγρού/στερεού (με κόκκινο χρώμα) και στερεού/αέρα (με πράσινο χρώμα)

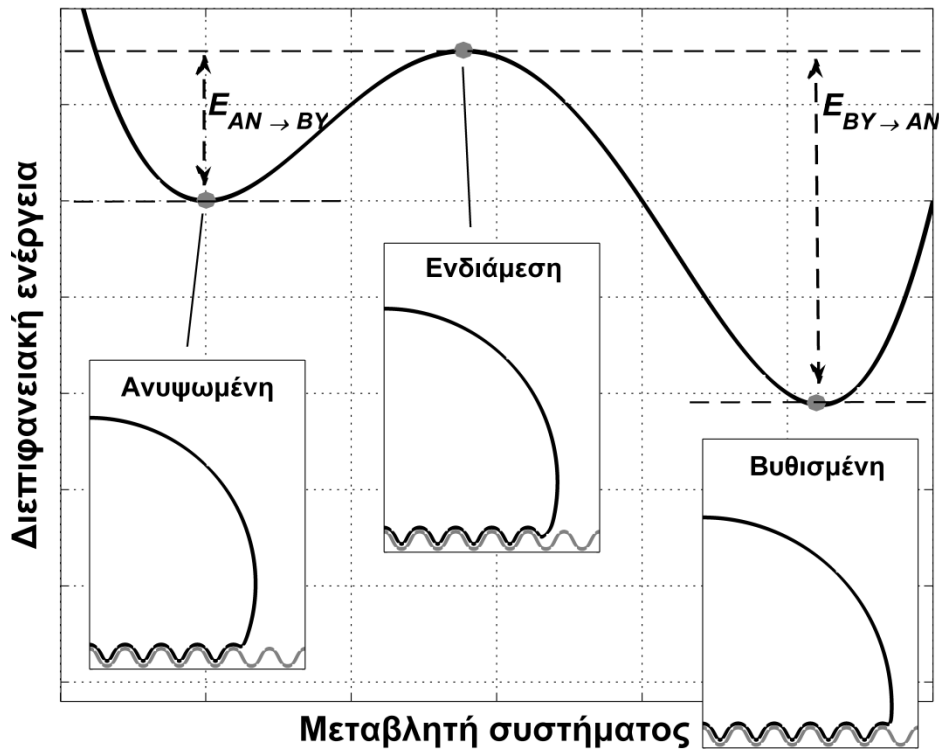
όπου:  $A_{LV}$ ,  $A_{LS}$ ,  $A_{SV}$  είναι το εμβαδόν της διεπιφάνειας υγρού/αέρα, υγρού/στερεού και στερεού/αέρα αντίστοιχα (βλ Σχήμα 10). Στην περίπτωση κυλινδρικής σταγόνας, αντί των εμβαδών, χρησιμοποιούνται τα αντίστοιχα μήκη των διεπιφανειών υγρού/αέρα, υγρού/στερεού και στερεού/αέρα. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Young (Εξ. (2-2)) προκύπτει:

$$F = \gamma_{LV}(A_{LV} - \cos\theta_Y A_{LS}) + \gamma_{SV}A_{solid}, \quad (4-2)$$

όπου  $A_{solid} = A_{LS} + A_{SV}$ . Αν συμβολίσουμε με  $F_{AN}$ ,  $F_{BY}$  και  $F_{EN}$  τις διεπιφανειακές ενέργειες τριών διαφορετικών καταστάσεων ισορροπίας: ανυψωμένη ευσταθής ( $AN$ ), βυθισμένη ευσταθής ( $BY$ ) και ενδιάμεση ασταθής ( $EN$ ) (βλ. Σχήμα 11), οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν σε μια τραχιά στερεή επιφάνεια για την ίδια τιμή διαβρεκτικότητας (γωνίας Young), τότε το ενεργειακό φράγμα διαβροχής ( $AN \rightarrow BY$ ) υπολογίζεται ως εξής:

$$E_{AN \rightarrow BY} = F_{EN} - F_{AN} \Rightarrow$$

$$\frac{E_{AN \rightarrow BY}}{\gamma_{LV}} = (A_{LV,EN} - A_{LV,AN}) - \cos\theta_Y (A_{LS,EN} - A_{LS,AN}). \quad (4-3)$$



Σχήμα 11 – Διεπιφανειακή ενέργεια τριών διαφορετικών καταστάσεων ισορροπίας μιας σταγόνας σε τραχιά επιφάνεια. Οι τρεις καταστάσεις διαβροχής συνυπάρχουν για την ίδια τιμή διαβρεκτικότητας (γωνίας Young)

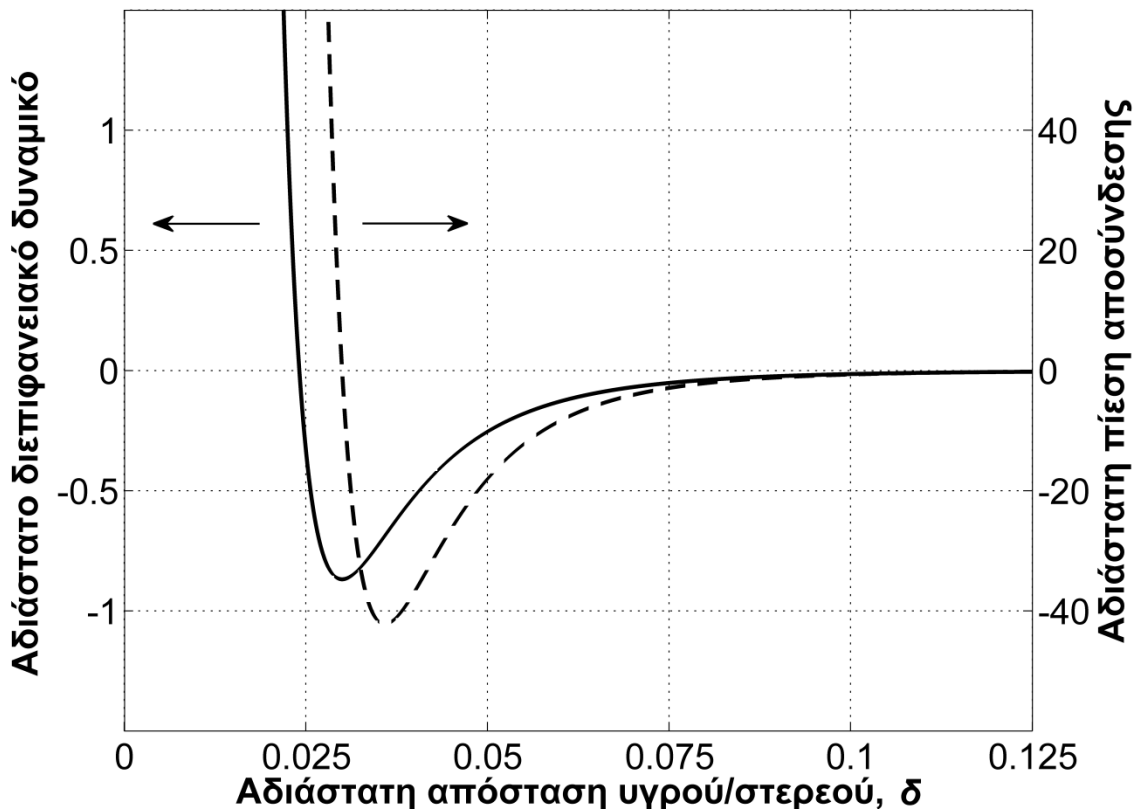


Η παραπάνω σχέση αναδεικνύει την αναγκαιότητα προσδιορισμού των ενδιάμεσων ασταθών λύσεων, παρότι είναι μη-ανιχνεύσιμες σε πειράματα. Ο εντοπισμός τέτοιων καταστάσεων ισορροπίας, και συνεπώς ο υπολογισμός των ενεργειακών φραγμάτων, μπορεί να γίνει μόνο με υπολογιστικές μεθόδους. Τα ενεργειακά φράγμα για την αντίστροφη μετάβαση ( $BY \rightarrow AN$ ) υπολογίζεται με ανάλογο τρόπο.

Επιπλέον, για τον υπολογισμό των ενεργειακών φραγμάτων απαιτείται ο προσδιορισμός της γωνίας Young ( $\theta_Y$ ) η οποία δεν υφίσταται στην επαυξημένη YL. Συνεπώς απαιτείται η συσχέτιση της γωνίας επαφής Young,  $\theta_Y$ , με την παράμετρο διαβροχής,  $w^{LS}$ .

#### 4.2. Συσχέτιση γωνίας Young με τη παράμετρο διαβροχής

Ο όρος αλληλεπίδρασης υγρού/στερεού (πίεση αποσύνδεσης) που ενσωματώθηκε στην εξίσωση Young-Laplace, μπορεί να συσχετιστεί με την διεπιφανειακή ενέργεια ως εξής:



Σχήμα 12- Εξάρτηση της αδιάστατης πίεσης αποσύνδεσης,  $p^{LS} R_0/\gamma_{LV}$ , και του αντίστοιχου αδιάστατου διεπιφανειακού δυναμικού,  $\omega/\gamma_{LV}$ , από την απόσταση υγρού/στερεού,  $\delta$ .

$$\sigma = 3.8 \times 10^{-2}, CI = 8, C2 = 6, \varepsilon = 8 \times 10^{-3}, w^{LS} = 4 \times 10^2.$$

Ορίζουμε το διεπιφανειακό δυναμικό,  $\omega$ , ως την ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, που απαιτείται για να διατηρηθεί μια απόσταση  $\delta$  μεταξύ της υγρής και της στερεής επιφάνειας. Συνεπώς  $\omega \rightarrow 0$  όταν  $\delta \rightarrow \infty$ . Το διεπιφανειακό δυναμικό σχετίζεται με την

πίεση αποσύνδεσης (disjoining pressure) ως εξής (Rauscher and Dietrich 2008) (βλ. Σχήμα 12):

$$p^{LS} = -\frac{d\omega}{d\delta}. \quad (4-4)$$

Όταν το διεπιφανειακό δυναμικό παίρνει τη ελάχιστη τιμή του,  $\omega_{min}$ , ισχύει (de Gennes 1985):

$$\omega_{min} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{LS}. \quad (4-5)$$

Τελικά χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση και την εξίσωση Young (Εξ. (2-2)) προκύπτει:

$$\cos \theta_Y = \frac{\omega_{min}}{\gamma_{LV}} - 1, \quad (4-6)$$

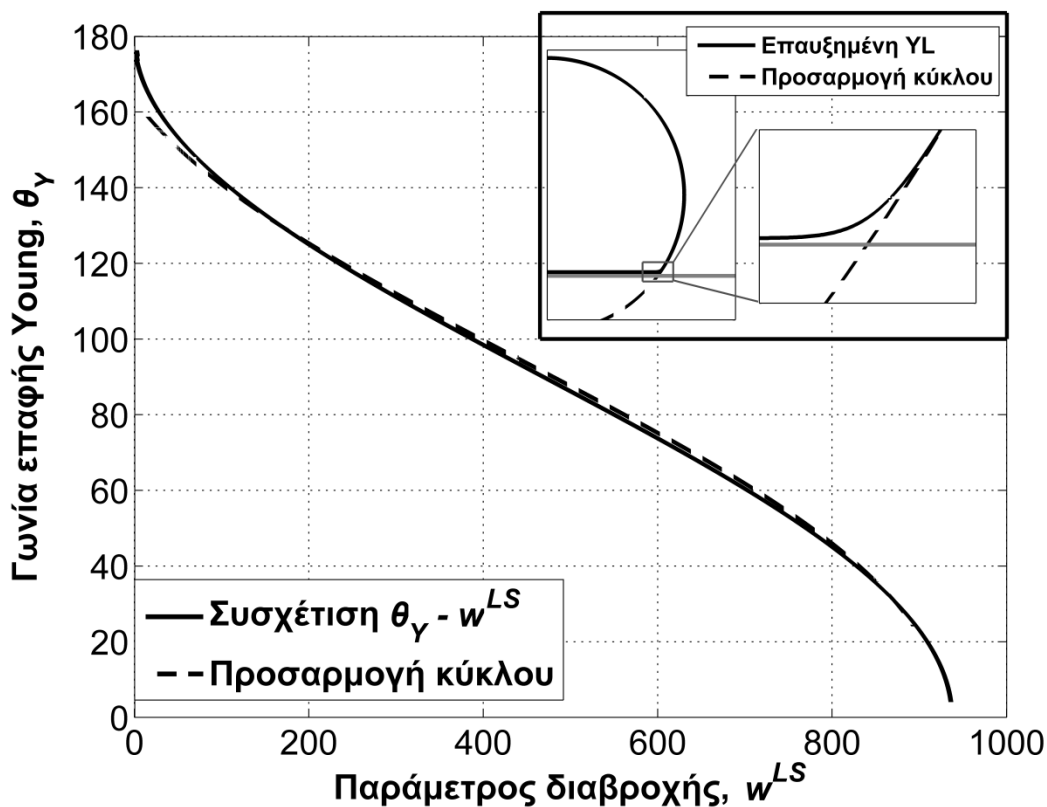
που συσχετίζει την παράμετρο διαβροχής (μέσω του διεπιφανειακού δυναμικού) με τη γωνία Young,  $\theta_Y$ .

