

用晶格玻尔兹曼方法研究微结构表面的疏水性能*

王文霞^{1)†} 施 娟²⁾ 邱 冰¹⁾ 李华兵¹⁾

1) (桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

2) (桂林电子科技大学信息与通信学院, 桂林 541004)

(2010 年 1 月 29 日收到; 2010 年 7 月 5 日收到修改稿)

将固体表面分别近似为具有简单的周期性矩形、三角形和半圆形微粗糙结构表面, 建立了两相流的晶格玻尔兹曼模型. 通过测量不同微粗糙结构表面上液滴的接触角, 探讨微结构形状和尺寸的改变对固体材料表面疏水性能的影响. 最后, 由流体在各种糙壁管中的速度滑移, 验证了结论的正确性.

关键词: 晶格玻尔兹曼方法, 接触角, 表面疏水性, 糙壁管

PACC: 0520

1. 引 言

影响固体材料表面润湿特性的因素主要有以下两个: 一是表面自由能, 与表面材料的化学组成有关; 二是表面微观结构. 因此, 超疏水表面(接触角大于 150°) 可以通过在疏水材料表面构建粗糙结构和在粗糙表面上修饰低表面能物质两种方法来制备^[1]. 表面具有超疏水性能的材料在工农业生产、人们的日常生活以及生物医学领域都有着极其广泛的应用. 例如, 它可以用于天线和门窗的防雪、建筑物和交通指示灯的自清洁、船体表面减小摩擦、纺织品防污、微流体器件的降摩减阻以及医疗器械的防污等多个方面. 由此可知, 通过数值模拟研究固体材料表面的疏水性能有着极其重要的意义. 实验表明: 对于光滑固体表面, 即使具有最低表面能, 与水的接触角也只有 119° ^[2], 因此超疏水表面制备技术的关键在于构建合适的表面粗糙结构. 晶格玻尔兹曼方法^[3] (lattice Boltzmann method) 是在格子气 (lattice gas) 模型的基础上发展起来的一种新的探索复杂系统的数值计算和模拟方法, 可用于模拟一个近乎真实的固-液边界条件^[4]. 用晶格玻尔兹曼方法可以在费用比较小的情

况下进行较大规模的数值模拟, 目前在湍流、两相流^[5]、反应扩散系统^[6]、颗粒流和悬浮体、血液流^[7,8]及中医滚法推拿的模拟^[9]等方面的研究都取得了丰硕的成果.

本文将用二维晶格玻尔兹曼方法的两相流模型模拟液滴在具有周期性矩形、三角形和半圆形三种不同纳米粗糙结构固体表面的稳定状态. 通过编写程序计算求得稳定状态下对应液滴接触角的余弦值, 探讨粗糙结构的形状和尺寸的改变对材料表面疏水性能的影响. 最后, 由流体在纳米糙壁管中的流动验证了用晶格玻尔兹曼方法模拟固体表面疏水性能的可靠性.

2. 两相流晶格玻尔兹曼方法

时空离散的单弛豫晶格玻尔兹曼方程可以写为

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \delta x, t + \delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{\tau} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)], \quad (1)$$

其中 $f_i(\mathbf{x}, t)$ 是在 \mathbf{x} 位置 t 时刻的粒子分布函数, $f_i^{(eq)}(\mathbf{x}, t)$ 是相应的局域平衡分布函数, τ 是弛豫时间. 对于本文采用的二维九速度 (D2Q9) 晶格玻尔兹曼模型, 微观速度 \mathbf{e}_i 可表示为

* 国家自然科学基金 (批准号: 10747004, 11065006) 资助的课题.

† E-mail: wangwenxia@163.com

$$\mathbf{e}_i = \begin{cases} (0,0) & (i=0), \\ (\cos(\pi(i-1)/2), \sin(\pi(i-1)/2)) & (i=1,2,3,4), \\ \sqrt{2}(\cos(2\pi(i-1)/4), \sin(2\pi(i-1)/4)) & (i=5,6,7,8). \end{cases}$$

对应的微观速度集如图 1 所示.

