



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΜΕ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ

**ΤΡΟΠΟΙ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΩΝ
ΠΑΝΩ ΣΕ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΜΕΝΕΣ ΥΓΡΟΦΟΒΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ
ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΛΗΡΩΣ ΔΙΑΒΡΕΓΜΕΝΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ WENZEL
ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ «ΦΑΚΙΡΗ» CASSIE-BAXTER**

ΤΖΙΤΖΙΑΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Π.ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης και Επιστήμης Υλικών του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων μου, Επίκουρο καθηγητή κ. Παπαδόπουλο Περικλή, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την καθοδήγηση του, την απλόχερη βοήθειά του, τις γνώσεις που μου μετέδωσε και τα νέα πράγματα που μου δίδαξε.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ δικαιούται ο Χάρης Τσεκερίδης, που με τη βοήθειά και τη συνεργασία του πραγματοποιήθηκαν όλα τα χημικά πειράματα που είχαν σχέση με την επεξεργασία των επιφανειών λιθογραφίας, καθώς και στην πραγματοποίηση των διατάξεων του μικροσκοπίου συμβολής και συνεκτικού μικροσκοπίου. Όσο αφορά το θεωρητικό κομμάτι τον ευχαριστώ για την ανταλλαγή απόψεων και ιδεών.

Εδώ θα ήθελα να ευχαριστήσω γενικά, όλους τους φίλους μου για τις στιγμές χαλάρωσης που μου χάρισαν, τη ψυχολογική στήριξη και τις άπειρες φιλοσοφικές, επιστημονικές και αστείες συζητήσεις κατά τη διάρκεια όλης αυτής της χρονικής περιόδου.

Τέλος, οι πιο ειλικρινείς ευχαριστίες τις οφείλω στο Θεό, που μου έδωσε την δυνατότητα να φοιτήσω, καθώς και στους γονείς μου και στα δύο αδέρφια μου, για την στήριξη, την εμπιστοσύνη, την ενθάρρυνση, τις συμβουλές, την καθοδήγηση και την πραγματική αγάπη που μου δίνουν τόσα χρόνια.

Σας ευχαριστώ όλους

Τζίτζιλής Δημήτριος

Ιωάννινα 2021

Περίληψη

Ο κλάδος της επιστήμης της διαβροχής επιφανειών εμφανίζει μια ιδιαίτερη άνθηση την τελευταία εικοσαετία. Η καλύτερη θεωρητική κατανόηση της διαβροχής επιφανειών σε διάφορους οργανισμούς με κύριο το φύλλο λωτού, έδωσε το έναυσμα για την κατασκευή υπερυγρόφοβων επιφανειών, οι οποίες εμφανίζουν εντυπωσιακές ιδιότητες (μικρές δυνάμεις προσκόλλησης, γωνίες υστέρησης και κύλισης σταγόνων) για εφαρμογές στην ιατρική, ηλεκτρονική, ναυσιπλοΐα, βιομηχανία και κυρίως στην καθημερινότητα μας.

Οι ολισθηρές επιφάνειες (lubricant-infused surfaces, LIS), συνδυασμός επιφάνειας νανοδομών με κάποιου είδους υγρό ως λιπαντικό, διορθώνει πολλά ελαττώματα των υπερυγρόφοβων επιφανειών (χαμηλή κρίσιμη πίεση διεύδυσης, συμπίκνωση σταγόνων και πάγου στο εσωτερικό των δομών) καθιστώντας τις κατάλληλες κυρίως για εφαρμογές ως αντιπαγωτικές, αντιθαμβωτικές και αντιδιαβρωτικές επιφάνειες. Σταγόνες πάνω σε LIS εμφανίζουν ενισχυμένες ιδιότητες, όπως μικρές γωνίες κύλισης και ασθενείς δυνάμεις προσκόλλησης, με άλλα λόγια μεγάλη ευκινησία, μεγάλες κρίσιμες πιέσεις εισόδου, δεν επιτρέπουν την συμπίκνωση σταγόνων στο εσωτερικό των δομών των επιφανειών και είναι αυτοθεραπευόμενες. Η ευκινησία των σταγόνων οφείλεται στο ότι βρίσκονται είτε σε κατάσταση Cassie (θύλακες "λιπαντικού" κάτω από τη σταγόνα) είτε σε κατάσταση αιώρησης (καμία επαφή μεταξύ σταγόνας και στερεής επιφάνειας). Αντιθέτως όταν η σταγόνα βρίσκεται σε κατάσταση Wenzel (πλήρης επαφή με την στερεή επιφάνεια) εμφανίζει ισχυρές δυνάμεις προσκόλλησης και δεν κινείται εύκολα. Επομένως, σύμφωνα και με τα παραπάνω, η επιθυμητή κατάσταση είναι η Cassie έναντι της Wenzel, και για αυτό πολλές μελέτες έχουν γίνει για ρυθμιζόμενη μετάβαση μεταξύ των δύο αυτών καταστάσεων διαβροχής. Η ανεπιθύμητη μετάβαση από Wenzel σε Cassie, παρόλα αυτά, συμβαίνει εύκολα, καθώς η κατάσταση Wenzel είναι συνήθως η θερμοδυναμικά ευσταθής κατάσταση.

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την διερεύνηση της δυνατότητας μετάβασης μεταξύ καταστάσεων Wenzel και Cassie, μέσω ενός νέου τρόπου ενεργοποίησης, ο οποίος είναι η έγχυση λιπαντικού σε μικροδομημένες υγρόφοβες επιφάνειες. Άλλοι τρόποι οι οποίοι έχουν δοκιμαστεί είναι: ηλεκτροδιαβροχή, μαγνητικά πεδία, βαθμίδες θερμοκρασίας και επιφάνειες μεταβαλλόμενης μορφολογίας. Μελέτες σε επιφάνειες με λιπαντικό έχουν διεξαχθεί σε μεγάλη έκταση, παρόλα αυτά, από όσο γνωρίζουμε, δεν είχε μελετηθεί-παρατηρηθεί μέχρι τώρα αυτός ο τρόπος μετάβασης. Το "κλειδί" για την μετάβαση από Wenzel σε Cassie είναι η αλλαγή της μικροσκοπικής γωνίας συνεπαφής των σταγόνων, η οποία οφείλεται στην μεταβολή του περιβάλλοντος της σταγόνας, από αέρα σε κάποιο άλλο υγρό το οποίο δρα ως "λιπαντικό". Επιπλέον, μελετήθηκε ο ρόλος της μορφολογίας των μικροδομημένων επιφανειών, της τραχύτητας και της επιφανειακής τάσης των υγρών λιπαντικού-σταγόνας στην πραγματοποίηση ή όχι της προαναφερθείσας μετάβασης.

Οι εικόνες συμβολής ανακλώμενης δέσμης, οι οποίες πάρθηκαν από συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης δέσμης λέιζερ (LSCM) (ιδιοκατασκευή), έδειξαν ότι η μετάβαση σταγόνων από την κατάσταση Wenzel προς την κατάσταση Cassie μέσω έγχυσης λιπαντικού, είναι εφικτή και ευνοείται σε επιφάνειες με μεγάλα ύψη προεξοχών και μικρών αποστάσεων μεταξύ τους. Τέλος, παρατηρήθηκε καλύτερη συμπεριφορά σταγόνων ως προς τη μετάβαση, σε επιφάνειες τριγωνικής διατομής σε σχέση με κυκλική ή τετραγωνική διατομή με παρόμοιο ύψος και λόγο επιφάνειας.

Abstract

The field of surface wetting science has seen a particular bloom in the last twenty years. The best theoretical understanding of the translucent surfaces in various organisms, with the lotus leaf as its protagonist, has given a rise to the construction of superhydrophobic, or liquid-repellent, surfaces, which exhibit impressive properties (small adhesion forces, small hysteresis and small roll-off angles) for application in medicine, marine, industry and especially in our daily lives.

Slippery surfaces, a combination of nanostructured surface with some kind of liquid as a lubricant, corrects many defects of superhydrophobic surfaces (low critical penetration pressure, condensation of drops and ice inside the structures) making them suitable particularly for applications as anti-corrosion, anti-fogging and anti-icing surfaces. Drops on lubricant-infused surfaces – (LIS) show enhanced properties, such as small roll-off angles and weak adhesion forces, in other words great mobility, do not allow droplets to condense inside the surface structures and they are self-healing. The great mobility is because the drops are either in the Cassie state ("lubricant" cushions below the drop) or in the Floating state (no contact between the drop and the solid surface). In contrast, when the drop is in the Wenzel state (full contact with the solid surface) it exhibits strong adhesion forces and does not move easily. Therefore, according to the above, the desired state is the Cassie, and for this reason many studies have been done for an adjusted transition between these two wetting states. The unwanted transition from Cassie to Wenzel occurs easily, as the Wenzel state is usually the thermodynamically stable state.

The present work aims to investigate the possibility of switching between Wenzel and Cassie states, through a new method, which is the injection of lubricant into microstructured hydrophobic surfaces. Other works have been done using electrowetting, magnetic fields, temperature gradients and gradient surface roughness. Studies on lubricated surfaces have been carried out extensively, however, as far as we know, this mode of transition has not been studied-observed so far. The "key" to the transition from Wenzel to Cassie is the change of the microscopic contact angle of the drops, which is due to the change in the environment of the drop, from air to another liquid which acts as a "lubricant". In addition, the role of the morphology of microstructured surfaces, the roughness and the surface tension of the lubricant-drop liquids in the realization or not of the aforementioned transition was studied.