Πρέπει να αναφερθεί ότι η μορφή της πίεσης αποσύνδεσης που έχει επιλεγθεί δεν ενσωματώνει τη προσρόφηση του υγρού στη στερεή επιφάνεια. Διαφορετικές διατυπώσεις της πίεσης αποσύνδεσης θα μπορούσαν να ενσωματώσουν τέτοιου είδους φαινόμενα στους υπολογισμούς (βλ παράγραφο 7.2.).

## 5. Αποτελέσματα

### 5.1. Επίπεδη στερεή επιφάνεια

Αρχικά επιλύεται η επαυξημένη εξίσωση Young-Laplace (YL) για τον υπολογισμό του σχήματος κυλινδρικών σταγόνων σε επίπεδες στερεές επιφάνειες. Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η συσχέτιση της γωνίας επαφής Young με την παράμετρο διαβροχής,  $w^{LS}$ , όπως υπολογίζεται από την εξίσωση (4-6). Η ισχύς της σχέσεως αυτής μπορεί να επαληθευθεί με τον υπολογισμό της  $\theta_Y$ , προσαρμόζοντας έναν κύκλο στην ελεύθερη επιφάνεια της σταγόνας. Παρατηρείται ότι οι δύο αυτές μέθοδοι είναι σε συμφωνία, εκτός από ακραίες τιμές της γωνίας Young ( $> 150^\circ$ ) που δεν αντιστοιχούν σε πραγματικά συστήματα.

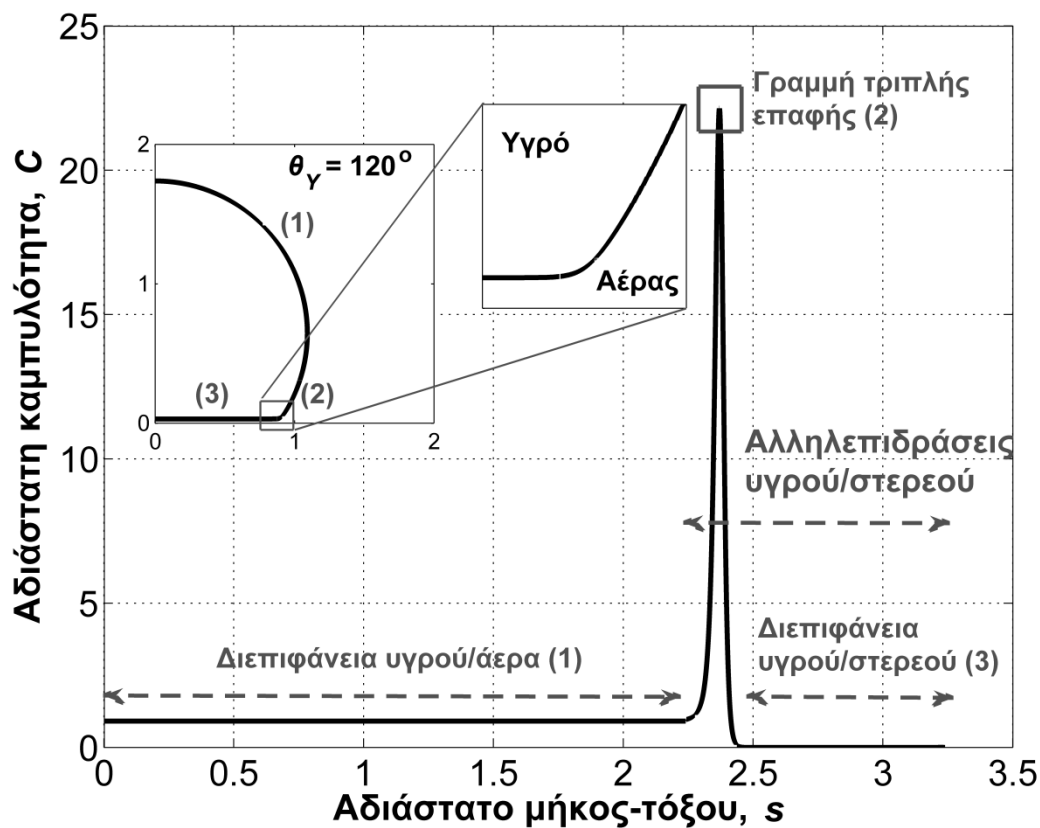


Σχήμα 13 – Συσχέτιση της γωνίας επαφής Young, με την παράμετρο διαβροχής  $w^{LS}$ , για ισορροπία κυλινδρικής σταγόνας σε επίπεδη στερεή επιφάνεια. Η συνεχής γραμμή λαμβάνεται από την Εξ. (4-6) ενώ η διακεκομμένη γραμμή από τη προσαρμογή ενός κύκλου στην ελεύθερη επιφάνεια της σταγόνας. Στο ενσωματωμένο (πάνω δεξιά) σχήμα απεικονίζεται η προσαρμογή κύκλου στην ελεύθερη επιφάνεια της σταγόνας

Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης τοπικής καμπυλότητας,  $C$ , μιας κυλινδρικής σταγόνας που διαβρέχει μια επίπεδη στερεή επιφάνεια. Η διαβρεκτικότητα του

στερεού αντιστοιχεί σε  $\theta_Y = 120^\circ$  (υδρόφοβη επιφάνεια). Στο Σχήμα αυτό αναδεικνύονται τρεις περιοχές της επιφάνειας της σταγόνας: (1) – Η διεπιφάνεια υγρού/αέρα όπου η καμπυλότητα είναι σταθερή, (2) – η περιοχή της τριπλής γραμμής επαφής όπου η καμπυλότητα αυξάνεται απότομα (εμφανίζει ολικό μέγιστο), (3) – η διεπιφάνεια υγρού/στερεού όπου η καμπυλότητα ισούται με αυτή του στερεού (= 0 για επίπεδο στερεό).

Σε αντίθεση με τη συμβατική εξίσωση YL η οποία δίνει το σχήμα της ελεύθερης επιφάνειας μέχρι και τη γραμμή τριπλής επαφής, δηλαδή μέχρι και την περιοχή (2), η επαυξημένη εξίσωση Young-Laplace που προτείνεται, διέπει την επιφάνεια ολόκληρης της σταγόνας.



Σχήμα 14 – Μεταβολή της μέσης τοπικής καμπυλότητας,  $C$ , της επιφάνειας μιας κυλινδρικής σταγόνας που διαβρέχει μια επίπεδη στερεή επιφάνεια. Η διαβρεκτικότητα του στερεού αντιστοιχεί σε  $\theta_Y = 120^\circ$

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των επιφανειών του υγρού και του στερεού επιβάλλουν μία ελάχιστη απόσταση,  $\delta_{min}$ , μεταξύ της σταγόνας και της στερεής επιφάνειας (Staron and Velarde 2009; Staron 2010). Στη μοντελοποίηση που προτείνεται, το  $\delta_{min}$  υπολογίζεται θέτοντας  $p^{LS} = 0$ . Αυτό διότι το διεπιφανειακό δυναμικό,  $\omega$ , ή η ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, που απαιτείται για να διατηρηθεί σταθερή απόσταση μεταξύ της υγρής και της στερεής επιφάνειας, ελαχιστοποιείται όταν το  $p^{LS} = 0$ . Συνεπώς, από την εξίσωση (3-2) και χρησιμοποιώντας τις σταθερές  $C1 = 8$  και  $C2 = 6$  υπολογίζεται:

$$\delta_{min} = \sigma - \varepsilon. \quad (5-1)$$

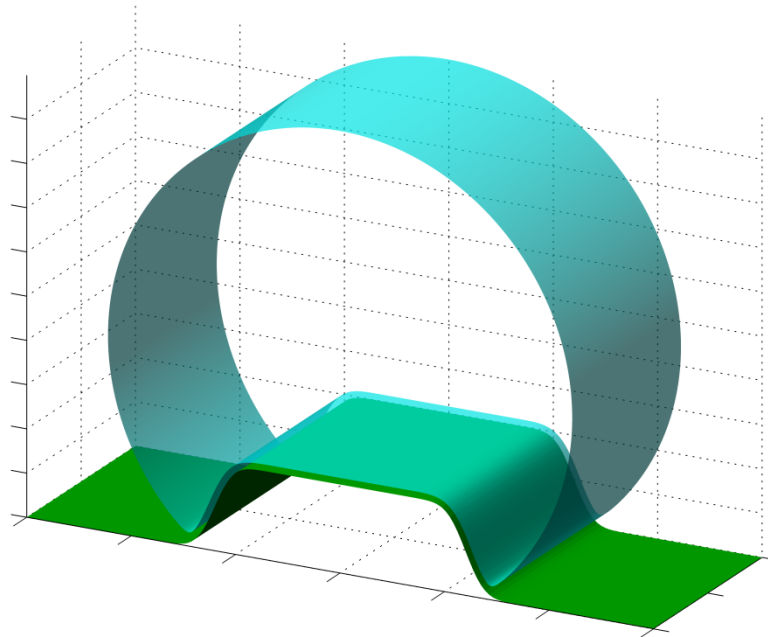
Αντίστοιχα, υπολογίζεται η απόσταση  $\delta_{TPL}$ , όπου η πίεση αποσύνδεσης ( $p^{LS}$ ) γίνεται ελάχιστη.

$$\delta_{TPL} = \frac{2\sqrt{3}\sigma}{3} - \varepsilon. \quad (5-2)$$

Η απόσταση αυτή αντιστοιχεί στη γραμμή τριπλής επαφής και είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από την απόσταση  $\delta_{min}$ . Για παράδειγμα  $\delta_{min} = 3 \times 10^{-2}$  και  $\delta_{TPL} = 3.58 \times 10^{-2}$  σε αδιάστατες τιμές.

## 5.2. Μη-επίπεδες στερεές επιφάνειες – Σύγκριση με συμβατική εξίσωση Young-Laplace

Στη παράγραφο αυτή ελέγχεται η εγκυρότητα της επαυξημένης εξίσωσης Young-Laplace συγκρίνοντας τις προβλέψεις της με αυτές της συμβατικής εξίσωσης Young-Laplace, σε μη-επίπεδες στερεές επιφάνειες. Οι στερεές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται έχουν απλή τοπογραφία και δεν ευνοούν τη δημιουργία πολλών σε πλήθος τριπλών γραμμών επαφής (ή εγκλωβισμό αέρα κάτω από την επιφάνεια της σταγόνας). Συνεπώς, μπορούν να αντιμετωπιστούν και με τη συμβατική θεμελίωση της εξίσωσης Young-Laplace (με εφαρμογή συνοριακής συνθήκης Young στη γραμμή τριπλής επαφής).