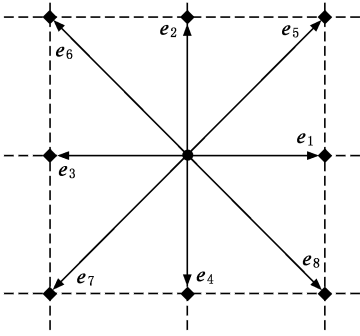


图 1 D2Q9 晶格玻尔兹曼模型的微观速度

晶格玻尔兹曼方法严格保持质量和动量守恒,

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_i f_i \\ &= \sum_i f_i^{(eq)}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \rho \mathbf{u} &= \sum_i f_i \mathbf{e}_i \\ &= \sum_i f_i^{(eq)} \mathbf{e}_i, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 ρ 是格子上的流体密度, \mathbf{u} 是流体的宏观速度. 利用 Chapman-Enskog 多尺度展开可以得到 D2Q9 模型的局域平衡分布函数的一种形式为^[10]

$$f_i^{(eq)} = \alpha_0 \rho \left[1 + 3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u}) + \frac{9}{2}(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{3}{2}u^2 \right], \quad (4)$$

其中 $\alpha_0 = 4/9, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 1/9, \alpha_5 = \alpha_6 = \alpha_7 = \alpha_8 = 1/36$.

为描述多相流系统,需引入 \mathbf{x}, \mathbf{x}' 格点间的相互作用势^[5,11]

$$\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = G_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \varphi(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}'). \quad (5)$$

这里 $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ 是 Green 函数. 对于 D2Q9 模型有如下定义: 当 $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = \sqrt{2}$ 时, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \mathcal{S}$; 当 $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| = 1$ 时, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 2\mathcal{S}$; 其他情况下, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = 0$, 其中 \mathbf{x}, \mathbf{x}' 是格点位置, \mathcal{S} 是流体格点的相互作用强度, 它的正负决定了格点间的相互作用力是吸引力还是排斥力. φ 是密度的函数, 本文中选取 φ 的形式为^[5]

$$\varphi = 1 - \exp(-\rho). \quad (6)$$

在 \mathbf{x} 处流体格点的作用力为

$$F_\sigma(\mathbf{x}) = -\varphi(\mathbf{x}) \sum_i G_i \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i. \quad (7)$$

当存在固体边界时可以推广为^[12]

$$F_w(\mathbf{x}) = -\varphi(\mathbf{x}) \sum_i W_i S(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i) \mathbf{e}_i. \quad (8)$$

当 $|\mathbf{e}_i| = \sqrt{2}$ 时, $W_i = \mathcal{S}$; 当 $|\mathbf{e}_i| = 1$ 时, $W_i = 2\mathcal{S}$; 其他情况下, $W_i = 0$. 这里 \mathcal{S} 是流体与固体格点间的相互作用强度. 当格点 $(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i)$ 为固体点时, $S(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i) = 1$; 否则 $S(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i) = 0$.

液体在固体表面的平衡态形状取决于固-液、液-气以及固-气界面能之间的平衡关系, 达到平衡时总界面能最小. 此时, 液相表面与固相表面的接触界面处形成相对的面间角, 将此角称为接触角. 利用接触角可以衡量固体表面的浸润性, 将 $\theta > 90^\circ$ 的表面称为疏水表面, 将 $\theta < 90^\circ$ 的表面称为亲水表面.