Images taken from a homemade Laser Scanning Confocal Microscope in reflection mode (LSCM) showed that the transition of droplets from the Wenzel state to the Cassie state by lubricant injection is feasible and is favored on surfaces with large heights and short interpillar distances. Finally, surfaces with triangle-based pillars show better results than surfaces with square-based pillars or cylinders, with similar height and area fraction.

Περιεχόμενα

1. Θεωρία διαβροχής

1.1 Η διαβροχή στη φύση.....	1
1.2 Επιφανειακή τάση.....	2
1.3 Πίεση Laplace.....	3
1.4 Παράμετρος διαβροχής.....	4
1.5 Επιφανειακή Τραχύτητα.....	4
1.6 Γωνία συνεπαφής.....	5
1.7 Μοντέλα διαβροχής.....	6
1.7.I Νόμος Young-Dupré.....	6
1.7.II Μοντέλο Wenzel.....	6
1.7.III Μοντέλο Cassie-Baxter.....	7
1.7.IV Μικτή κατάσταση Wenzel - Cassie-Baxter.....	8
1.8 Υστέρηση της γωνίας συνεπαφής.....	9
1.9 Αναστροφή καταστάσεων Wenzel-Cassie.....	10
1.10 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες.....	12
1.11 Συστήματα τραχιών επιφανειών-λιπαντικού.....	12
1.12 Λιθογραφία.....	15
1.13 Σκοπός.....	17

2. Πειραματικές Διατάξεις-Υλικά-Δείγματα

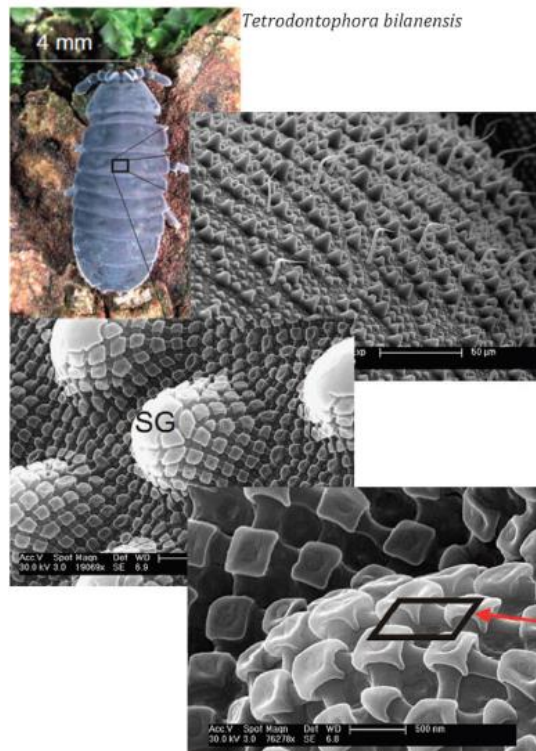
2.1 Συνεστική μικροσκοπία.....	18
2.1.1 Θεωρία οπτικής-μικροσκοπίων.....	19
2.1.1.1 Οπτικά σφάλματα.....	19
2.1.1.2 Παχείς φακοί.....	21
2.1.1.3 Ανοίγματα (οπές).....	22
2.1.1.4 Διακριτική Ικανότητα.....	23

2.1.1.5	Εικόνα συμβολής.....	25
2.1.2	Συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης λέιζερ (LSCM).....	27
2.1.2.1	Συστατικά του μικροσκοπίου.....	27
2.1.2.2	Λήψη δεδομένων και απεικόνιση.....	28
2.1.2.3	Ευθυγράμμιση διάταξης μικροσκοπίου.....	29
2.2	Γωνιόμετρο-Τασιόμετρο.....	32
2.3	Krytox.....	33
2.4	SU-8.....	33
2.5	Επιφάνειες.....	35
<u>3. Πειράματα-Ανάλυση</u>		
3.1	Πειραματικά δεδομένα.....	36
3.1.1	Ενεργοποίηση μετάβασης από Wenzel σε Cassie.....	36
3.1.2	Παρατηρήσεις μετάβασης από Wenzel σε Cassie.....	37
3.1.3	Μετρήσεις επιφανειακών τάσεων και γωνιών	42
3.2	Ανάλυση.....	43
3.2.1	Υπολογισμός Πίεσης Laplace.....	43
3.2.2	Επιφάνεια σταγόνας πάνω από το "μαξιλάρι".....	44
3.2.3	Συνθήκες μετάβασης Wenzel-Cassie.....	45
3.2.4	Όριο Depinning.....	46
3.2.5	Όριο Sagging.....	48
3.2.5.1	Υπερβολικό συνημίτονο.....	49
3.2.5.2	Πολώνυμο 4 ^ο βαθμού.....	50
3.2.5.3	Έλλειψη.....	51
3.2.6	Υπολογισμός σημαντικών γεωμετρικών ποσοτήτων των επιφανειών SU-8.....	53
3.3	Αποτελέσματα.....	57
<u>4. Συμπεράσματα</u>62		
<u>Βιβλιογραφία</u>63		

1. Θεωρία διαβροχής

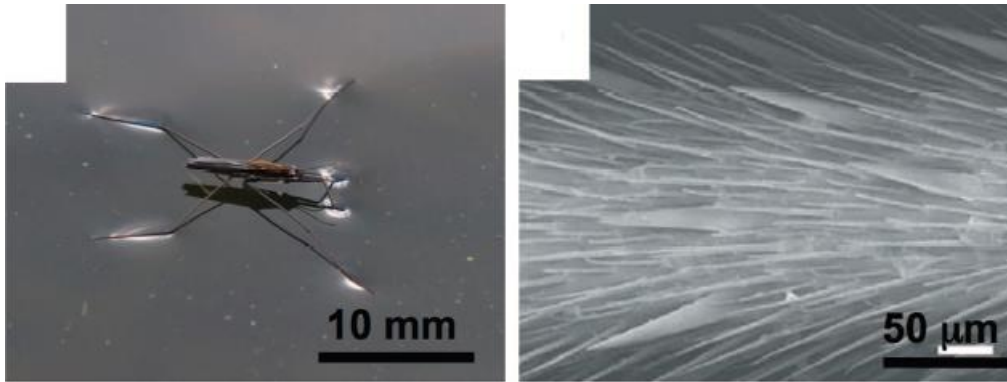
1.1 Η διαβροχή στη φύση

Η διαβροχή μιας επιφάνειας από ένα υγρό είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται καθημερινά γύρω μας. Η φυσική και μαθηματική εξήγηση της διαβροχής επιφανειών είναι πολύ σημαντική για την λύση προβλημάτων που σχετίζονται με αυτήν^{1,2}, όπως είναι το θάμπωμα στα τζάμια-γυαλιά λόγω συμπύκνωσης υδρατμών, η διάβρωση επιφανειών, οι ολισθηροί δρόμοι κ.ά.



Εικόνα 1: Φωτογραφία και εικόνες SEM της επιφάνειας ενός κολλέμβολου, η οποία είναι ελαιοφοβική.³

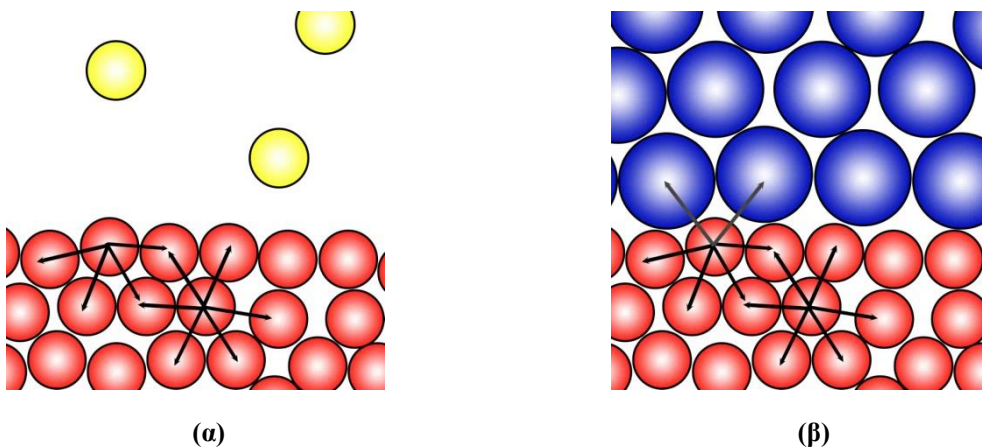
Η λύση στα προβλήματα του ανθρώπου συχνά κρύβεται στην ίδια τη φύση. Το ίδιο συμβαίνει και στα προβλήματα διαβροχής. Τα φύλλα λωτού¹⁻⁵ έχουν τέτοια μικροσκοπική δομή (περιοδικές προεξοχές) που δεν επιτρέπει σε σταγόνες νερού να διεισδύσουν σε αυτά. Ο νεροπατητής^{6,7} (εικόνα 2) μπορεί και περπατάει πάνω σε λίμνες λόγω της επιφάνειας των ποδιών του (τριχοειδικό φαινόμενο). Τα φτερά πολλών εντόμων⁸, όπως το τζιτζίκι⁹, έχουν τέτοια δομή που τους επιτρέπουν να διώχνουν το νερό που έχει συγκεντρωθεί σε αυτά, σε αντίθετη περίπτωση η δυνατότητα πτήσης θα ήταν αδύνατη. Αυτό συμβαίνει, γιατί τα φτερά τους μεταβαίνουν από την υδροφιλικότητα στην υπερυδροφοβικότητα, από άκρο σε άκρο. Τα λέπια έχουν τέτοια δομή που επιτρέπει στα ψάρια να κινούνται με λιγότερες τριβές στο νερό, και απωθούν έλαια με αποτέλεσμα να επιβιώνουν σε μολυσμένα νερά¹⁰. Το φυτό νηπενθές^{7, 11} έχει πορώδη δομή στο χείλος του, που όταν βρέχεται γίνεται υπερβολικά ολισθηρή, με αποτέλεσμα έντομα να εγκλωβίζονται στο εσωτερικό του χωρίς δυνατότητα διαφυγής. Τέλος, παράδειγμα ελαιοφοβικής επιφάνειας αποτελούν τα κολλέμβολα³ (εικόνα 1). Η επιφάνεια της μαργαριταρόριζας αποτελεί παράδειγμα υπερελαιοφοβικής επιφάνειας¹².