Σχήμα 15 – Κυλινδρική σταγόνα που διαβρέχει μία ράβδο από υδρόφιλο υλικό. Το σχήμα της ράβδου δίνεται από την Εξ. (5-3)

Για την επίλυση της συμβατικής εξίσωσης YL χρησιμοποιείται η παραμετροποίηση ως προς το μήκος-τόξου της τομής της επιφάνειας της σταγόνας με ένα κατόκορφο επίπεδο (Χαμάκος 2011). Η συνοριακή συνθήκη της  $\theta_Y$  (Εξ. (2-3)) εισάγεται στα υπόλοιπα Galerkin αντικαθιστώντας τη συνοριακή συνθήκη τύπου Neumann, στο κάτω όριο του χωρίου επίλυσης (στο  $s=s_{max}$ ). Επιπλέον, η αλγεβρική εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του  $s_{max}$  (Εξ. (3-6) για μεταφορική συμμετρία και Εξ. (3-19) για σφαιρική συμμετρία) αντικαθίσταται από την εξίσωση που ορίζει τη στερεή επιφάνεια, καθώς η επιφάνεια της σταγόνας τέμνει αυτήν του στερεού στη γραμμή τριπλής επαφής (ή στο  $s=s_{max}$ ).

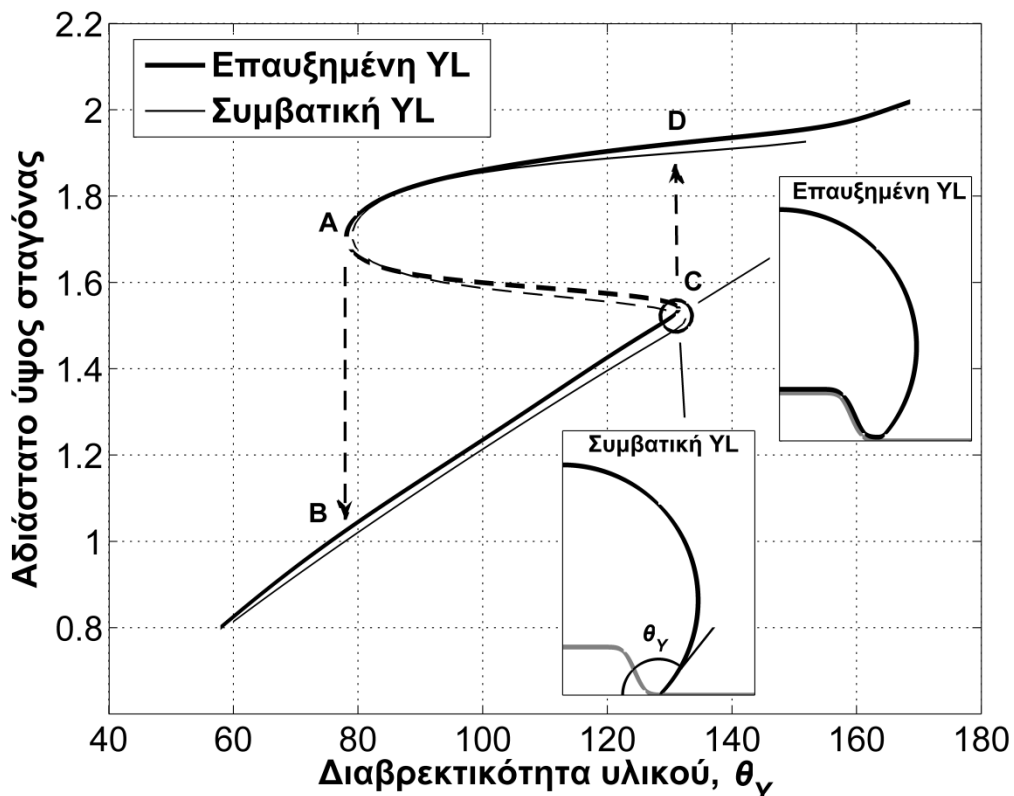
Αρχικά ελέγχεται η εγκυρότητα της επαυξημένης εξίσωσης YL στην περίπτωση σταγόνας με μεταφορική συμμετρία. Το σύστημα περιλαμβάνει μία κυλινδρική σταγόνα που ισορροπεί σε μία ράβδο (βλ. Σχήμα 15). Η εξίσωση που ορίζει τη ράβδο είναι:

$$y = \frac{1 - \operatorname{erf}((x-p_1)p_2)}{p_3}, \quad (5-3)$$

όπου το erf εκφράζει τη συνάρτηση σφάλματος (error function (Andrews 1992)). Τα  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  καθορίζουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ράβδου: Το  $p_1$  ορίζει το πλάτος της, το  $p_2$  την καμπυλότητα των πλευρικών της επιφανειών και το  $p_3$  το μέγιστο ύψος της.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάλυση παραμετρικού βηματισμού ως προς τη διαβρεκτικότητα του στερεού, η οποία ποσοτικοποιείται από τη γωνία Young,  $\theta_Y$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 16 όπου ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στο γωνία επαφής,  $\theta_Y$ , και ο κατακόρυφος στο αδιάστατο ύψος της σταγόνας. Στην επαυξημένη εξίσωση YL η διαβρεκτικότητα του στερεού ελέγχεται από την παράμετρο διαβροχής  $w^{LS}$ . Η συσχέτιση της παραμέτρου αυτής με τη γωνία Young πραγματοποιείται σύμφωνα με τη σχέση (4-6). Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων είναι σε συμφωνία, παρά το γεγονός ότι η επαυξημένη εξίσωση YL εμπεριέχει αλληλεπιδράσεις υγρού/στερεού. Στο διάγραμμα παραμετρικού βηματισμού παρουσιάζονται σιγμοειδείς καμπύλες με δύο ιδιάζοντα σημεία (A και C), που αποτελούν σημεία στροφής στο χώρο των λύσεων. Η περιοχή των λύσεων μεταξύ των δύο αυτών σημείων (με διακεκομμένες γραμμές), αντιστοιχεί σε ασταθείς καταστάσεις ισορροπίας. Η μετάβαση μεταξύ του άνω και του κάτω κλάδου των λύσεων (από «ανυψωμένη» σε «βυθισμένη» κατάσταση) γίνεται μέσω ενός υστερητικού βρόγχου. Σε ένα πείραμα αύξησης της διαβρεκτικότητας του υλικού (π.χ. με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου – electrowetting (Mugele, Klingner et al. 2005)), ξεκινώντας

από μία υδρόφοβη κατάσταση (π.χ. σημείο (D) στο Σχήμα 16), η σταγόνα θα «βυθιζόταν» στο σημείο (A), ακολουθώντας στην πορεία (D) → (A) → (B). Μια τέτοια απότομη μετάβαση πραγματοποιείται διότι η ασταθής περιοχή των λύσεων δεν είναι πειραματικά ανιχνεύσιμη. Σε ένα αντίστροφο πείραμα μείωσης της διαβρεκτικότητας, η σταγόνα θα «ανυψωνόταν» στο σημείο (C) ακολουθώντας την πορεία (B) → (C) → (D). Ο υπολογισμός αυτός υποδεικνύει ότι μια τέτοια αντίστροφη μετάβαση δεν θα ήταν εφικτή καθώς η μείωση της διαβρεκτικότητας σε  $\theta_Y \approx 130^\circ$  (σημείο (C)) είναι μη ρεαλιστική. Για παράδειγμα, τα πιο συνηθισμένα υδρόφοβα υλικά έχουν  $\theta_Y$  που δεν ξεπερνά τις  $120^\circ$  (π.χ. για Teflon<sup>®</sup> AF 1600,  $\theta_Y = 120^\circ$ ). Αυτό υποδεικνύει ότι στην πράξη η μεταβολή της διαβρεκτικότητας υπόκειται σε περιορισμούς τόσο στο άνω όριο, λόγω της χημικής σύστασης των υλικών (Kwok and Neumann 1999), όσο και στο κάτω όριο λόγω του φαινομένου του κορεσμού της γωνίας επαφής (Mugele 2009).



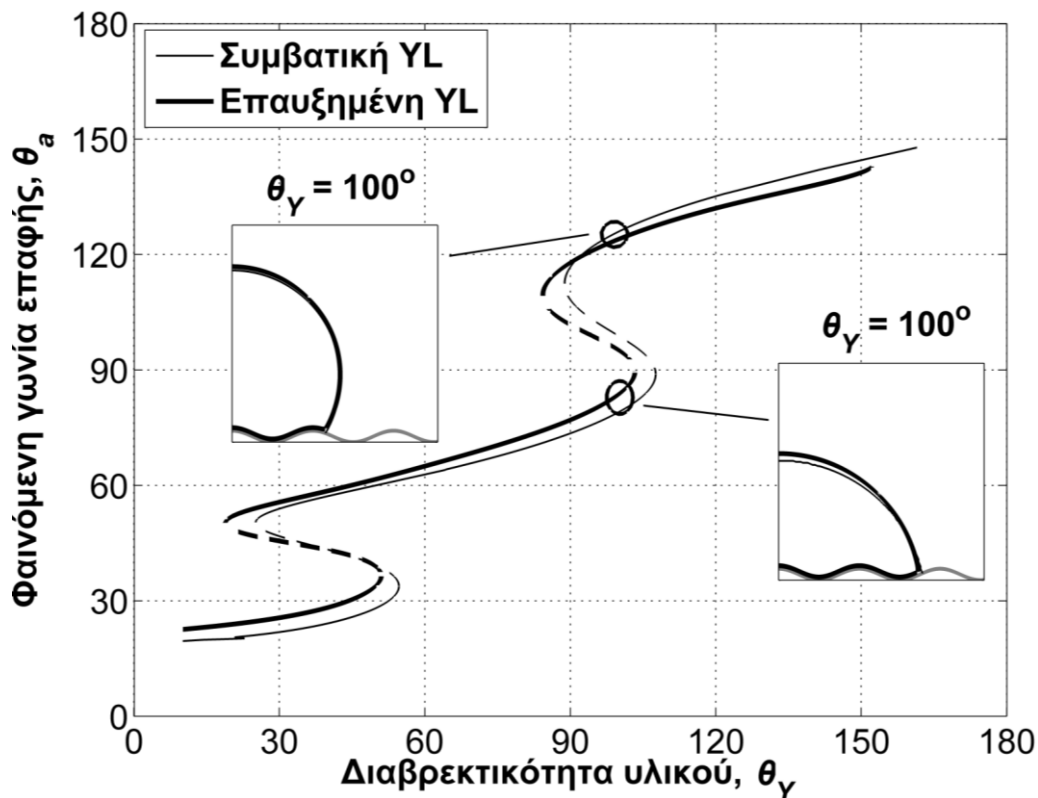
Σχήμα 16 – Μεταβολή του αδιάστατου ύψους μιας κυλινδρικής σταγόνας που ισορροπεί σε μία ράβδο, ως προς τη διαβρεκτικότητα του στερεού ( $p_1=0.6, p_2=10, p_3=5$ )

Παρακάτω γίνεται έλεγχος της εγκυρότητας της επαυξημένης εξίσωσης YL σε ένα σύστημα σφαιρικής συμμετρίας. Αυτό αποτελείται από μία αξονοσυμμετρική σταγόνα που ισορροπεί σε στερεή επιφάνεια ομόκεντρων δακτυλίων. Η εξίσωση που ορίζει την στερεή επιφάνεια είναι η εξής:

$$y = \left( \frac{\cos p_4 x}{p_5} \right)^2. \quad (5-4)$$

Τα  $p_4$ ,  $p_5$  καθορίζουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας: το  $p_4$  ρυθμίζει το μήκος-κύματος των δακτυλίων και το  $p_5$  το μέγιστο ύψος τους.