3. 数值模拟结果及讨论

实际的固体表面并不光滑, 研究发现, 固体表面单纯的纳米微结构也可以产生很高的接触角从而导致超疏水现象. 基于晶格玻尔兹曼方法的优点, 下面采用晶格玻尔兹曼方法研究粗糙结构的形状及尺寸的改变对固体表面疏水性能的影响. 粗糙表面如图 2 所示. 图 2(a) 是矩形糙面, 糙面中矩形高为 h , 宽为 a , 矩形间距为 b ; 图 2(b) 是等腰三角形糙面, 糙面中等腰三角形高为 h , 宽为 $2a$; 图 2(c) 是半圆形糙面, 糙面中半圆的半径为 a ^[13]. 计算区域的大小为 120×70 , 上下为反向弹回边界, 左右是周期性边界. 计算时设初始密度 $\rho_0 = 0.7$, 液-液格点间的相互作用强度 $\mathcal{S} = -0.245$, 固-液格点间的相互作用强度 $\mathcal{S} = -0.07$, 弛豫时间 $\tau = 0.9$ ^[14]. 液相密度 ρ_l 和气相密度 ρ_v 的密度比 $(\rho_l - \rho_v)/\rho_v = \frac{2.574 - 0.064}{0.064} \approx 39$ 和文献 [15] 中的值 (40) 很相

近, 所以我们在计算中采用文献 [15] 中的密度比. 将温度 $T = 813$ K、实际的气-液界面的表面张力系数 $\sigma_{lv}^{\text{phys}} = 0.022$ N/m 和格子的气-液界面的表面张力系数 $\sigma_{lv} = 0.299$ 代入量纲转换关系式^[15]

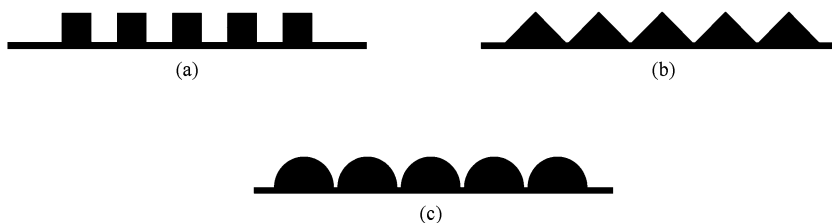


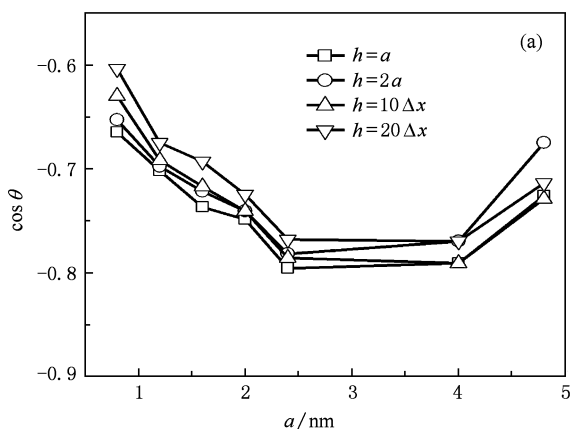
图2 糙面几何模型 (a) 矩形糙面, (b) 等腰三角形糙面, (c) 半圆形糙面

$$\sigma_{lv}^{\text{phys}} = \frac{k_B T}{(\Delta x)^2 \sigma_{lv}},$$

计算得到单位格子对应的实际长度 $\Delta x \approx 0.4 \text{ nm}$. 这里的 k_B 是玻尔兹曼常数. 开始时加一个汇聚力演化 1000 步, 待流体在底部汇聚成液滴以后撤掉汇聚力, 然后给固-液格点间的相互作用强度一个随指数衰减的扰动再演化 10000 步, 在糙面上就会生成一个稳定的液滴.