Εικόνα 2: Φωτογραφία (αριστερά) νεροπατητή και εικόνα SEM των ποδιών (δεξιά).⁶

1.2 Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση οφείλει την ύπαρξη της στην διαφορά ενέργειας προσκόλλησης μεταξύ ενός μορίου υγρού που βρίσκεται στο εσωτερικό αυτού και ενός που βρίσκεται στην επιφάνεια του υγρού. Στην περίπτωση που μιλάμε για ένα υγρό το οποίο δεν περιβάλλεται από κάτι (κενός χώρος), η διαφορά αυτή πηγάζει από τη διαφορά στο πλήθος των γειτόνων. Το μόριο στην επιφάνεια θα έχει τους μισούς γείτονες και επομένως θα έχει και τη μισή ενέργεια προσκόλλησης. Όταν το περιβάλλον δεν είναι κενό, αλλά καλύπτεται π.χ. από ένα μη αναμείξιμο υγρό ή από τον ατμό του υγρού (διαφορετικές φάσεις), τότε κάνουμε λόγο για διεπιφανειακή τάση (σχήμα 1).



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής της διεπιφάνειας των υγρού (κόκκινες σφαίρες: μόρια υγρού) **α)** με τον ατμό του (κίτρινες σφαίρες) και **β)** με ένα άλλο μη αναμείξιμο υγρό (μπλε σφαίρες). Τα βέλη δείχνουν τους γείτονες ενός μορίου στο εσωτερικού του υγρού και ενός πάνω στην διεπιφάνεια (μαύρα βέλη: γείτονες που ανήκουν στο ίδιο υγρό, γκρι βέλη: γείτονες που ανήκουν σε διαφορετικό υγρό).

Αν θέλουμε να αυξήσουμε την επιφάνεια ενός υγρού, τότε θα χρειαστεί να παράξουμε έργο, αφού θα πρέπει να δώσουμε ενέργεια σε ένα μόριο του εσωτερικού για να "μεταναστεύσει" στην επιφάνεια. Δηλαδή εάν A είναι το εμβαδόν της επιφάνεια του υγρού, γ η επιφανειακή τάση και W το έργο έχουμε:

$$dW = \gamma dA \quad (1.1)$$

ή χρησιμοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz (F):

$$\gamma = \left[\frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T, V, n} \quad (1.2)$$

Όπου T η θερμοκρασία, V_0 όγκος και n η γραμμομοριακή μάζα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε τον εξής ορισμό :

1^ο Ορισμός

Η επιφανειακή τάση είναι η ενέργεια που αντιστοιχεί σε αύξηση της επιφάνειας κατά μία μονάδα.

Με βάση τον 1^ο ορισμό, η επιφανειακή τάση έχει μονάδες J/m^2 .

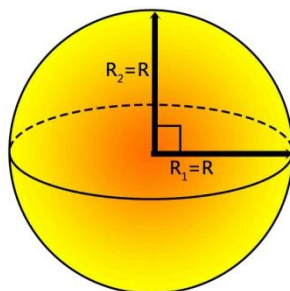
Υπάρχει, όμως, ακόμα ένας ορισμός για την επιφανειακή τάση.

2^ο Ορισμός

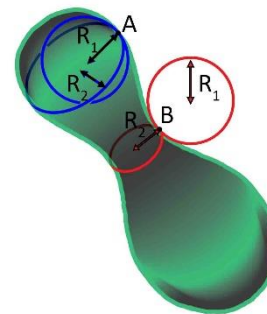
Η επιφανειακή τάση είναι η δύναμη ανά μονάδα μήκους που έχει προσανατολισμό προς το εσωτερικού του υγρού και οφείλεται στην ενδογενής ιδιότητα του υγρού να αντιστέκεται σε αύξηση της επιφάνειας αυτού.

Η επιφανειακή τάση εμφανίζει, επομένως, δυϊκότητα και έχει μονάδες μετρήσεις J/m^2 και N/m . Τέλος, πολλές φορές χρησιμοποιείται ο όρος τριχοειδική δύναμη για την επιφανειακή τάση¹³⁻¹⁵.

1.3 Πίεση Laplace



(α)



(β)

Σχήμα 2: Οι ακτίνες καμπυλότητας R_1, R_2 **α)** για μια σφαιρική επιφάνεια (είναι ίσες σε όλα τα σημεία της σφαίρας) και **β)** για μια επιφάνεια σχήματος κορίνας. Μπλε καμπύλες: κύκλοι εφαπτόμενοι στο σημείο A και σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους με θετικές ακτίνες καμπυλότητας. Κόκκινες καμπύλες: κύκλοι εφαπτόμενοι στο σημείο B και σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους με $R_1 < 0, R_2 > 0$.

Σε κάθε σημείο μιας επιφάνειας μπορεί να γίνει προσαρμογή εφαπτόμενων κύκλων. Ανάλογα με το επίπεδο στο οποίο βρίσκονται, η ακτίνα τους μεταβάλλεται. Υπάρχουν δύο ακραίες τιμές της ακτίνας, οι κανονικές ακτίνες καμπυλότητας R_1, R_2 , οι οποίες ορίζουν κύκλους σε κάθετα επίπεδα μεταξύ τους και τέμνονται στο ίδιο σημείο της επιφάνειας. Αν ο κύκλος είναι προς το εσωτερικό της επιφάνειας τότε $R > 0$, αλλιώς $R < 0$.

Στην περίπτωση μιας σφαιρικής επιφάνειας (σχήμα 2(α)) έχουμε ακτίνες καμπυλότητας ίσες μεταξύ τους, αλλά και ίσες με την ακτίνα της σφαίρας. Στο σχήμα 2(β) βλέπουμε μία επιφάνεια σε σχήμα κορίνας. Στο συγκεκριμένη επιφάνεια υπάρχουν σημεία B για τα οποία η μία ακτίνα είναι θετική και η άλλη αρνητική. Αντίθετα τα σημεία A έχουν και τις δύο ακτίνες καμπυλότητας θετικές. Τα σημεία ενός κυλίνδρου (εκτός των σημείων βάσης) έχουν μια θετική και μια άπειρη κανονική ακτίνα.

Οι αντίστροφες τιμές R_1^{-1}, R_2^{-1} είναι οι αντίστοιχες καμπυλότητες H_1, H_2 . Η μέση καμπυλότητα είναι:

$$H = \frac{H_1 + H_2}{2} \quad (1.3)$$

Το 1805 ο Laplace εξήγαγε μία σχέση μεταξύ της διαφοράς πίεσης μεταξύ του εσωτερικού ενός υγρού (σταγόνας) P_σ και της πίεσης στο περιβάλλον αυτού P_π , και της διεπιφανειακής τάσης $\gamma_{\sigma\pi}$. Η ομώνυμη εξίσωση είναι η εξής:

$$\Delta P = P_\sigma - P_\pi = \gamma_{\sigma\pi} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.4)$$

Επομένως, η πίεση Laplace για οποιαδήποτε επιφάνεια, κάνοντας χρήση της μέσης καμπυλότητας, δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta P = 2\gamma_{\sigma\pi}H \quad (1.5)$$

Σημειώνεται ότι, σταγόνες μικρότερης ακτίνας εμφανίζουν μεγαλύτερη εσωτερική πίεση. Αυτό είναι προφανές στην εξίσωση Laplace. Αυτός είναι και ο λόγος που μικρές σταγόνες συγχωνεύονται για την δημιουργία μεγαλύτερων σταγόνων (ωρίμανση Ostwald). Για κατανόηση αυτού παραθέτουμε και την εξίσωση Kelvin, η οποία δείχνει την εξάρτηση της πίεσης ατμού ενός υγρού από την καμπυλότητα του, σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.

$$RT = \ln \frac{P_o^K}{P_o} = \gamma V_m \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.6)$$

Όπου ο V_m μοριακός όγκος του υγρού, γ η επιφανειακή τάση του υγρού, P_o η πίεση ατμού στην περίπτωση επίπεδης επιφάνειας υγρού και P_o^K πίεση ατμού στην περίπτωση επιφάνειας υγρού με κανονικές ακτίνες καμπυλότητας R_1, R_2 ¹⁴.

Οι μικρότερες σταγόνες εμφανίζουν μεγαλύτερη καμπυλότητα και επομένως μεγαλύτερη πίεση ατμού σύμφωνα με την εξίσωση Kelvin. Άρα, οι μικρότερες σταγόνες είναι πιο ασταθής, καθώς εξατμίζονται γρηγορότερα.