Η ανάλυση παραμετρικού βηματισμού ως προς τη διαβρεκτικότητα του υλικού παρουσιάζεται στο Σχήμα 17. Ο κατακόρυφος άξονας αντιστοιχεί στη φαινόμενη γωνία επαφής ( $\theta_a$ ), που υπολογίζεται με τη προσαρμογή ενός κύκλου στην ελεύθερη επιφάνεια της σταγόνας, πάνω από την επιφανειακή τραχύτητα του στερεού. Παρατηρούνται πολλαπλές σιγμοειδείς καμπύλες, με ευσταθείς (συνεχής γραμμές) και ασταθείς (διακεκομμένες γραμμές) περιοχές καταστάσεων ισορροπίας. Τα σημεία μεταβολής της ευστάθειας αποτελούν σημεία στροφής στο χώρο των λύσεων.



Σχήμα 17 – Μεταβολή της φαινόμενης γωνίας επαφής ( $\theta_a$ ) μιας αξονοσυμμετρικής σταγόνας που ισορροπεί σε στερεή επιφάνεια με ομόκεντρος δακτυλίου, ως προς τη διαβρεκτικότητα του στερεού.  $p_4 = 4, p_5 = 3$

Τα αποτελέσματα της επαυξημένης εξίσωσης YL βρίσκονται σε καλή συμφωνία με αυτά που προκύπτουν από την επίλυση της συμβατικής εξίσωσης YL. Αυτό μας επιτρέπει να επεκτείνουμε τη μελέτη μας σε στερεές επιφάνειες η τραχύτητα των οποίων είναι τέτοια που



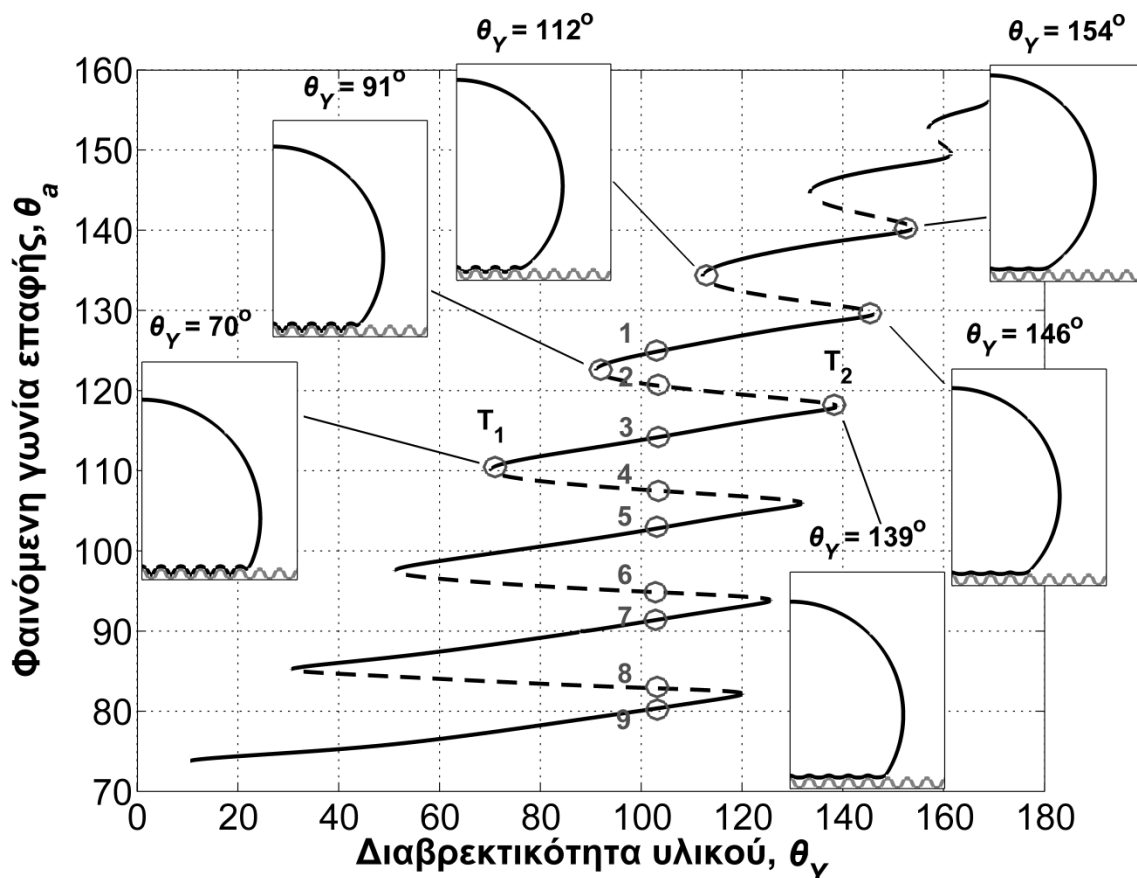
να επιτρέπει την εξισορρόπηση σταγόνων με παραπάνω από μία τριπλές γραμμές επαφής. Τέτοιες περιπτώσεις δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με την συμβατική εξίσωση YL καθώς η πολλαπλότητα των τριπλών γραμμών επαφής καθιστά μη εφικτή την εφαρμογή της συνοριακής συνθήκης της γωνίας επαφής  $\theta_Y$ .

### 5.3. Μη-επίπεδες στερεές επιφάνειες – Σταγόνες με πολλές σε πλήθος τριπλές γραμμές επαφής

#### Παραμετρική ανάλυση

Στη παράγραφο αυτή χρησιμοποιείται η προτεινόμενη μεθοδολογία της επαυξημένης εξίσωσης Young-Laplace για τον υπολογισμό όλων των καταστάσεων ισορροπίας μιας κυλινδρικής σταγόνας που επικάθεται σε τραχιά επιφάνεια. Η γεωμετρία της επιφάνειας (βλ. Σχήμα 8) δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$y = 1 - \frac{\text{erf}(p_6 \cos(p_7 x))}{p_8} \quad (5-5)$$

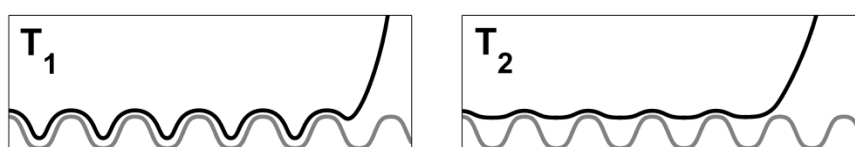


Σχήμα 18 – Μεταβολή της φαινόμενης γωνίας επαφής ( $\theta_a$ ) μιας κυλινδρικής σταγόνας που ισορροπεί σε τραχιά στερεή επιφάνεια (βλ. Σχήμα 8), ως προς τη διαβρεκτικότητα του στερεού.  $p_6 = 1.3, p_7 = 33, p_8 = 20$

Τα  $p_6, p_7, p_8$  καθορίζουν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας: το  $p_6$  ρυθμίζει την καμπυλότητα των πλευρικών της επιφανειών της κάθε ράβδου, το  $p_7$  την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ράβδων και το  $p_8$  το μέγιστο ύψος τους.

Η τραχύτητα της επιφάνειας δημιουργείται από συστοιχίες ράβδων (βλ. Εξ. (5-3)), με  $p_1 = 4.31 \times 10^{-2}$ ,  $p_2 = 43.88$  και  $p_3 = 21.16$ . Στη περίπτωση μιας κυλινδρικής σταγόνας με εμβαδόν διατομής:  $A_{droplet} = 5 \mu\text{m}^2$ , το μέγιστο ύψος των ράβδων της στερεής επιφάνειας αντιστοιχεί σε 0.125 mm και η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών ράβδων 0.121 mm.

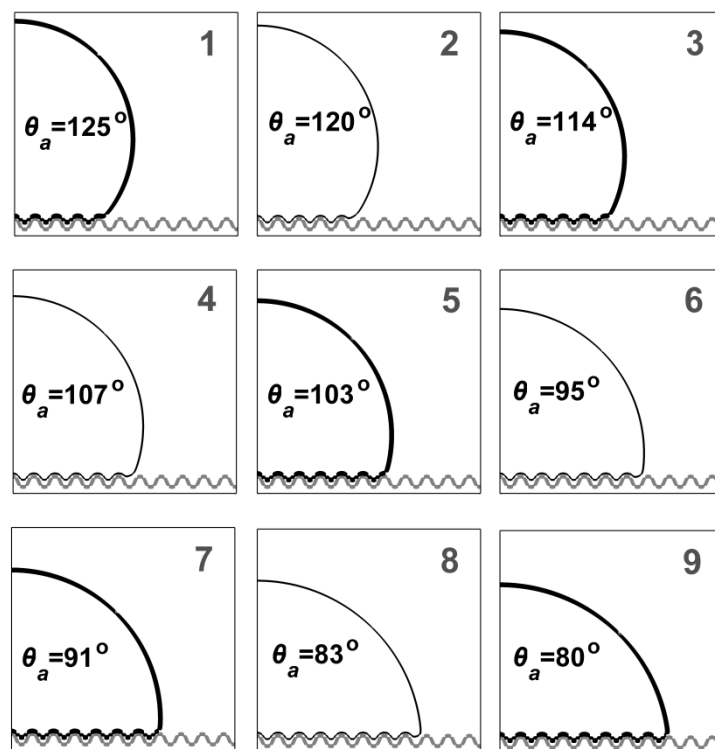
Στη συνέχεια πραγματοποιείται ανάλυση παραμετρικού βηματισμού (parameter continuation) ως προς τη διαβρεκτικότητα του στερεού, η οποία ποσοτικοποιείται από τη γωνία Young ( $\theta_Y$ ). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 18 όπου ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στο γωνία Young ( $\theta_Y$ ) και ο κατακόρυφος στη φαινόμενη γωνία επαφής ( $\theta_a$ ). Στο διάγραμμα παρουσιάζονται πολλαπλές σιγμοειδείς καμπύλες, ο αριθμός των οποίων σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των ράβδων που διαβρέχει η σταγόνα. Επιπλέον, παρατηρείται πολλαπλότητα λύσεων για την ίδια τιμή διαβρεκτικότητας του στερεού. Για παράδειγμα για γωνία Young  $\theta_Y = 104^\circ$ , υπολογίζονται εννέα διαφορετικές καταστάσεις ισορροπίας. Οι μεταβάσεις «βυθίσματος» ή «ανύψωσης» της σταγόνας, μέσω μεταβολής της διαβρεκτικότητας του στερεού, λαμβάνουν χώρα στις γωνίες επαφής,  $\theta_Y$ , των σημείων στροφής του χώρου των λύσεων. Εδώ παρατηρείται ότι για την «ανύψωση» της σταγόνας στη συγκεκριμένη στερεή επιφάνεια, απαιτείται γωνία επαφής  $\theta_Y > 120^\circ$  (δηλαδή η  $\theta_Y$  στο κατώτερο δεξιό σημείο στροφής), το οποίο δεν είναι εφικτό με τα συνήθη υδρόφοβα υλικά.