3.1. 不同尺度对表面疏水性能的影响

对具有矩形图样及三角形图样的糙面分别进行了高度 $h = a, h = 2a, h = 10\Delta x = 4.0 \text{ nm}$ 和 $h = 20\Delta x = 8.0 \text{ nm}$ 的四组模拟, 每组模拟中



a 都分别取 $2\Delta x, 3\Delta x, 4\Delta x, 5\Delta x, 6\Delta x, 10\Delta x$ 和 $12\Delta x$, 其中矩形微结构取其间距 b 与宽度 a 为相同尺寸, 测得液滴接触角余弦 $\cos\theta$ 随参数 a 的变化关系如图 3(a), (b) 所示. 由图 3 可知: 当微结构尺寸小于一定数值时, 糙面的疏水性会随微结构尺寸的增加而增大. 当矩形图样的宽度 a 和间距 b 都一定时, 表面疏水性随高度 h 的增大而缓慢减弱. 当三角形图样的高度较小时, 由于液体会充满微结构的间隙而稳定在固体表面, 此时固体表面的疏水性较弱. 当高度增大到一定值后, 液滴将跨过微结构间隙稳定在其上方, 微结构的间隙被低密度的气体相填充, 这大大增强了表面的疏水性.

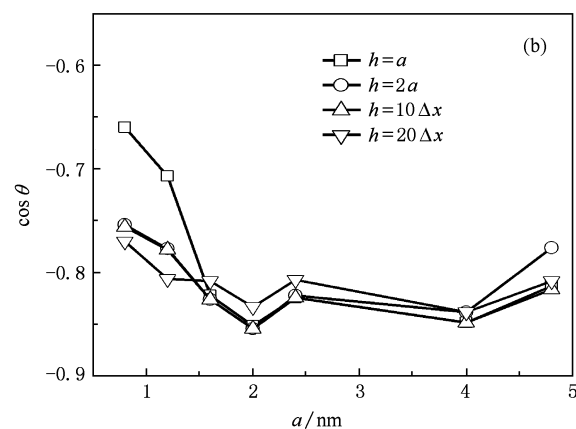


图3 糙面液滴接触角余弦 $\cos\theta$ 随结构参数 h 和 a 的变化 (a) 矩形糙面, (b) 等腰三角形糙面

3.2. 不同形状图样对表面疏水性能的影响

设半圆形图样的直径、三角形图样的宽度和矩形图样的宽度与间距和 $(a + b)$ 相同, 且三角形图样的宽高比取为 2, 矩形图样的高度、宽度和间距尺寸均相等, 其他参数相同, 计算得到三种微结构的糙面液滴接触角 θ 余弦值随参数 a 的变化如图 4 所示. 图 4 表明: 相同尺度下, 等腰三角形糙面的疏水性最强, 矩形糙面的疏水性次之, 疏水性最差的是

半圆形糙面^[16]. 因此, 制备具有“荷叶效应”的超疏水表面最好是具有纳米级的三角形微结构.

3.3. 不同尺度矩形图样对表面疏水性能的影响

矩形图样糙面模型保持高度 $h = 20\Delta x = 8.0 \text{ nm}$ 不变, $(a + b)$ 取 $4\Delta x, 6\Delta x, 8\Delta x, 10\Delta x, 12\Delta x, 15\Delta x, 20\Delta x, 24\Delta x$ 和 $30\Delta x$ 进行两组模拟. 第一组中 $a = 2\Delta x$ 不变, b 的值发生变化, 第二组中 $b = 2\Delta x$ 不变, a 的值发生变化, 得到糙面液滴接触角余弦 $\cos\theta$ 随

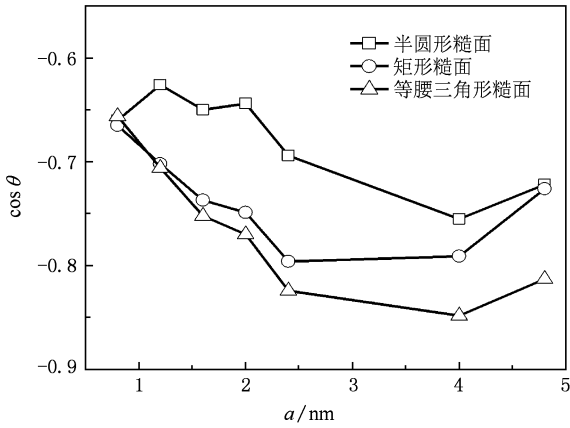
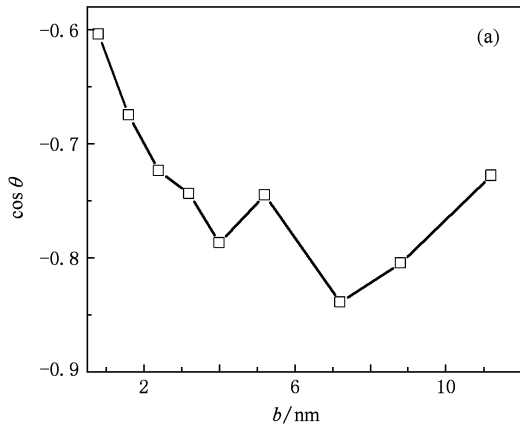