1.4 Παράμετρος διαβροχής

Για να μπορέσουμε να δούμε αν μία επιφάνεια διαβρέχεται πλήρως, εισήχθη η έννοια της παραμέτρου διαβροχής (spreading coefficient) και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$S = E_\xi - E_\nu \quad (1.7)$$

Δηλαδή η παράμετρος διαβροχής είναι η διαφορά επιφανειακής ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας μεταξύ της ξηρής επιφάνειας και της υγρής επιφάνειας.

Ισοδύναμα μπορεί να γραφτεί μέσω των επιφανειακών τάσεων επιφάνειας-υγρού $\gamma_{\sigma\nu}$ περιβάλλοντος-υγρού $\gamma_{\nu\pi}$ και επιφάνειας-περιβάλλοντος $\gamma_{\sigma\pi}$ ως εξής:

$$S = \gamma_{\sigma\pi} - \gamma_{\nu\pi} - \gamma_{\sigma\nu} \quad (1.8)$$

Όταν είναι θετική ($S > 0$) έχουμε πλήρη διαβροχή, ενώ όταν έχουμε αρνητική τιμή ($S < 0$) βρισκόμαστε στην περίπτωση της μερικής διαβροχής^{13,15}.

1.5 Επιφανειακή τραχύτητα

Όταν μια επιφάνεια παρουσιάζει μικρές (σε σχέση με το φαινόμενο το οποίο παρατηρείται π.χ οι διαστάσεις της σταγόνας σε πειράματα διαβροχής) αποκλίσεις (προεξοχές ή εσοχές) κάθετα στην ιδανική επιφάνεια (με άλλα λόγια γύρω από μια μέση τιμή) χαρακτηρίζεται ως λεία επιφάνεια. Αντιθέτως, όταν είναι σημαντικές οι αποκλίσεις αποτελεί μια τραχιά επιφάνεια. Η ποσότητα που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό του βαθμού απόκλισης από την ιδανική επιφάνειας ονομάζεται τραχύτητα και συμβολίζεται με r . Η τραχύτητα ορίζεται ως εξής¹⁶:

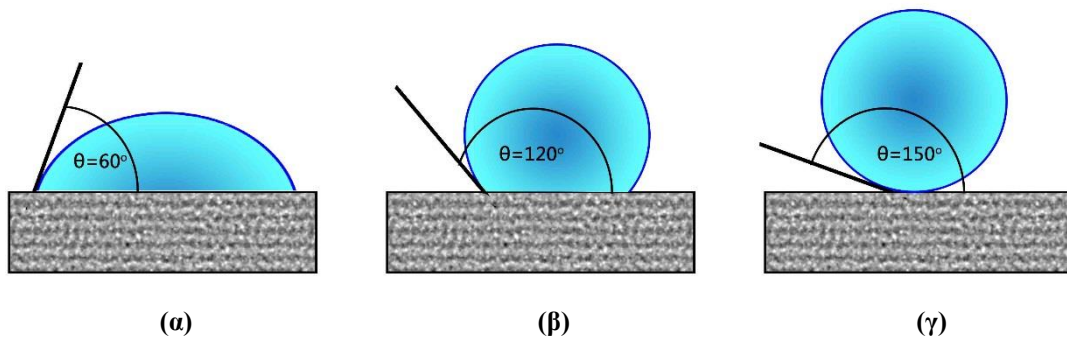
$$r = \frac{A_r}{A_p} \quad (1.9)$$

Όπου A_r το εμβαδόν της πραγματικής επιφάνειας και A_p το εμβαδόν της αντίστοιχης ιδανικής επιφάνειας. Εξ ορισμού, για μια λεία επιφάνεια ισχύει $r \approx 1$, ενώ για μια τραχιά επιφάνεια ισχύει $r > 1$ ^{13,17,18}.

1.6 Γωνία συνεπαφής

Στην περίπτωση πλήρους διαβροχής, η σταγόνα θα απλώσει πάνω στην επιφάνεια ως ότου δημιουργήσει ένα μονατομικό στρώμα. Στην περίπτωση, όμως, της μερικής διαβροχής η σταγόνα θα απλώσει ως ένα σημείο και δεν θα σχηματιστεί στρώμα, αλλά θα αποκτήσει μια μορφολογία που εξαρτάται από τις διεπιφανειακές τάσεις σταγόνας-περιβάλλοντος $\gamma_{σπ}$, σταγόνας-στερεής επιφάνειας $\gamma_{σε}$ και επιφάνειας-περιβάλλοντος $\gamma_{επ}$ (αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων), από την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων (π.χ βαρύτητα) και από τη μορφολογία της επιφάνειας (τραχύτητα)^{17,18}.

Η τιμή της γωνίας συνεπαφής, δηλαδή η γωνία μεταξύ της εφαπτομένης της διεπιφάνειας περιβάλλοντος-σταγόνας και της επιφάνειας του στερεού πάνω στο τριπλό σημείο (σχήμα 3), είναι αποτέλεσμα ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.



Σχήμα 3: Γωνία συνεπαφής υγρού σε α) υγρόφιλη επιφάνεια ($\theta < 90^\circ$), β) υγρόφοβη ($90^\circ < \theta < 150^\circ$) και γ) υπερυγρόφοβη ($\theta > 150^\circ$).

Με βάση τη γωνία επαφής οι επιφάνειες χαρακτηρίζονται ως εξής^{1,19,20}:

- 1) Υδρόφιλες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα νερού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μικρότερη των 90° .
- 2) Υδρόφοβες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα νερού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μεγαλύτερη των 90° .
- 3) Υπερυδρόφοβες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα νερού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μεγαλύτερη των 150° , γωνία κύλισης μικρότερη των 10° και γωνία υστέρησης μικρότερη των 5° .
- 4) Ελαιόφιλες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα μη πολικού υγρού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μικρότερη των 90° .
- 5) Ελαιόφοβες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα μη πολικού υγρού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μεγαλύτερη των 90° .
- 6) Υπερελαιόφοβες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα μη πολικού υγρού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μεγαλύτερη των 150° , γωνία κύλισης μικρότερη των 10° και γωνία υστέρησης μικρότερη των 5° .
- 7) Υγρόφιλη επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα οπουδήποτε υγρού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μικρότερη των 90° .
- 8) Υγρόφοβες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα οπουδήποτε υγρού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μεγαλύτερη των 90° .

- 9) Υπερυγρόφοβες επιφάνειες ονομάζονται οι επιφάνειες στις οποίες μία σταγόνα οπουδήποτε υγρού εμφανίζει γωνία συνεπαφής μεγαλύτερη των 150° , γωνία κύλισης μικρότερη των 10° και γωνία υστέρησης μικρότερη των 5° .

1.7 Μοντέλα διαβροχής

Τους τελευταίους δύο αιώνες περίπου, προτάθηκαν πολλά μοντέλα διαβροχής με σκοπό την εξήγηση της τιμής της γωνίας συνεπαφής που σχηματίζεται από σταγόνες διαφόρων υγρών σε ποικίλες επιφάνειες. Παρακάτω, αναφέρονται τα τρία βασικά μοντέλα διαβροχής. Σημειώνεται, όμως, ότι η βαρύτητα δεν λαμβάνεται υπόψη σε κανένα από αυτά.

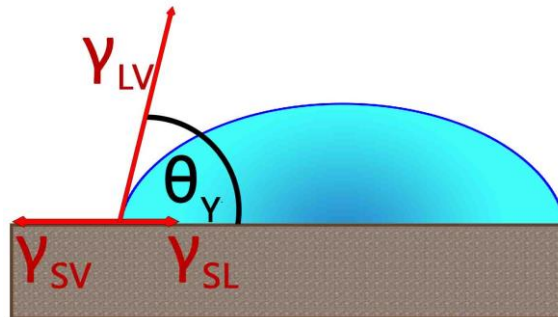
1.7.I Νόμος Young-Dupré

Ο Thomas Young το 1805 και Dupré το 1869, μέσω της απαίτησης μηδενικής οριζόντιας συνισταμένης δύναμης στη γραμμή επαφής (ή στο τριπλό σημείο), εξήγαγαν τον παρακάτω νόμο, ο οποίος επικράτησε με το όνομα του πρώτου:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.10)$$

όπου γ_{SV} η διεπιφανιακή τάση στερεού-ατμού, γ_{LV} η διεπιφανιακή τάση ατμού-υγρού, γ_{SL} η διεπιφανιακή τάση στερεού-υγρού και θ_Y (γωνία Young) η γωνία που σχηματίζει η διεπιφάνεια υγρού-ατμού (περιβάλλοντος) και η διεπιφάνεια υγρού-στερεού^{13,15,17,18} (σχήμα 4).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η στερεά επιφάνεια θεωρείται λεία και χημικά ομογενής στην παραπάνω ανάλυση, Δηλαδή η τραχύτητα ή η χημική ετερογένεια δεν λαμβάνεται υπόψη. Για την λύση αυτού του θέματος προτάθηκαν τα μοντέλα Wenzel και Cassie-Baxter. Μία εναλλακτική εξαγωγή της σχέσης Young, Cassie-Baxter και Wenzel, μέσω της ολικής επιφανειακής ενέργειας εξηγείται στη δημοσίευση των Gene Whyman, Edward Bormashenko και Tamir Stein²¹.