**Σχήμα 19 – Λεπτομέρεια της επιφάνειας της κυλινδρικής σταγόνας κοντά στο στερεό. Τα σημεία  $T_1$  και  $T_2$  διακρίνονται και στο Σχήμα 18**

Κάθε ευσταθής κλάδος των λύσεων (συνεχής γραμμές) του Σχήματος 18, εκτείνεται σε ένα εύρος γωνιών επαφής,  $\theta_Y$ , η μέγιστη των οποίων αντιστοιχεί σε σταγόνες «ανυψωμένες» πάνω από την επιφανειακή τραχύτητα του στερεού (βλ. Σχήμα 19 –  $T_2$ ). Αντίθετα, η ελάχιστη γωνία  $\theta_Y$  ενός ευσταθή κλάδου λύσεων αντιστοιχεί σε σταγόνες «βυθισμένες» στην επιφανειακή τραχύτητα του στερεού (βλ. Σχήμα 19 –  $T_1$ ). Και στις δύο αυτές περιπτώσεις ο αριθμός των ράβδων που διαβρέχει η σταγόνα διατηρείται σταθερός. Επιπλέον, παρατηρείται

ότι η μεταβολή της διαβρεκτικότητας του στερεού, κατά μήκος ενός κλάδου ευσταθών λύσεων, δεν μεταβάλει σε μεγάλο βαθμό μακροσκοπικά παρατηρούμενη διαβρεκτικότητα (δηλαδή τη φαινόμενη γωνία επαφής,  $\theta_a$ ). Συγκεκριμένα, η διαφορά στη φαινόμενη γωνία επαφής ( $\Delta\theta_a$ ) μεταξύ των καταστάσεων ( $T_1$ ) και ( $T_1$ ) είναι  $9^\circ$ , ενώ η μεταβολή της γωνίας Young που απαιτήθηκε είναι πολύ μεγαλύτερη ( $\Delta\theta_Y (T_2 \rightarrow T_1) = 69^\circ$ ). Αντίθετα, μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών καταστάσεων ισορροπίας, για την ίδια τιμή διαβρεκτικότητας, οδηγούν σε μεγάλες μεταβολές της φαινόμενης γωνίας επαφής. Οι καταστάσεις αυτές διαφέρουν ως προς τον αριθμό αριθμό των ράβδων που διαβρέχει η σταγόνα. Για παράδειγμα κατά τη μετάβαση από το σημείο (3) (βλ. Σχήμα 18) στο σημείο (7),  $\Delta\theta_{a(3 \rightarrow 7)} = 23^\circ$  ενώ  $\Delta\theta_{Y(3 \rightarrow 7)} = 0^\circ$ . Αυτό συνεπάγεται ότι η μεγάλη μεταβολή στη φαινόμενη γωνία επαφής που παρατηρείται σε πειράματα μετάβασης μεταξύ καταστάσεων Cassie-Baxter και Wenzel (Patankar 2004), οφείλεται στη μεταβολή του αριθμού των ράβδων που διαβρέχει η σταγόνα, για σταθερή τιμή διαβρεκτικότητας.



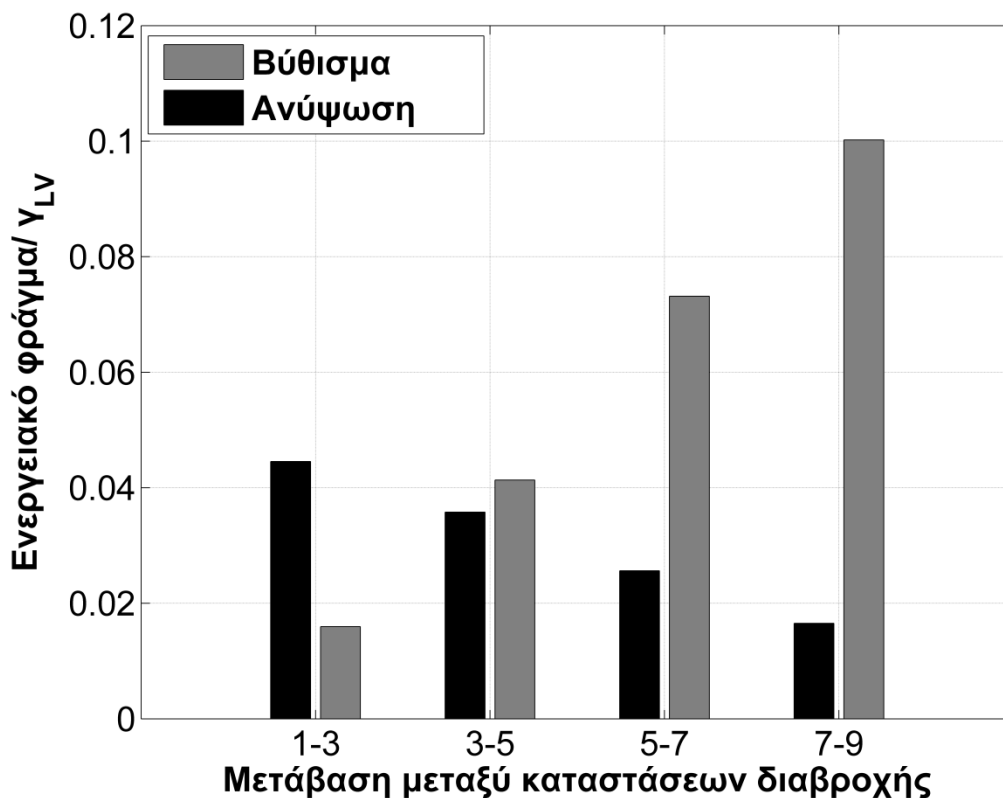
**Σχήμα 20** – Προφίλ κυλινδρικής σταγόνας που αντιστοιχούν στα σημεία (1) – (9) του Σχήματος 18. Αυτά που αποτυπώνονται με έντονη γραμμή αντιστοιχούν σε ευσταθείς καταστάσεις ισορροπίας, ενώ αυτά με τη λεπτή γραμμή σε ασταθείς καταστάσεις ισορροπίας. Η διαβρεκτικότητα του στερεού διατηρείται σταθερή ( $\theta_Y = 104^\circ$ )

Στο Σχήμα 20 παρουσιάζονται εννέα διαφορετικές καταστάσεις διαβροχής (πέντε ευσταθείς και τέσσερις ασταθείς) που μπορούν να δημιουργηθούν για την ίδια τιμή διαβρεκτικότητας

του στερεού ( $\theta_\gamma = 104^\circ$ ). Παρατηρείται ότι η φαινόμενη διαβρεκτικότητα του στερεού κυμαίνεται από υδρόφοβη ( $\theta_a = 125^\circ$ ) έως και υδρόφιλη ( $\theta_a = 80^\circ$ ) κατάσταση. Στην πράξη, η υδρόφοβη κατάσταση μπορεί να εμφανιστεί αν εναποθέσουμε την σταγόνα απαλά πάνω στην τραχιά επιφάνεια, ενώ η υδρόφιλη κατάσταση αν η σταγόνα προσκρούσει με ταχύτητα πάνω στο στερεό. Η μετάβαση από την κατάσταση (1) στην κατάσταση (3) (βλ. Σχήμα 20), απαιτεί ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας, το οποίο καθορίζεται από την ενδιάμεση ασταθή κατάσταση (2). Τέτοιου είδους μεταβάσεις, μεταξύ καταστάσεων ισορροπίας με διαφορετικό αριθμό διαβρεχόμενων μικροδομών (εδώ ράβδων), προϋποθέτουν τον υπολογισμό του σχήματος ολόκληρης της επιφάνειας της σταγόνας, και όχι μόνο ενός μέρους της όπως παρουσιάζεται π.χ. στο (Giacomello, Meloni et al. 2012). Στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται υπολογισμοί ενεργειακών φραγμάτων για τις μεταβάσεις αυτές.

### Ενεργειακά φράγματα

Στο σχήμα 21 παρουσιάζονται τα ενεργειακά φράγματα (βλ. Εξ. (4-3)) για το «βύθισμα» ή την «ανύψωση» κυλινδρικής σταγόνας στην παραπάνω τραχιά επιφάνεια, και για γωνία επαφής  $\theta_\gamma = 104^\circ$  (υδρόφοβο υλικό).



Σχήμα 21 – Ενεργειακά φράγματα για το «βύθισμα» και την «ανύψωση» κυλινδρικής σταγόνας σε επιφάνεια η τραχύτητα της οποίας περιγράφεται από την (Εξ. (4-3)). Οι μεταβάσεις μεταξύ των καταστάσεων διαβροχής αντιστοιχούν στα σημεία (1), (3), (5), (7), (9) του Σχήματος 18

Οι διαφορετικές καταστάσεις διαβροχής, μεταξύ των οποίων γίνονται οι μεταβάσεις («βύθισμα» ή «ανύψωση») παρουσιάζονται στο Σχήμα 20:  $(1) \rightarrow (3) \rightarrow (5) \rightarrow (7) \rightarrow (9)$  για το «βύθισμα» της σταγόνας, και  $(9) \rightarrow (7) \rightarrow (5) \rightarrow (3) \rightarrow (1)$  για την «ανύψωση» της σταγόνας.

Παρατηρείται ότι το μέγεθος των ενεργειακών φραγμάτων, για το «βύθισμα» της σταγόνας, αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των ράβδων που διαβρέχει η σταγόνα. Συνεπώς:  $E_{(1) \rightarrow (3)} < E_{(3) \rightarrow (5)} < E_{(5) \rightarrow (7)} < E_{(7) \rightarrow (9)}$ . Τα ενεργειακά φράγματα για την «ανύψωση» της σταγόνας αυξάνονται καθώς μειώνεται ο αριθμός των ράβδων που έχει διαβρέξει η σταγόνα.

Η μελέτη της επίδρασης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της τραχύτητας στα ενεργειακά φράγματα δεν πραγματοποιείται στα πλαίσια αυτής της εργασίας, παρόλα αυτά, θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε συνδυασμό με αλγόριθμους βελτιστοποίησης για την ελαχιστοποίηση του μεγέθους των φραγμάτων όταν απαιτείται η κατασκευή επιφανειών που επιτρέπουν αντιστρεπτές μεταβάσεις. Αυτό θα οδηγήσει στο βέλτιστο σχεδιασμό της τραχύτητας στερεών επιφανειών ώστε να είναι εφικτές οι μεταβάσεις από υπερυδρόφιλη σε υπερυδρόφοβη κατάσταση και αντίστροφα, με την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας.

## 6. Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η θεμελίωση μιας αποδοτικής μεθοδολογίας, για τον υπολογισμό του σχήματος της επιφάνειας σταγόνων που ισορροπούν σε τραχιές στερεές επιφάνειες. Σε αυτές τις περιπτώσεις συνήθως δημιουργούνται πολλές σε πλήθος τριπλές γραμμές επαφής αφού παγιδεύεται αέρας κάτω από τη σταγόνα. Η μεθοδολογία που προτείνεται περιλαμβάνει την επίλυση της εξίσωσης Young-Laplace, η οποία επαυξάνεται με έναν όρο αλληλεπίδρασης της υγρής φάση με το στερεό υλικό που έρχεται σε επαφή. Υιοθετώντας μια «φυσική» παραμετροποίηση όπως το μήκος-τόξου της τομής της επιφάνειας της σταγόνας με ένα κατόκορφο επίπεδο καθίσταται δυνατή η αναπαράσταση του συνόρου της ακόμα και σε περιοχές που είναι σε επαφή με το στερεό. Αυτή η τεχνική επιτρέπει την αποδέσμευση από την εφαρμογή της συνοριακής συνθήκης Young, αφού τόσο η διεπιφάνεια υγρού/αέρα όσο και αυτή του υγρού/στερεού αντιμετωπίζονται ενιαία από την επαυξημένη εξίσωση Young-Laplace. Η γωνία επαφής Young,  $\theta_Y$ , προκύπτει έμμεσα από την αλληλεπίδραση του υγρού με το στερεό, η οποία ποσοτικοποιείται από μία παράμετρο διαβροχής  $w^{LS}$ .