图4 糙面液滴接触角余弦 $\cos\theta$ 随结构参数 a 的变化

参数 b 和 a 的变化分别如图 5(a) 和 (b) 所



示. 当高度 h 不变, $(a + b)$ 分别取 $6\Delta x, 8\Delta x, 10\Delta x, 12\Delta x, 15\Delta x, 20\Delta x$ 和 $24\Delta x$ 时进行模拟, 保持 $a = 4\Delta x$ 不变, 改变间距 b 后得到液滴稳定时接触角余弦 $\cos\theta$ 随参数 b 的变化如图 5(c) 所示. 由图 5 可以看出: 当矩形的间距 b 一定时, 矩形宽度 a 的变化对表面疏水性的影响很弱. 当矩形宽度 a 一定时, 间距 b 的变化对表面疏水性影响较大, 只要间距足够窄, 液滴就可以跨过间隙, 此时表面的疏水性随间距 b 的增加而增大. 当间距较宽时, 由于空隙对液滴的阻碍作用, 液滴无法越过间隙, 液滴稳定在固体表面的最终状态将发生变化, 此时糙面的疏水性将随间距的增加而减小. 由图 5(a) 与 (c) 比较可知, 在 $(a + b)$ 值相同的情况下窄长的矩形微结构会大大提高固体表面的疏水性.

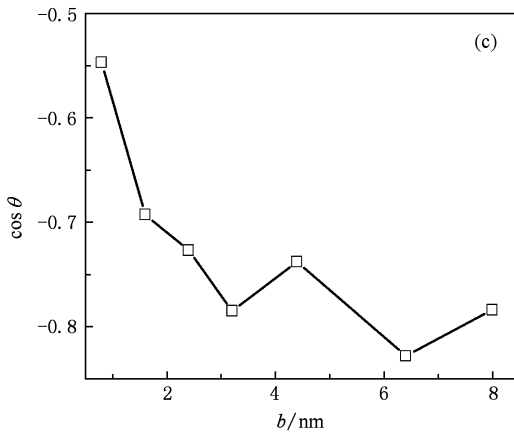
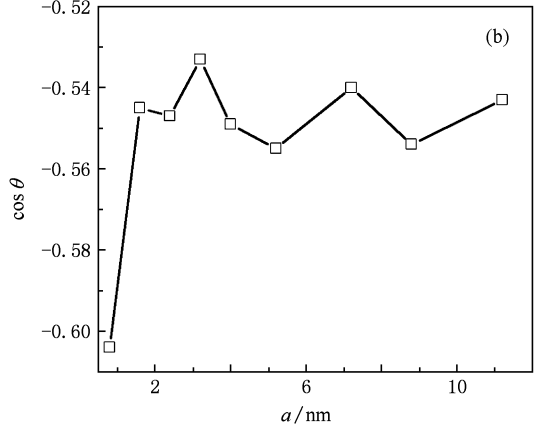


图5 矩形糙面液滴接触角余弦 $\cos\theta$ 随参数 a 和 b 的变化 (a) $a = 2\Delta x$, (b) $b = 2\Delta x$, (c) $a = 4\Delta x$