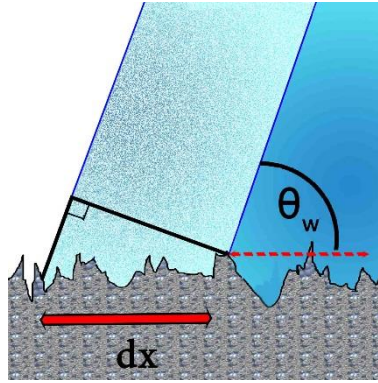


Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου Young-Dupré.

1.7.II Μοντέλο Wenzel

Ο Wenzel το 1936 προσπάθησε να βρει μια σχέση για τον υπολογισμό της φαινομενικής (μακροσκοπικής) γωνίας θ_w παίρνοντας υπόψη την τραχύτητα r της επιφάνειας (Εξ 1.9, σχήμα 6). Επιπλέον, η επιφάνεια θεωρείται χημικά ομογενής. Επιπροσθέτως, η τοπική (μικροσκοπική) γωνία συνεπαφής είναι η γωνία Young^{13,17,18}. Θεωρώντας στοιχειώδη μετατόπιση της γραμμής επαφής υπολόγισε την μεταβολή της ενέργειας (σχήμα 5).

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta_w \quad (1.11)$$



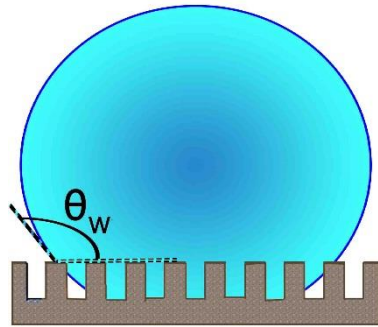
Σχήμα 5: Επίδραση της τραχύτητας στη γωνία επαφής, σύμφωνα με το μοντέλο Wenzel.

Τέλος, με την απαίτηση κατάσταση ισορροπίας ($\frac{dE}{dx} = 0$) κατέληξε στην εξής σχέση:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (1.12)$$

Παρατηρούμε ότι, σύμφωνα με τη σχέση 1.12 και το γεγονός ότι $r \geq 1$, με την αύξηση της τραχύτητας ενισχύεται η υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα μιας επιφάνειας.

Η κατάσταση Wenzel (σχήμα 6) είναι αυτή η κατάσταση ισορροπίας, κατά την οποία μία σταγόνα ακολουθεί την μορφολογία της επιφάνειας, δηλαδή υπάρχει πλήρης επαφή σταγόνας-επιφάνειας. Επιπλέον, σύμφωνα με την εξίσωση Wenzel, είναι δυνατή τόσο η πλήρης διαβροχή μιας επιφάνειας ($\theta_w = 0^\circ$), όσο και η πλήρης αδιαβροχοποίηση ($\theta_w = 180^\circ$), εφόσον για την τραχύτητα της επιφάνειας ισχύει $r > \frac{1}{\cos \theta_Y}$. Αυτό, όμως, έρχεται σε αντίθεση με όλα τα παραδείγματα στη φύση. Επομένως, η εξίσωση Wenzel θα πρέπει να ισχύει για μέτριες τιμές της τραχύτητας και όχι για πολύ μεγάλες²². Επιπλέον, δεν εξηγεί τη μεγάλη υστέρηση της γωνίας συνεπαφής που παρατηρείται σε τραχιές επιφάνειες.



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Wenzel.

1.7.III Μοντέλο Cassie-Baxter

Το 1944 οι Cassie-Baxter παρατηρώντας ότι σε πορώδεις επιφάνειες η σταγόνα δεν διεισδύει στο υλικό, αλλά δημιουργεί κενά αέρα ("μαξιλάρι" αέρα), εισήγαγαν τη ομώνυμη σχέση για τον υπολογισμό της μακροσκοπικής γωνίας θ_{CB} . Ο υπολογισμός έγινε θεωρώντας επίπεδη επιφάνεια η οποία είναι ετερογενής χημικά με λόγο επιφανείας f , και ακολουθώντας όμοιο σκεπτικό με τον Wenzel.

$$\cos \theta_{CB} = f_s \cos \theta_Y - f_a \quad (1.13)$$

ή

7

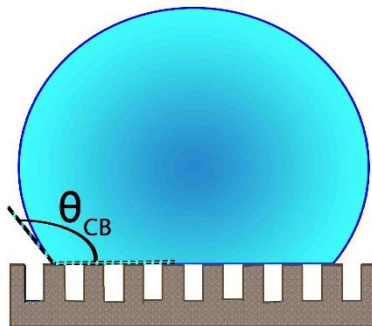
$$\cos \theta_{CB} = -1 + f_s (\cos \theta_Y + 1) \quad (1.14)$$

Στη σχέση 1.13 έχει γίνει η λογική υπόθεση, ότι η γωνία Young για σταγόνα στον αέρα είναι 180° . Η γρήγορη εξάτμιση της σταγόνας οδηγεί σε δημιουργία στρώματος ατμού, το οποίο με τη σειρά του εμποδίζει την επαφή της σταγόνας με το στερεό (φαινόμενο Leidenfrost).

Το 1948 ο Cassie τροποποίησε την σχέση για την γενίκευση του νόμου, για την περίπτωση που το μαξιλάρι δεν είναι από αέρα, αλλά η σταγόνα βρίσκεται σε χημικά ανομοιογενή επιφάνεια. Η εξίσωση Cassie είναι η εξής:

$$\cos \theta_c = \sum f_i \cos \theta_{Y_i} \quad (1.15)$$

Όπου ο δείκτης i δείχνει τη διαφορετική σύσταση της επιφάνειας.



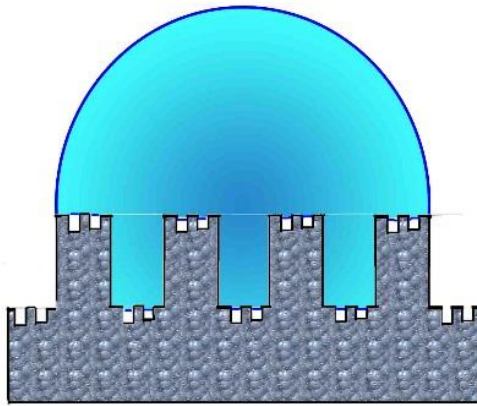
Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου Cassie-Baxter.

Όσο αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας μειώνεται και η πιθανότητα να ακολουθήσει το υγρό τη μορφολογία του στερεού, καθώς η ενέργεια του συστήματος μπορεί να μειωθεί αν παγιδευτεί αέρας στους πόρους του στερεού γύρω από τη σταγόνα. Αυτή η κατάσταση ισορροπίας ονομάζεται κατάσταση Cassie-Baxter (σχήμα 7).

Σύμφωνα με την εξίσωση Cassie-Baxter (1.14), για να υπάρξει πλήρης αδιαβροχοποίηση απαιτείται είτε $f_s=0^\circ$ (το οποίο είναι αδύνατο από άποψη φυσικής), είτε $\theta=180^\circ$ (η επιφάνεια είναι ενδογενώς πλήρως αδιάβροχη). Επομένως σύμφωνα με το μοντέλο Cassie-Baxter, η μεταβολή της τραχύτητας δεν μπορεί να καταστήσει μια επιφάνεια πλήρως αδιάβροχη²².

1.7.IV Μικτή κατάσταση Wenzel - Cassie-Baxter

Η συνύπαρξη καταστάσεων Wenzel και Cassie-Baxter είναι δυνατή. Η συνύπαρξη αυτή συμβαίνει κυρίως σε περιπτώσεις επιφανειών οι οποίες παρουσιάζουν τραχύτητα σε διαφορετικές κλίμακες. Έτσι το υγρό μπορεί να βρεθεί σε κατάσταση Wenzel όσο αφορά την τραχύτητα μεγαλύτερης κλίμακας, αλλά να είναι σε κατάσταση Cassie-Baxter στις μικρότερες κλίμακες. Αυτό οφείλεται πρακτικά στην ισορροπία των δυνάμεων που ασκούνται στην σταγόνα (π.χ. τριχοειδικές δυνάμεις, δυνάμεις λόγω πίεση Laplace, βαρύτητα κτλ.). Στο σχήμα 8 φαίνεται η μικτή κατάσταση Wenzel και Cassie-Baxter.



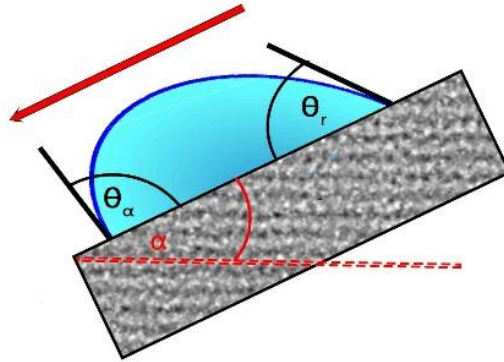
Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση της μεικτής κατάστασης Wenzel και Cassie-Baxter. Το υγρό δεν εισχωρεί στη νανοδομή της επιφάνειας.

1.8 Υστέρηση της γωνίας συνεπαφής

Η τραχύτητα, είτε αυτή οφείλεται στη μορφολογία της ίδιας της επιφάνειας είτε σε ατέλειες αυτής (συσσώρευση ρύπων), έχει επίπτωση στην τιμή γωνία επαφής και στον βαθμό προσκόλλησης της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια. Ως αποτέλεσμα, διαφορετικές σταγόνες που βρίσκονται πάνω στην ίδια επιφάνεια εμφανίζουν διαφορετική γωνία επαφής και παύει να έχει νόημα να χαρακτηρίζουμε τις επιφάνειες με βάση τη γωνία συνεπαφής. Για αυτό το λόγο εισάγουμε τις ακόλουθες έννοιες: προελαύνουσα ή προϊούσα (advancing) γωνία, οπισθοχωρούσα (receding) γωνία, υστέρηση της γωνίας συνεπαφής.