Ο έλεγχος της εγκυρότητας της προτεινόμενης επαυξημένης εξίσωσης Young-Laplace πραγματοποιείται συγκρίνοντας τα αποτελέσματά της επίλυσης της, με αυτά της συμβατικής εξίσωσης, για απλές μη-επίπεδες στερεές επιφάνειες απλής γεωμετρίας όπου επιτρεπεται η κοινή εφαρμογή τους. Η σύγκριση αυτή γίνεται σε δύο στερεές επιφάνειες, με διαφορετική γεωμετρία επιφανειακής τραχύτητας, για κυλινδρικές και σφαιρικές σταγόνες. Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων βρίσκονται σε συμφωνία, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα για περαιτέρω υπολογισμούς σχημάτων σταγόνων σε σύνθετες γεωμετρίες επιφανειακής τραχύτητας όπου είναι δυνατή η δημιουργία καταστάσεων διαβροχής με πολλές σε πλήθος τριπλές γραμμές επαφής. Τέτοιου είδους καταστάσεις διαβροχής δεν ήταν δυνατόν να προβλεφθούν με την συμβατική εξίσωση YL.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται διερεύνηση του χώρου των λύσεων, με την τεχνική του παραμετρικού βηματισμού μήκους-τόξου, για σύστημα σταγόνας που ισορροπεί σε τραχιά επιφάνεια, με χρήση της επαυξημένης εξίσωσης YL. Με τη μέθοδο αυτήν υπολογίζονται πολλαπλές καταστάσεις διαβροχής (ευσταθείς και ασταθείς) για την ίδια τιμή διαβρεκτικότητας καθώς και καταστάσεις με πολλές σε πλήθος τριπλές γραμμές επαφής («Cassie-Baxter»). Ακόμη, υπολογίζεται η ελάχιστη ενέργεια (ενεργειακό φράγμα) που απαιτείται για τη μετάβαση από μία ευσταθή κατάσταση ισορροπίας σε άλλη.

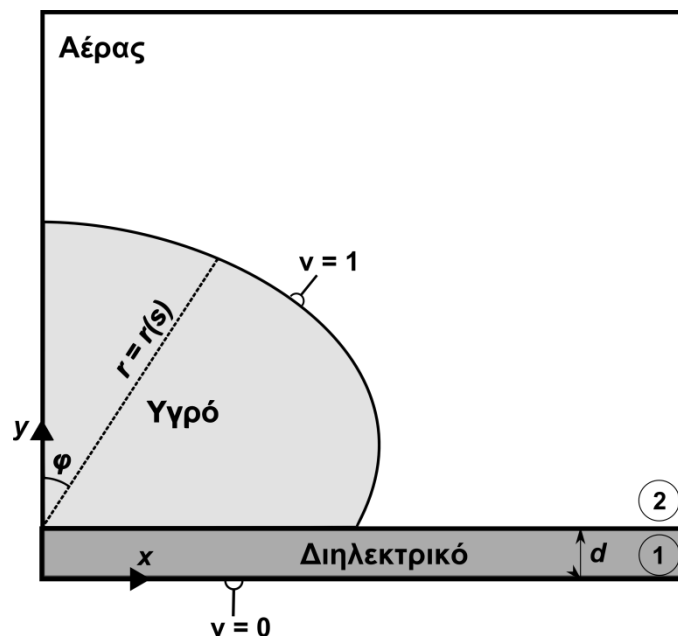
Εναλλακτικές προσεγγίσεις για τη μοντελοποίηση των φαινομένων διαβροχής, περιλαμβάνουν μεθόδους εξέλιξης συνόρου (π.χ. level-set (Sethian 1999; Suh and Son 2010)) καθώς επίσης και μεθόδους ελαχιστοποίησης της διεπιφανειακής ενέργειας μέσω του λογισμικού «Surface Evolver» (Brakke 1992; Chen, He et al. 2005; Promraksa and Chen 2012). Η επαυξημένη εξίσωση Young-Laplace που προτείνεται στην παρούσα εργασία εμφανίζει πλεονεκτήματα έναντι αυτών των μεθόδων: η μέθοδος level-set προσθέτει ακόμα μία διάσταση στο πρόβλημα, με αποτέλεσμα να αυξάνονται κατά πολύ οι υπολογιστικές απαιτήσεις, ενώ η μέθοδος ελαχιστοποίησης της ενέργειας με το λογισμικό «Surface Evolver» απαιτεί τον *a priori* καθορισμό του πλήθους των τριπλών γραμμών επαφής της επιφάνειας της σταγόνας. Επιπλέον, υπολογισμοί μέσο- (Lattice- Boltzmann (Dupuis and Yeomans 2005; Kavousanakis, Colosqui et al. 2012)) ή νάνο- (molecular-dynamics (Park, Ha et al. 2011; Savoy and Escobedo 2012)) κλίμακας που χρησιμοποιούνται για τέτοιου είδους προσομοιώσεις έχουν απαγορευτικά μεγάλο υπολογιστικό κόστος για σταγόνες κανονικού μεγέθους (ακτίνας μερικών χιλιοστών). Συνεπώς, η μεθοδολογία που προτείνεται εμφανίζει μεγάλο υπολογιστικό πλεονέκτημα.

Η μεθοδολογία αυτή αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη της επίδρασης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της τραχύτητας στα ενεργειακά φράγματα και συνεπώς στο βέλτιστο σχεδιασμό της γεωμετρίας της τραχύτητας μιας επιφάνειας, ώστε να είναι εφικτές οι μεταβάσεις από υπερυδρόφιλη σε υπερυδρόφοβη κατάσταση (ή το αντίστροφο), με το ελάχιστο ενεργειακό κόστος.

## 7. Τρέχουσα έρευνα – Προοπτικές

### 7.1. Ηλεκτροδιαβροχή σε διηλεκτρικό

Με τον όρο ηλεκτροδιαβροχή σε διηλεκτρικό (Electrowetting on Dielectric ή EWOD) εννοούμε την ηλεκτροστατική ενίσχυση της διαβρεκτικότητας στερεών διηλεκτρικών από αγώγιμα υγρά και σχετίζεται με την ελεγχόμενη συσσώρευση ηλεκτρικών φορτίων στη διεπιφάνεια υγρού/ στερεού διαμέσου εφαρμογής μιας ηλεκτρικής τάσης μεταξύ του υγρού και ενός ηλεκτροδίου που επικαλύπτεται από το διηλεκτρικό (βλ. Σχήμα 22). Η συσσωρευμένη ηλεκτροστατική ενέργεια μειώνει τη διεπιφανειακή ενέργεια υγρού/στερεού και έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της διαβροχής του στερεού, με μείωση της φαινόμενης γωνίας επαφής.



Σχήμα 22 – Εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ μιας κυλινδρικής σταγόνας και ενός ηλεκτροδίου που επικαλύπτεται από διηλεκτρικό.

Η συνήθης υπολογιστική τεχνική που χρησιμοποιείται για την μοντελοποίηση τέτοιων φαινομένων είναι η επίλυση των εξισώσεων ηλεκτροϋδροστατικής (Drygiannakis, Parathanasiou et al. 2008). Αυτές περιλαμβάνουν τις εξισώσεις κατανομής του ηλεκτρικού πεδίου:

$$\nabla \cdot (\epsilon_d \nabla v) = 0, \quad (7-1)$$

τόσο στη περιοχή του διηλεκτρικού (χωρίο (1) στο Σχήμα 22) όσο και στη περιοχή του αέρα (χωρίο (2) στο Σχήμα 22), καθώς επίσης και την εξίσωση Young-Laplace με έναν επιπλέον

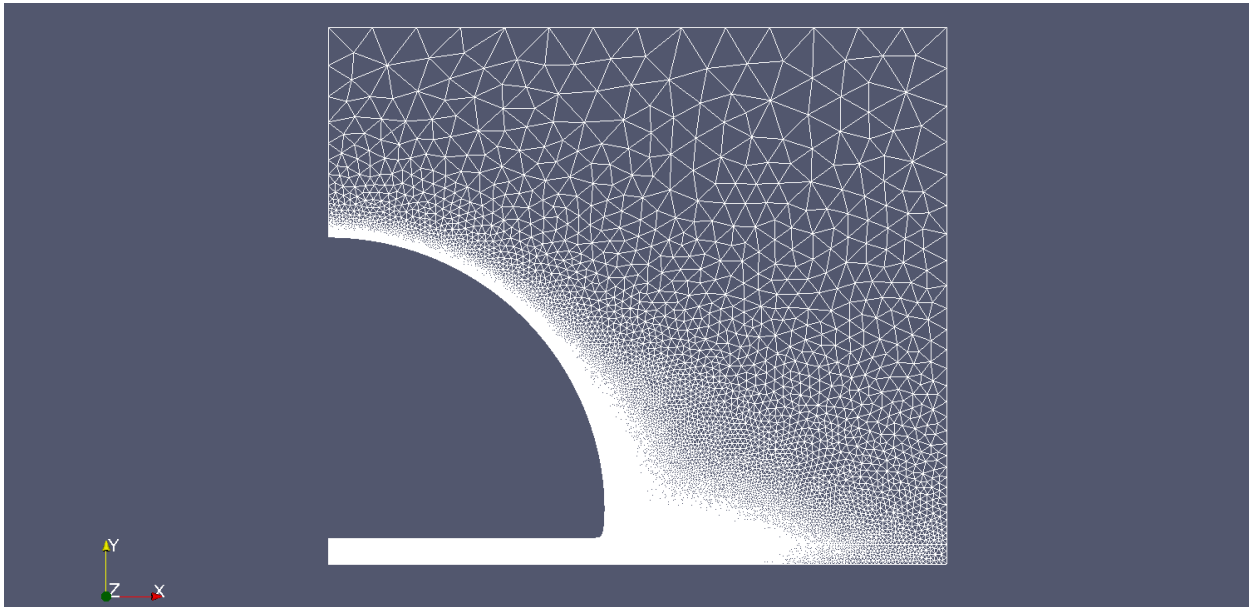


ηλεκτροστατικό όρο, στην επιφάνεια της σταγόνας (Atkins and De Paula 2006). Όπου  $\epsilon_d$  είναι η διηλεκτρική σταθερά για το εκάστοτε χωρίο και  $v$  είναι το ηλεκτρικό δυναμικό. Όπως και στην περίπτωση ισορροπίας σταγόνων χωρίς την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, η μοντελοποίηση είναι ανεπαρκής στην περίπτωση όπου η στερεή επιφάνεια (εδώ το διηλεκτρικό) έχει τραχύτητα. Για να αντιμετωπιστεί αυτό προτείνεται η επίλυση της επαυξημένης Young-Laplace για την εύρεση του σχήματος της επιφάνειας της σταγόνας:

$$\frac{N_e E^2}{2} + \frac{R_0}{\gamma_{LV}} p^{LS} + C = K, \quad (7-2)$$

όπου  $N_e = \frac{\epsilon_0 U^2}{\gamma_{LV} R_0}$ ,  $U$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση,  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $E$  είναι η τιμή του ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια της σταγόνας. Ο επιπλέον όρος,  $\left(\frac{N_e E^2}{2}\right)$ , που προστίθεται στην εξίσωση εκφράζει την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στο σχήμα της επιφάνειας της σταγόνας.

Οι εξισώσεις ηλεκτροϋδροστατικής συνθέτουν ένα μη-γραμμικό πρόβλημα, το οποίο διακριτοποιείται με τη μέθοδο Galerkin πεπερασμένων στοιχείων και επιλύεται με την μέθοδο Newton-Raphson.



**Σχήμα 23 – Υπολογιστικό πλέγμα για την επίλυση των εξισώσεων κατανομής του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από την επιφάνεια μιας κυλινδρικής σταγόνας που διαβρέχει επίπεδο διηλεκτρικό**

Η επίλυση των εξισώσεων της κατανομής του ηλεκτρικού πεδίου (Εξ. (7-1)) προϋποθέτει τη γένεση μη-δομημένου υπολογιστικού πλέγματος γύρω από την επιφάνεια της σταγόνας (βλ.