4. 纳米糙壁管中流体的流动

纳米尺度的糙壁管无论在生物学方面还是

工程技术方面都有着重要的意义. 为了研究不同形状的糙面对纳米糙壁管中流体流速的影响, 建立如图 6 所示的系统. 图 6 中糙壁管的上下壁面是分布有周期性矩形或等腰三角形微结构的糙

面,左右是周期性边界条件.除了初始密度增加到 $\rho_0 = 2.1$,高度(管径)增加到80格子单位,其他参数不变^[5].图6(a)所示为矩形宽 $a = 10\Delta x = 4.0 \text{ nm}$ 、间距 $b = 10\Delta x = 4.0 \text{ nm}$ 及高度 $h = 20\Delta x = 8.0 \text{ nm}$ 的糙壁管内流体的分布.图6(b)所示为等腰三角形下底宽 $2a = 20\Delta x = 8.0 \text{ nm}$ 、

高度 $h = 20\Delta x = 8.0 \text{ nm}$ 的糙壁管内流体的分布.图7是上述两种情况下对应的管内流体沿 x 方向的平均流速 u_x 随管内位置 y 的变化.从图7可以看出,相同尺度下,具有三角形微结构的糙壁管的疏水性能更好,流体在糙面边界处会产生更强的滑移.

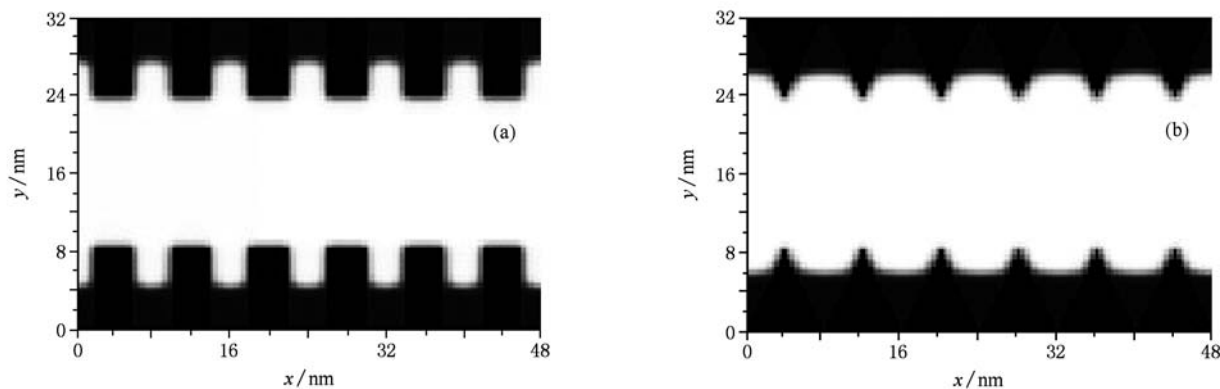


图6 流体在纳米糙壁管中的流动 (a)矩形糙面, (b)三角形糙面

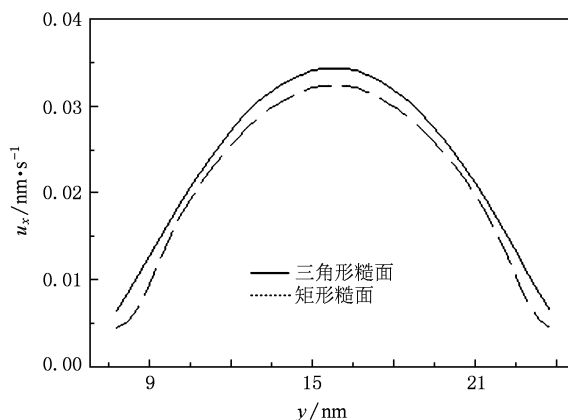


图7 纳米糙壁管中流体的平均流速

5. 结 论

本文建立了两相流晶格玻尔兹曼方法的伪势模型,通过求得液滴在具有不同形状微结构的固体表面达到稳定状态时的接触角,研究了糙面对固体表面疏水性能的影响.研究发现:表面微结构的存在可以增强固体表面的疏水性能,相同尺度下具有等腰三角形微结构的固体表面较矩形和半圆形微结构的固体表面具有更强的疏水性.这与用分子动力学方法模拟的结果基本一致.基于材料表面微结构的复杂性,需对其做更为深入的研究和探讨,进一步构建具有二级微观结构的固体表面,模拟具有“荷叶效应”的植物叶面微结构,为仿生超疏水表面的制备提供重要思路.