Ας θεωρήσουμε μία σταγόνα πάνω σε μία επιφάνεια (θα μπορούσε να είναι και μια σταγόνα σε κάποιο λουτρό π.χ. λάδι πάνω σε νερό) και επιπλέον ότι η επιφάνεια είναι λεία, επίπεδη, ομοιογενής και χωρίς ατέλειες. Αν αυξήσουμε τον όγκο της σταγόνας τότε θα παρατηρήσουμε ότι η γραμμή επαφής κινείται συνεχώς προς τα έξω διατηρώντας σταθερή γωνία επαφής. Ομοίως, εάν μειώσουμε τον όγκο η γραμμή επαφής θα κινηθεί προς το εσωτερικό της σταγόνας. Τί θα συμβεί, όμως, εάν η επιφάνεια παρουσιάζει κάποιου είδους τραχύτητα; Δηλαδή, τί θα συμβεί στην πραγματικότητα; Σε αυτήν την περίπτωση η σταγόνα θα προσκολλάται στις ανωμαλίες της επιφάνειας, και επομένως η γραμμή επαφής θα παραμένει και αυτή "καρφιτσωμένη". Αφού ο όγκος της σταγόνας αυξάνει και η γραμμή επαφής παραμένει στην ίδια θέση, η γωνία επαφής θα αλλάζει τιμή. Κάποια στιγμή θα υπάρξει μια κρίσιμη γωνία στην οποία η σταγόνα θα κινηθεί. Αυτή η κρίσιμη γωνία, στην περίπτωση αύξησης όγκου καλείται προελαύνουσα γωνία θ_a , ενώ στην περίπτωση μείωσης του όγκου ονομάζεται οπισθοχωρούσα γωνία θ_r . Γενικά, ισχύει $\theta_a \geq \theta_r$ και η διαφορά μεταξύ τους ορίζεται ως υστέρηση της γωνίας συνεπαφής $\Delta\theta_H$ και είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος για το χαρακτηρισμό της ικανότητας διαβροχής των επιφανειών.

$$\Delta\theta_H = \theta_a - \theta_r \quad (1.16)$$



Σχήμα 9: Η προελαύνουσα ή advancing γωνία επαφής θ_α , και η υποχωρούσα ή receding γωνία επαφής θ_ρ σε επιφάνεια υπό κύλισης α . Το κόκκινο βέλος δείχνει την κατεύθυνση κίνησης της γραμμής επαφής.

Έστω μια σταγόνα πάνω σε μία επιφάνεια που είναι οριζόντια. Αν αρχίσουμε να δίνουμε κλίση στην επιφάνεια α , τότε λόγω βαρύτητας στο κάτω μέρος της σταγόνας θα συσσωρευτεί περισσότερος όγκος και μείωση στην πάνω μέρος (μορφή δακρύου). Άρα, επαγωγικά η γωνία θα αρχίσει να αυξάνει στο κάτω μέρος και να μειώνεται η πάνω. Η σταγόνα θα παραμείνει προσκολλημένη στην επιφάνεια μέχρις ότου η κάτω γωνία γίνει ίση με την προελαύνουσα γωνία και η πάνω γωνία ίση με την οπισθοχωρούσα. Η γωνία α , στην οποία η σταγόνα αρχίζει να κινείται, δηλαδή όταν η βαρύτητα υπερνικήσει τις τριχοειδικές δυνάμεις, καλείται γωνία κύλισης (roll-off angle)²³ (σχήμα 9).

Επομένως η υστέρηση της γωνίας συνεπαφής καθορίζει την ευκολία της κίνησης μιας σταγόνας πάνω σε επιφάνεια και ως αποτέλεσμα την ευκολία απομάκρυνσής της. Εάν l το πλάτος της σταγόνας κάθετα στην κίνηση της και γ η επιφανειακή τάση της, τότε η δύναμη προσκόλλησης F_p (pinning force) δίνεται από την παρακάτω προσεγγιστική σχέση²⁴:

$$F_p = \gamma l (\cos \theta_\rho - \cos \theta_\alpha) \quad (1.17)$$

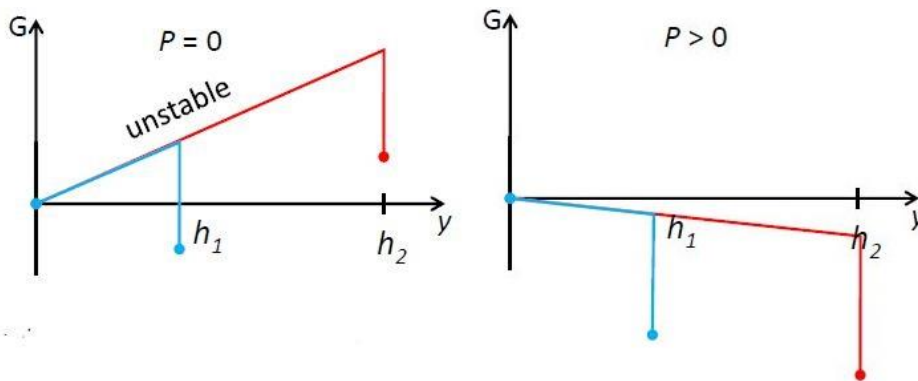
Σε επιφάνειες με μικρή υστέρηση της γωνίας συνεπαφής, οι σταγόνες μπορούν να κυλήσουν με την εφαρμογή μικρής δύναμης. Αντίθετα σε επιφάνειες με μεγάλη υστέρηση, η σταγόνα θα «κολλάει» και θα απαιτείται μεγάλη δύναμη προκειμένου να απομακρυνθεί. Επομένως η αδιαβροχοποίηση ή η δυνατότητα μιας επιφάνειας να απομακρύνει (απωθεί) πλήρως το νερό, δεν καθορίζεται μόνο από την τιμή της γωνίας συνεπαφής, αλλά και από την υστέρησή της. Συνεπώς, η μέτρηση της υστέρησης της γωνίας συνεπαφής είναι απαραίτητη προκειμένου να χαρακτηριστεί μία επιφάνεια ως υδρόφοβη.

1.9 Αναστροφή καταστάσεων Wenzel-Cassie

Πολλές μελέτες²⁵⁻³³ έχουν γίνει με σκοπό την αναστροφή μεταξύ των δύο καταστάσεων διαβροχής Wenzel (μεγάλη προσκόλληση σταγόνων σε επιφάνειες, η σταγόνα ακολουθεί την μορφολογία της επιφάνειας (πλήρης επαφή)) και Cassie (ασθενείς δυνάμεις προσκόλλησης σταγόνων στις επιφάνειες, δημιουργία θυλάκων αέρα μεταξύ σταγόνας και επιφάνειας). Ως ενεργοποιητές, μεταβάσεων από Wenzel σε Cassie και αντιστρόφως έχουν χρησιμοποιηθεί ηλεκτρικά πεδία, μαγνητικά πεδία, θερμικά πεδία, επιφάνειες με μεταβαλλόμενη μορφολογία κ.ά. Η δυνατότητα μίας τέτοιας μετάβασης εξαρτάται από την διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο καταστάσεων διαβροχής, καθώς και το φράγμα ενέργειας μεταξύ των δύο. Η Wenzel εμφανίζεται ως η σταθερή

θερμοδυναμικά κατάσταση, ενώ η Cassie αποτελεί την μετασταθή κατάσταση των συστημάτων σταγόνων σε μικροδομημένες επιφάνειες³⁴⁻³⁹.

Ένα σύστημα θα καταλήξει είτε σε κατάσταση Wenzel είτε σε κατάσταση Cassie, ανάλογα με το ποια κατάσταση έχει μικρότερη ενέργεια, αλλά και από το αν υπάρχει κατάλληλη ενέργεια για να ξεπεραστεί το φράγμα δυναμικού μεταξύ των δύο (σχήμα 10). Η αύξηση της ενέργειας του συστήματος οφείλεται στην εκτόπιση των θυλάκων αέρα, καθώς διεισδύει μεταξύ των προεξοχών η σταγόνα. Το άλμα στη ενέργεια του συστήματος εμφανίζεται όταν οι θύλακες αέρα εξαφανιστούν πλήρως. Σημειώνεται ότι, συχνά (π.χ. μεγάλο ύψος προεξοχών) η κατάσταση Cassie έχει λιγότερη ενέργεια, αλλά λόγω του φράγματος ενέργειας το σύστημα παραμένει στην κατάσταση Wenzel. Υπό την άσκηση κάποιας πίεσης P (μεγαλύτερη της κρίσιμης πίεσης P_c) στο σύστημα ευνοείται η κατάρρευση του συστήματος στην κατάσταση Wenzel (σχήμα 10)⁴⁰. Αυτό οφείλεται στην εμφάνιση, στην ενέργεια του συστήματος, του όρου $-PV$. Όπου το αρνητικό πρόσημο προκύπτει, καθώς PdV είναι το έργο που το περιβάλλον παράγει στη σταγόνα για να αυξηθεί ο όγκος της.