Σχήμα 23). Το μη-δομημένο πλέγμα απαιτείται λόγω της μη-τετριμμένης γεωμετρίας της επιφάνειας της σταγόνας κοντά στη γραμμή τριπλής επαφής, καθώς επίσης και της γεωμετρίας της τραχύτητας του στερεού. Η γένεση του πλέγματος πραγματοποιείται με το λογισμικό «Gmsh» (Geuzaine and Remacle 2009) κατά τη μέθοδο Delaunay (Berg, Cheong et al. 2008) και εφαρμόζοντας τοπική πυκνωση των στοιχείων κοντά στην επιφάνεια την σταγόνας. Σε κάθε επανάληψη της Newton-Raphson πραγματοποιείται ανακατασκευή του πλέγματος καθώς τα όρια του χωρίου επίλυσης του προβλήματος μεταβάλλονται (η επιφάνεια της σταγόνας αλλάζει σχήμα). Αυτό συνθέτει ένα διδιάστατο πρόβλημα ελεύθερου συνόρου. Το λογισμικό «Gmsh» καλείται εξωτερικά από περιβάλλον Fortran σε κάθε επανάληψη της Newton-Raphson.

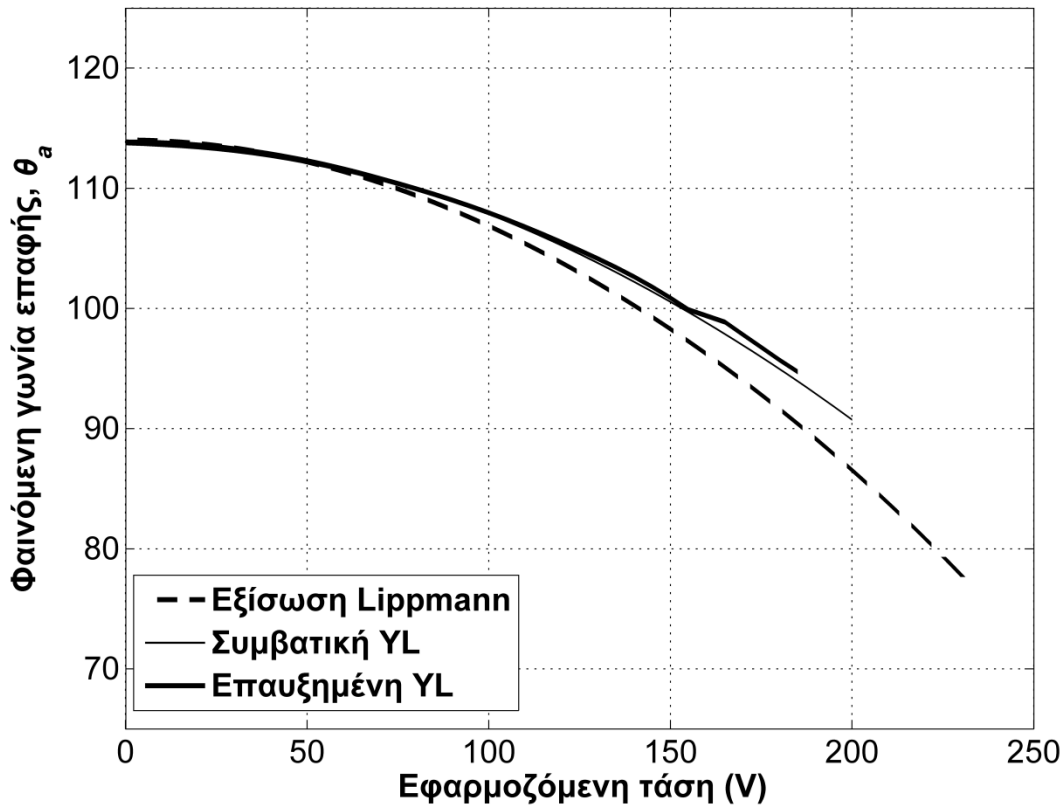
Η επίλυση ενός γραμμικοποιημένου συστήματος, που είναι της τάξης των  $10^5$  αγνώστων, γίνεται με τον άμεσο επιλύτη MUMPS (MUltifrontal Massively Parallel Solver) (Amestoy, Duff et al. 2000; Amestoy, Duff et al. 2001) σε περιβάλλον Fortran. Η επιλογή του επιλύτη MUMPS έναντι του επιλύτη μετωπικής μεθόδου (frontal solver), που είχε χρησιμοποιηθεί στα προηγούμενα προβλήματα, έγινε λόγω της μεγαλύτερης αποδοτικότητας του στην επίλυση συστημάτων με μεγάλο αριθμό αγνώστων.

Ενδεικτικά παρουσιάζονται κάποια αποτελέσματα που δείχνουν την ορθότητα της μεθόδου. Συγκεκριμένα, ελέγχεται η εγκυρότητα της επαυξημένης εξίσωσης YL (Εξ. (7-2)) σε σχέση με τη συμβατική, για ηλεκτροδιαβροχή μιας σταγόνας νερού σε επίπεδη στερεή επιφάνεια (Σχήμα 24). Η γωνία επαφής Young ισούται με  $114^\circ$  (διηλεκτρικό  $\text{SiO}_2$  με πάχος  $d=20\mu\text{m}$  και διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_d = 3.8$ ). Η εξίσωση Lippmann (Mugele and Baret 2005), τα αποτελέσματα τις οποίας παρουσιάζονται στο ίδιο Σχήμα, εκφράζεται ως:

$$\cos\theta_a = \cos\theta_Y + \frac{\epsilon_d \epsilon_0}{2\gamma_{LV}d} U^2. \quad (7-3)$$

Η εξίσωση αυτή εκφράζει την εξάρτηση της φαινόμενης γωνίας επαφής,  $\theta_a$ , από την τάση  $U$ , αν το σύστημα αγωγίμο υγρό – διηλεκτρικό – ηλεκτρόδιο θεωρηθεί ως ένας ιδανικός πυκνωτής παράλληλων πλακών.

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων είναι σε συμφωνία. Ακόμη, η θεωρητική πρόβλεψη, από την εφαρμογή της εξίσωσης Lippmann (Εξ. (7-3)), συμφωνεί με τα αποτελέσματα των υπολογισμών για μικρές τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης,  $U$ , όπως είναι και αναμενόμενο (Atkins and De Paula 2006).



Σχήμα 24 – Εξάρτηση της φαινόμενης γωνίας επαφής μια κυλινδρικής σταγόνας νερού, από την εφαρμοζόμενη τάση. Η σταγόνα διαβρέχει στερεό διηλεκτρικό SiO<sub>2</sub> με πάχος  $d=20\mu\text{m}$ . Οι εξισώσεις ηλεκτροϋδροστατικής επιλύονται με τη συμβατική και με την επauξημένη YL

Η υπολογιστική μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροδιαβροχής για σταγόνα που επικάθεται σε τραχύ διηλεκτρικό είναι στα πλαίσια της τρέχουσας έρευνας. Επιπλέον παρουσιάζει ενδιαφέρον να μελετηθεί το φαινόμενο του κορεσμού της γωνίας επαφής (Drygiannakis, Parathanasiou et al. 2008; Mugele 2009) εφαρμόζοντας εναλλακτικές διατυπώσεις για το δυναμικό αλληλεπίδρασης, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

## 7.2. Προσρόφηση υγρού στη στερεή επιφάνεια

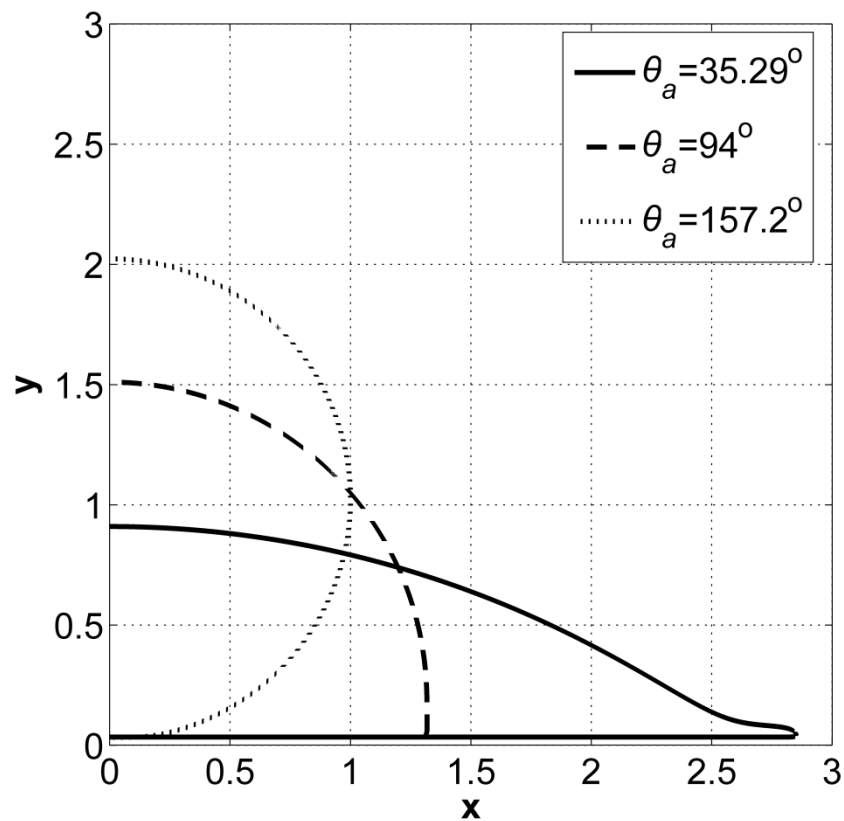
Διαφορετικού είδους μοντελοποίηση της πίεσης αποσύνδεσης,  $p^{LS}$ , μπορεί να ενσωματώσει φαινόμενα προσρόφησης του υγρού στη στερεή επιφάνεια. Για παράδειγμα:

$$\frac{R_o}{\gamma_{LV}} p^{LS}(\delta) = w^{LS} \left[ \left( \frac{\sigma}{\delta+\varepsilon} \right)^{C1} - \left( \frac{\sigma}{\delta+\varepsilon} \right)^{C2} + H^{LS} \left( \frac{\sigma}{\delta+\varepsilon} \right)^{C3} \right], \quad (7-4)$$

όπου η παράμετρος  $H^{LS}$  καθορίζει την ένταση του φαινομένου προσρόφησης.

Ο υπολογισμός του σχήματος της επιφάνειας μιας κυλινδρικής σταγόνας, που ισορροπεί σε επίπεδο στερεό, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (7-4) για τη μοντελοποίηση της

αλληλεπίδρασης υγρού/στερεού (πίεση αποσύνδεσης), δίνει αποτελέσματα όπως φαίνονται στο Σχήμα 25.



Σχήμα 25 – Προφίλ κυλινδρικής σταγόνας για διαφορετικές τιμές διαβρεκτικότητας του στερεού. Η πίεση αποσύνδεσης,  $p^{LS}$ , υπολογίζεται από την εξίσωση (7-4).  $C1 = 8$ ,  $C2 = 6$ ,  $C3 = 4$ ,  $\sigma = 3.8 \times 10^{-2}$ ,  $\varepsilon = 8 \times 10^{-3}$ ,  $H^{LS} = 0.15$

Παρατηρείται ο σχηματισμός ενός λεπτού φιλμ υγρού στην άκρη της σταγόνας καθώς η διαβρεκτικότητα του στερεού αυξάνεται. Αυτό υποδηλώνει την σταδιακή προσρόφηση του υγρού στο στερεό. Η φαινόμενη γωνία επαφής υπολογίζεται με την προσαρμογή κύκλου στην ελεύθερη επιφάνεια της σταγόνας.