- [1] Jiang L, Feng L 2007 *Bionic Intelligent Nanoscale Interfacial Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) p142 (in Chinese) [江雷、冯琳 2007 仿生智能纳米界面材料(北京:化学工业出版社)第142页]
- [2] Zhou Q, Wang Y L 2008 *Guangdong Chem. Indu.* **35** 65 (in Chinese) [周勤、王友亮 2008 广东化工 **35** 65]
- [3] Li H B 2004 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Fudan University) (in Chinese) [李华兵 2004 博士学位论文(上海:复旦大学)]

学)]

- [4] Shi J, Li J, Qiu B, Li H B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5174 (in Chinese) [施娟、李剑、邱冰、李华兵 2009 物理学报 **58** 5174]
- [5] Shan X W, Chen H D 1993 *Phys. Rev. E* **47** 1815
- [6] Chen R H, Kong L J, He Y, Li H B, Liu M R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 631 (in Chinese) [陈若航、孔令江、何云、李华兵、刘慕仁 2000 物理学报 **49** 631]

- [7] Jin L, Shi J, Yi H H, Wang W X 2008 *J. Guilin Univ. Electron. Technol.* **28** 228 (in Chinese) [金 莉、施 娟、伊厚会、王文霞 2008 桂林电子科技大学学报 **28** 228]
- [8] Li H B, Jin L, Qiu B 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4042
- [9] Jin L, Wang W X, Li H B, Tan H L 2009 *J. Guangxi Norm. Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **27** 9 (in Chinese) [金 莉、王文霞、李华兵、谭惠丽 2009 广西师范大学学报(自然科学版) **27** 9]
- [10] Qian Y H, d'Humieres D, Lallemand P 1992 *Europhys. Lett.* **17** 479
- [11] Li S 2007 *M. S. Dissertation* (Dalian; Dalian University of Technology) (in Chinese) [李 爽 2007 硕士学位论文(大连: 大连理工大学)]
- [12] Martys N S, Chen H D 1996 *Phys. Rev. E* **53** 743
- [13] Marmur A 2003 *Langmuir* **19** 8343
- [14] Wang W X, Li H B 2009 *J. Guilin Univ. Electron. Technol.* **29** 418 (in Chinese) [王文霞、李华兵 2009 桂林电子科技大学学报 **29** 418]
- [15] Sbragaglia A, Benzi R, Biferale L, Succi S, Toschi F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 204503
- [16] Jia K 2006 *M. S. Dissertation* (Wuhan; Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [贾 可 2006 硕士学位论文(武汉: 华中科技大学)]

Lattice Boltzmann simulation of surface hydrophobicity with nano-structure^{*}

Wang Wen-Xia^{1)†} Shi Juan²⁾ Qiu Bing¹⁾ Li Hua-Bing¹⁾

1) (School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

2) (School of Information and Communication, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(Received 29 January 2010; revised manuscript received 5 July 2010)

Abstract

To study the surface hydrophobicity of solid materials with the lattice Boltzmann method, a rough surface is approximately treated as simple periodic rectangular, saw-tooth and semicircular protrusion structures separately. A two-phase lattice Boltzmann model is used to simulate the change of surface hydrophobicity by calculating the contact angle of a droplet on the rough surface. Finally, the fluid flow in a nano-channel with rough walls is studied.

Keywords: lattice Boltzmann method, contact angle, surface hydrophobicity, rough-wall channel

PACC: 0520

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10747004, 11065006).

[†] E-mail: wangwenxia@163.com