Σχήμα 10: Ενεργειακό διάγραμμα συναρτήσει του μήκους διείσδυσης y της σταγόνας σε υδρόφοβη επιφάνεια προεξοχών/νανοδομών ύψους h_1 (γαλάζιο), h_2 (κόκκινο). α) Για μηδενική πίεση και β) υπό άσκηση πίεσης P .

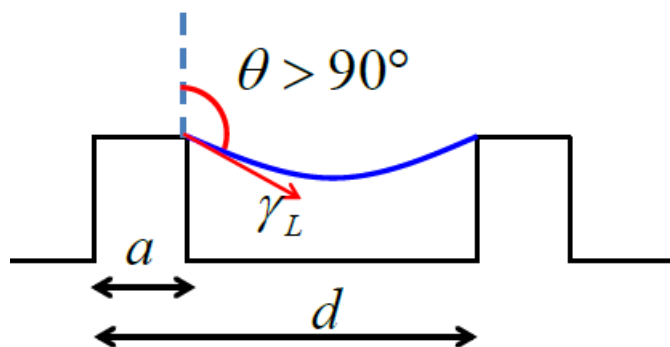
Ποια είναι, όμως, η τιμή της κρίσιμης πίεσης; Ας δούμε έναν απλό υπολογισμό της P_c , θεωρώντας μια σταγόνα επιφανειακής τάσης γ_L , καρφισωμένη πάνω σε τετραγωνικές προεξοχές, πλευράς a , περιοδικού πλέγματος σταθεράς d (σχήμα 11). Η κατακόρυφη τριχοειδική δύναμη F ανά στύλο είναι:

$$F \approx 4a \gamma_L \cos\theta \quad (1.18)$$

Η σταγόνα θα αρχίσει να διεισδύει στην δομή όταν η γωνία συνεπαφής θ ξεπεράσει την προϊούσα γωνία θ_a . Αυτή η συνθήκη μεταφράζεται σε κρίσιμη πίεση ίση με:

$$P_c = \frac{F}{d^2} \approx \frac{4a \gamma_L \cos\theta}{d^2} \quad (1.19)$$

Παρατηρούμε ότι η κρίσιμη πίεση είναι ανεξάρτητη του ύψους των προεξοχών. Η πίεση αυτή στην περίπτωση σταγόνας νερού σε υδρόφοβη επιφάνεια με διαστάσεις πλέγματος a , p μερικά μm , αντιστοιχεί σε μερικά kPa . Η μικρή τιμή της P_c αποτελεί το μεγαλύτερο πρόβλημα των υπερυδρόφοβων επιφανειών, καθώς εύκολα το σύστημα μεταβαίνει σε κατάσταση Wenzel^{41,42}. Λύση του προβλήματος αποτελεί η κατασκευή επιφανειών με πολύπλοκες νανοδομές και πολλών τάξεων τραχύτητας. Άλλη λύση αποτελεί η χρήση κάποιου άλλου υγρού στη θέση των θυλάκων αέρα εφόσον αυτό αυξάνει την τιμή της προϊούσα γωνίας^{29,30}.



Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση για την εξήγηση της κρίσιμης πίεσης P_c .

1.10 Υπερδρόφοβες επιφάνειες

Πλέον έχουν κατασκευαστεί υπερδρόφοβες επιφάνειες⁴³⁻⁴⁵, δηλαδή επιφάνειες οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλες γωνίες συνεπαφής (μεγαλύτερες των 150°), μικρές γωνίες κύλισης (μικρότερες των 10°) και μικρή υστέρηση (μικρότερες των 5°). Η μεγάλη γωνία επαφής, η μικρή υστέρηση και γωνία κλίσης έχει ως αποτέλεσμα οι σταγόνες να κυλούν εύκολα πάνω στην επιφάνεια και να παρουσιάζουν μικρή προσκόλληση. Αυτό συμβαίνει διότι η σταγόνα βρίσκεται σε κατάσταση Cassie, δηλαδή η σταγόνα διαβρέχει μερικώς την επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, ανάμεσα από τις προεξοχές της επιφάνειας δημιουργούνται περιοχές αέρα πάνω στις οποίες ισορροπεί η σταγόνα του νερού.

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων των υπερδρόφοβων επιφανειών, που οφείλονται στις βαθμίδες προεξοχών, στην μορφολογία και στη διάταξη των προεξοχών, στη μορφολογία και διάταξη των πόρων, στην επιφανειακή τάση τους και τέλος στην χημική τους σύσταση, προτάθηκαν ως λύση για εφαρμογές στην καθημερινότητα μας.^{1,2,46} Μερικές από τις εφαρμογές ήταν: αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες⁴⁷, διαχωριστές νερού-ελαίων^{48,49}, μείωση τριβής στα σκάφη-υποβρύχια⁵⁰, αντιρρυπαντικές επιφάνειες⁵¹, αντιδιαβρωτικές επιφάνειες⁵², αντιπαγωτικές επιφάνειες⁵³, αντιθαμβωτικές επιφάνειες⁵⁴ κ.ά.

Τέτοιου είδους επιφάνειες μπορούν κατασκευαστούν με τεχνικές οι οποίες επιτρέπουν την κατάλληλη επιλογή τραχύτητας, μορφολογία δομών και χρήσης υλικών χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Μερικές από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υπερδρόφοβων επιφανειών είναι οι εξής^{1,2,4}: φωτολιθογραφία⁵⁵ (UV, X-rays, electronbeam, laserbeam), δημιουργία νανοσωματιδίων αιθάλης μέσω φλόγας κεριού⁵², χημική εναπόθεση⁵⁶ (χημική εναπόθεση ατμού (CVD), ηλεκτροχημική), εγχάραξη επιφανειών (πλάσματος, δέσμης λέιζερ, χημική-διαβρωτική), ηλεκτρονική περιστροφή⁵⁷.

Μέχρι τώρα έχουν κατασκευαστεί πολλές υπερδρόφοβες επιφάνειες. Παρόλα αυτά, τα μειονεκτήματα αυτών οδήγησε στη μη μαζική παραγωγή τους. Τα μειονεκτήματα αυτά είναι⁵⁸⁻⁶¹: μη μηχανική σταθερότητα (οι επιφάνειες καταστρέφονται σε πολλές περιπτώσεις με σχετική ευκολία και δεν είναι εφικτή η επιδιόρθωση τους), εμφανίζουν χαμηλή κρίσιμη πίεση εισόδου υγρού (στις επιφάνειες με στύλους είναι μικρότερη του 1 kPa), δηλαδή το σύστημα επιφάνειας-σταγόνας μεταβαίνει από Cassie σε Wenzel με μικρή άσκηση πίεσης, έχουν πολύπλοκη κατασκευή και επιπλέον παρατηρείται η ανεπιθύμητη συμπύκνωση ατμών (όπως και πάγου) στο εσωτερικό της δομής.

1.11 Συστήματα τραχιών επιφανειών-λιπαντικού

Στη φύση συναντώνται επιφάνειες οι οποίες εμφανίζουν προεξοχές, ή πόρους, αλλά ταυτόχρονα συνδυάζονται με κάποιο είδος υγρού που δρα ως λιπαντικό. Το νηπένθες^{7,11} αποτελεί ένα τέτοιο φυτό, το οποίο περιέχει κερί μεταξύ των νανοδομών της επιφάνειάς του. Η ειδική αυτή επιφάνεια σε συνδυασμό με τη βροχή επιτρέπει στο φυτό να παγιδεύει έντομα στο εσωτερικό του.

Ολισθηρές (slippery) επιφάνειες είναι επιφάνειες είτε με προεξοχές^{62,63} είτε με πόρους σε συνδυασμό με ένα στρώμα υγρού που δρα ως "λιπαντικό". Υποκατηγορία αυτών είναι οι LIS (Lubricant Infused Surfaces) και οι SLIPS⁶⁴ (Slippery Liquid Infused Porous Surfaces), οι οποίες είναι επιφάνειες, είτε πορώδεις είτε με προεξοχές, καλυμμένες με λιπαντικό. Οι επιφάνειες αυτές εκμεταλλεύονται τις επιθυμητές ιδιότητες των υπερυδροφобων επιφανειών, αλλά ταυτόχρονα διορθώνουν κάποια μειονεκτήματα, για παράδειγμα προσφέρουν μηχανική σταθερότητα και αυξάνουν την κρίσιμη πίεση εισχώρησης. Επιπλέον, δεν επιτρέπουν τη συμπύκνωση υδρατμών στο εσωτερικό των δομών με αποτέλεσμα να τις καθιστά κατάλληλες υποψήφιες για αντιπαγωτικές εφαρμογές και αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες⁶⁵. Οι ολισθηρές επιφάνειες χαρακτηρίζονται από μικρές γωνίες κύλισης και μικρότερες δυνάμεις προσκόλλησης σταγόνων και ξένων σωμάτων, από την αντίστοιχη υπερυδροφобη επιφάνεια χωρίς λιπαντικό⁶⁶. Αυτοί είναι και οι λόγοι που προτάθηκαν ως λύση για την αντικατάσταση υδροφобων-υπερυδροφобων επιφανειών, με σκοπό την προσπέλαση των προβλημάτων που παρουσιάζουν οι τελευταίες.