## Παράρτημα

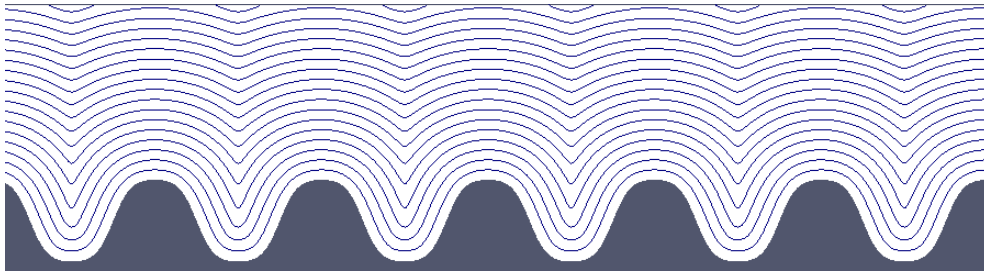
### Π.1. Επίλυση της εξίσωσης Eikonal

Ο όρος αλληλεπίδρασης υγρού/στερεού (πίεσης αποσύνδεσης,  $p^{LS}$ ) είναι συνάρτηση της Ευκλείδειας απόστασης,  $\delta$ , από το σύνορο της στερεής επιφάνειας. Στην περίπτωση όπου η στερεή επιφάνεια έχει τραχύτητα, το  $\delta$  υπολογίζεται από την επίλυση της εξίσωσης Eikonal. Η εξίσωση αυτή γράφεται:

$$|\nabla\delta(x, y)| = 1, \quad x, y \in \Phi, \quad (\text{Π1-1})$$

$$\delta(x, y) = 0, \quad x, y \in \partial S, \quad (\text{Π1-2})$$

Όπου το  $\Phi$  αντιστοιχεί στο διδιάστατο υπολογιστικό χωρίο όπου γίνεται η επίλυση της εξίσωσης και το  $\partial S$  στο σύνορο της στερεής επιφάνειας.



Σχήμα 26 – Ισοϋψεις γραμμές σταθερής απόστασης,  $\delta$ , από μία τραχιά στερεή επιφάνεια, όπως προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Eikonal.  $q = 2 \times 10^{-3}$

Η εξίσωση Eikonal αποτελεί ένα μη-γραμμικό πρόβλημα, το οποίο διακριτοποιείται με τη μέθοδο Galerkin πεπερασμένων στοιχείων και επιλύεται με τη μέθοδο Newton-Raphson. Το γραμμικοποιημένο σύστημα που προκύπτει σε κάθε επανάληψη της Newton-Raphson είναι της τάξης των  $10^4$  αγνώστων και επιλύεται με τον άμεσο επιλύτη MUMPS.

Λόγω της δυσκολίας σύγκλισης κατά την επίλυση της εξίσωσης (Π1-1), χρησιμοποιείται η τεχνική της εξάλειψης ιξώδους όρου (Crandall 1982). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή ένα ιξώδης όρος ( $q\nabla^2\delta^2$ ) προστίθεται στην εξίσωση (Π1-1), οπότε και προκύπτει το αντίστοιχο ιξώδες πρόβλημα:

$$|\nabla\delta(x, y)| - q\nabla^2\delta(x, y)^2 = 1, \quad x, y \in \Phi, \quad (\text{Π1-3})$$

$$\delta(x, y) = 0, \quad x, y \in \partial S. \quad (\text{Π1-4})$$

Ο ιξώδης όρος ( $q\nabla^2\delta^2$ ) ουσιαστικά είναι ένας όρος αριθμητικής διάχυσης που αμβλύνει τις γωνίες και επιβάλλει στη λύση να παραμείνει λεία σε όλο το χωρίο  $\Phi$  (Sethian 1999). Η λύση της Εξ. (Π1-3) συγκλίνει σε αυτή της Εξ. (Π1-1), όταν  $q \rightarrow 0$ .

Η απόσταση  $\delta$ , ενός σημείου στην επιφάνεια της σταγόνας από τη στερεή επιφάνεια, υπολογίζεται με μεθόδους παρεμβολής στη λύση της Eikonal. Συνεπώς, απαιτείται μονάχα μία επίλυση της Eikonal για κάθε στερεή επιφάνεια. Αυτό συνεπάγεται μηδαμινό επιπλέον υπολογιστικό κόστος στο πρόβλημα επίλυσης της επαυξημένης Young-Laplace για διαφορετικές τιμές διαβρεκτικότητας.

## Βιβλιογραφία

1. Adamson, A. W. (1990). Physical chemistry of surfaces, Wiley.
2. Amestoy, P. R., I. S. Duff, J.-Y. L'Excellent and J. Koster (2001). "A Fully Asynchronous Multifrontal Solver Using Distributed Dynamic Scheduling." SIAM J. Matrix Anal. Appl. **23**(1): 15-41.
3. Amestoy, P. R., I. S. Duff and J. Y. L'Excellent (2000). "Multifrontal parallel distributed symmetric and unsymmetric solvers." Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering **184**(2-4): 501-520.
4. Andrews, L. C. (1992). Special Functions of Mathematics for Engineers, McGraw-Hill.
5. Atkins, P. and J. De Paula (2006). Physical Chemistry, Oxford University Press.
6. Barthlott, W. and C. Neinhuis (1997). "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces." Planta **202**(1): 1-8.
7. Berg, M. d., O. Cheong, M. v. Kreveld and M. Overmars (2008). Computational Geometry: Algorithms and Applications, Springer-Verlag TELOS.
8. Bonn, D., J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier and E. Rolley (2009). "Wetting and spreading." Reviews of Modern Physics **81**(2): 739-805.
9. Brakke, K. (1992). "The Surface Evolver." Experimental Mathematics **1**(2): 141-165.
10. Chen, Y., B. He, J. Lee and N. A. Patankar (2005). "Anisotropy in the wetting of rough surfaces." Journal of Colloid and Interface Science **281**(2): 458-464.
11. Crandall, M. G. (1982). Viscosity Solutions of Hamilton-Jacobi Equations. North-Holland Mathematics Studies. D. C. Alan Bishop and N. Basil, North-Holland. **Volume 61**: 117-125.
12. de Gennes, P. G. (1985). "Wetting: statics and dynamics." Reviews of Modern Physics **57**(3): 827-863.
13. Drygiannakis, A. I., A. G. Papathanasiou and A. G. Boudouvis (2008). "On the Connection between Dielectric Breakdown Strength, Trapping of Charge, and Contact Angle Saturation in Electrowetting." Langmuir **25**(1): 147-152.

14. Dupuis, A. and J. M. Yeomans (2005). "Modeling Droplets on Superhydrophobic Surfaces: Equilibrium States and Transitions." Langmuir **21**(6): 2624-2629.
15. Evans, L. C. (1998). Partial differential equations, American Mathematical Society.
16. Geuzaine, C. and J.-F. Remacle (2009). "Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities." International Journal for Numerical Methods in Engineering **79**(11): 1309-1331.
17. Giacomello, A., S. Meloni, M. Chinappi and C. M. Casciola (2012). "Cassie–Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations." Langmuir **28**(29): 10764-10772.
18. Hong, X., X. Gao and L. Jiang (2007). "Application of Superhydrophobic Surface with High Adhesive Force in No Lost Transport of Superparamagnetic Microdroplet." Journal of the American Chemical Society **129**(6): 1478-1479.
19. Hood, P. (1976). "Frontal solution program for unsymmetric matrices." International Journal for Numerical Methods in Engineering **10**(2): 379-399.
20. Kavousanakis, M. E., C. E. Colosqui, I. G. Kevrekidis and A. G. Papanthasiou (2012). "Mechanisms of wetting transitions on patterned surfaces: continuum and mesoscopic analysis." Soft Matter **8**(30): 7928.
21. Keller, H. B. (1977). Numerical solution of bifurcation and nonlinear eigenvalue problems. Applications of Bifurcation Theory, Academic Press.
22. Krupenkin, T. N., J. A. Taylor, T. M. Schneider and S. Yang (2004). "From Rolling Ball to Complete Wetting: The Dynamic Tuning of Liquids on Nanostructured Surfaces." Langmuir **20**(10): 3824-3827.
23. Krupenkin, T. N., J. A. Taylor, E. N. Wang, P. Kolodner, M. Hodes and T. R. Salamon (2007). "Reversible Wetting–Dewetting Transitions on Electrically Tunable Superhydrophobic Nanostructured Surfaces." Langmuir **23**(18): 9128-9133.
24. Kwok, D. Y. and A. W. Neumann (1999). "Contact angle measurement and contact angle interpretation." Advances in Colloid and Interface Science **81**(3): 167-249.
25. Lafuma, A. and D. Quéré (2003). "Superhydrophobic states." Nature Materials **2**(7): 457-460.



26. Mugele, F. (2009). "Fundamental challenges in electrowetting: from equilibrium shapes to contact angle saturation and drop dynamics." Soft Matter **5**(18): 3377-3384.
27. Mugele, F. and J.-C. Baret (2005). "Electrowetting: from basics to applications." Journal of Physics: Condensed Matter **17**(28): R705.
28. Mugele, F., A. Klingner, J. Buehrle, D. Steinhauser and S. Herminghaus (2005). "Electrowetting: a convenient way to switchable wettability patterns." Journal of Physics: Condensed Matter **17**(9): S559-S576.
29. Park, J.-Y., M.-Y. Ha, H.-J. Choi, S.-D. Hong and H.-S. Yoon (2011). "A study on the contact angles of a water droplet on smooth and rough solid surfaces." Journal of Mechanical Science and Technology **25**(2): 323-332.
30. Patankar, N. A. (2004). "Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces." Langmuir **20**(17): 7097-7102.
31. Promraksa, A. and L.-J. Chen (2012). "Modeling contact angle hysteresis of a liquid droplet sitting on a cosine wave-like pattern surface." Journal of Colloid and Interface Science **384**(1): 172-181.
32. Pujado, P. R., C. Huh and L. E. Scriven (1972). "On the attribution of an equation of capillarity to young and laplace." Journal of Colloid and Interface Science **38**(3): 662-663.
33. Rauscher, M. and S. Dietrich (2008). "Wetting Phenomena in Nanofluidics." Annual Review of Materials Research **38**(1): 143-172.
34. Rauscher, M. and S. Dietrich (2009). "Nano-droplets on structured substrates." Soft Matter **5**(16): 2997-3001.
35. Ruckenstein, E. and G. O. Berim (2010). "Microscopic description of a drop on a solid surface." Advances in Colloid and Interface Science **157**(1-2): 1-33.
36. Savoy, E. S. and F. A. Escobedo (2012). "Simulation Study of Free-Energy Barriers in the Wetting Transition of an Oily Fluid on a Rough Surface with Reentrant Geometry." Langmuir **28**(46): 16080-16090.
37. Sethian, J. A. (1999). Level Set Methods and Fast Marching Methods, Cambridge University Press.

38. Smale, S., M. W. Hirsch and R. L. Devaney (2003). Differential Equations, Dynamical Systems, and an Introduction to Chaos, Elsevier Science.
39. Starov, V. M. (2010). "Surface forces action in a vicinity of three phase contact line and other current problems in kinetics of wetting and spreading." Advances in Colloid and Interface Science **161**(1-2): 139-152.
40. Starov, V. M. and M. G. Velarde (2009). "Surface forces and wetting phenomena." Journal of Physics: Condensed Matter **21**(46): 464121.
41. Suh, Y. and G. Son (2010). "Numerical Simulation of Droplet Deposition and Self-Alignment on a Microstructured Surface." Numerical Heat Transfer, Part A: Applications **57**(6): 415-430.
42. Sun, T., G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang and D. Zhu (2004). "Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity." Angewandte Chemie International Edition **43**(3): 357-360.
43. Verplanck, N., Y. Coffinier, V. Thomy and R. Boukherroub (2007). "Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces." Nanoscale Research Letters **2**(12): 577-596.
44. Young, T. (1805). "An Essay on the Cohesion of Fluids." Philosophical Transactions of the Royal Society of London **95**: 65-87.
45. Zienkiewicz, O. C., R. L. Taylor and J. Z. Zhu (2005). The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals, Elsevier Science.
46. Χαμάκος Ν. (2011). "Υπολογιστική ανάλυση διαβροχής στερεών επιφανειών από σταγόνες." Διπλωματική εργασία. Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.