Γενικά, η θεωρητική μελέτη αυτών των επιφανειών μπορεί να γίνει μέσω θεωρητικής ανάλυσης, μοντέλων και υπολογιστικών τεχνικών που αναπτύχθηκαν για την μελέτη σταγόνων σε υπερυδροφобες επιφάνειες. Όμως, υπάρχουν κάποιες διαφορές όπως ότι το σύστημα αποτελείται τώρα από τέσσερα συστατικά (επιφάνεια, λιπαντικό, σταγόνα, περιβάλλον) έναντι τριών (επιφάνεια, σταγόνα, περιβάλλον). Επιπλέον, η σταγόνα αλληλεπιδρά κυρίως με το λιπαντικό και επομένως έχουμε αλληλεπίδραση δύο ρευστών. Επομένως, η χρήση της ρευστομηχανικής είναι περισσότερο αναγκαία. Τέλος, για τη συσχέτιση πειράματος-θεωρίας/μοντέλων είναι απαραίτητη η χρήση μη αναμείξιμων υγρών σταγόνας-λιπαντικού.

Τέτοιου είδους συστήματα έχουν νόημα εφόσον μιλάμε για μη αναμείξιμα μεταξύ τους υγρά, της σταγόνας και του λιπαντικού. Διακρίνουμε δώδεκα περιπτώσεις με βάση αν το λιπαντικό καλύπτει ολόκληρη την σταγόνα (δημιουργία ενός στρώματος λιπαντικού ("μανδύας")) και ο βαθμός με τον οποίο η σταγόνα έρχεται σε επαφή με το στερεό μέρος της επιφάνειας. Οι περιπτώσεις αυτές φαίνονται στο σχήμα 12. Σε ποια κατάσταση θα βρεθεί το σύστημα λιπαντικού-σταγόνας-στερεού και λιπαντικού-σταγόνας-περιβάλλοντος μπορεί να βρεθεί από τη παράμετρο διαβροχής S .

Για σύστημα λιπαντικού-σταγόνας-στερεού έχουμε:

$$S_d = \gamma_{sl} - \gamma_{ld} - \gamma_{ds} \quad (1.20)$$

όπου γ_{sd} η διεπιφανειακή τάση στερεού-σταγόνας, γ_{ld} η διεπιφανειακή τάση λιπαντικού-σταγόνας και γ_{sl} η διεπιφανειακή τάση στερεού-λιπαντικού.

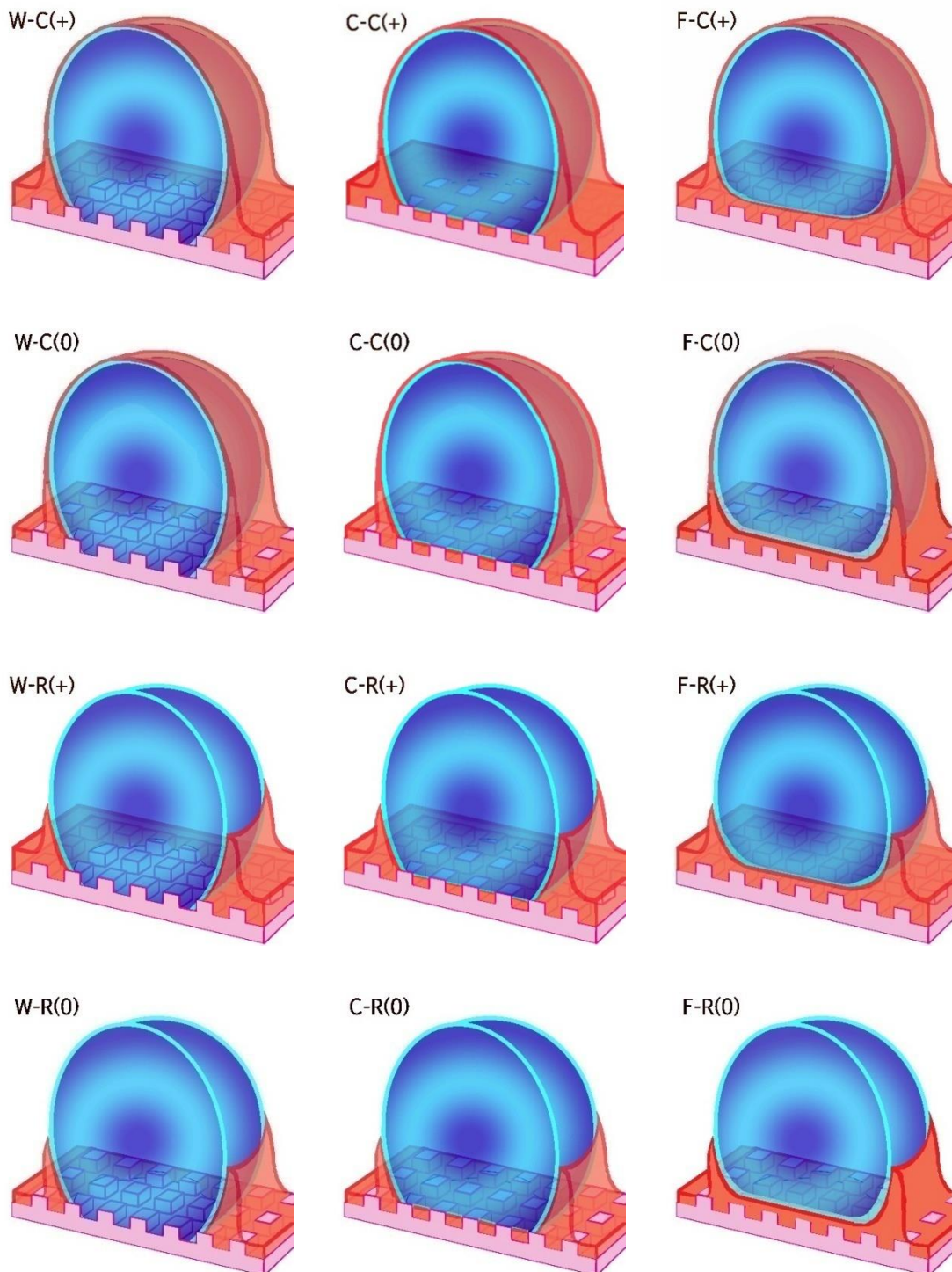
Εάν $S_d > 0$ η σταγόνα απλώνει πάνω στην επιφάνεια, δημιουργώντας ένα μονόστρωμα. Εάν $S_d < 0$ τότε η σταγόνα έρχεται σε ισορροπία με την επιφάνεια σχηματίζοντας μικροσκοπική γωνία θ_{lsd} . Η γωνία θ_{lsd} δίνεται από την εξής σχέση:

$$\gamma_{dl} \cos \theta_{lsd} = \gamma_{sl} - \gamma_{sd} \quad (1.21)$$

Στο σύστημα λιπαντικού-σταγόνας-περιβάλλοντος έχουμε:

$$S_l = \gamma_{vd} - \gamma_{ld} - \gamma_{vl} \quad (1.22)$$

όπου γ_{vd} η διεπιφανιακή τάση ατμού-σταγόνας, γ_{ld} η διεπιφανιακή τάση λυπαντικού-σταγόνας και γ_{vl} η διεπιφανιακή τάση ατμού-λυπαντικού. Σημειώνεται ότι στη σχέση 1.21 το λιπαντικό παίζει το ρόλο της ουσίας που διαβρέχει και η σταγόνα έχει τον ρόλο της επιφάνειας σύμφωνα με τον ορισμό της παραμέτρου διαβροχής.



Σχήμα 12: Οι δώδεκα δυνατές καταστάσεις ισορροπίας σταγόνας σε λιπαντικές επιφάνειες. Ετικέτα κάθε εικόνας υποδεικνύει τα εξής: Το πρώτο γράμμα δείχνει εάν το σύστημα είναι σε κατάσταση Cassie (C) ή Wenzel (W) ή η σταγόνα δεν έρχεται σε καθόλου επαφή με την επιφάνεια (F). Το δεύτερο γράμμα δείχνει εάν το λιπαντικό καλύπτει

πλήρως την σταγόνα (C) ή μερικώς (R). Το σύμβολο μέσα στην παρένθεση υποδηλώνει πάχος λιπαντικού ίσο με το ύψος των προεξοχών (0) ή μεγαλύτερο αυτών (+).

Εάν $S_l > 0$ το λιπαντικό απλώνει πάνω στην σταγόνα, καλύπτοντας την με ένα λεπτό στρώμα. Εάν $S_l < 0$ τότε το λιπαντικό έρχεται σε ισορροπία με την σταγόνα χωρίς να την καλύψει. Πιο συγκεκριμένα, το λιπαντικό ανυψώνεται μέχρι κάποιο ύψος (προσδιορίζεται από την εξισορρόπηση υδροστατικής και τριχοειδούς δύναμης) σχηματίζοντας ένα χείλος με γωνία θ_{lad} στο τριπλό σημείο των υγρών. Η γωνία θ δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$\gamma_{vl} \cos \theta_{lad} = \gamma_{vd} - \gamma_{ld} \quad (1.23)$$

1.12 Λιθογραφία

Στην ενότητα 1.10 αναφέραμε πολλές τεχνικές κατασκευής υπερυδρόφοβων επιφανειών. Σε αυτήν την ενότητα θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά στη γενική μέθοδο κατασκευής επιφανειών μέσω λιθογραφίας, και ιδιαίτερα της φωτολιθογραφίας, αφού οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, είναι αποτέλεσμα φωτολιθογραφίας με υπεριώδη ακτινοβολία.

Στην διαδικασία της λιθογραφίας υπάρχουν τρία σημαντικά στοιχεία: α) η μάσκα, η οποία περιέχει το προφίλ των δομών των οποίων θέλουμε να εμφανίσουμε πάνω σε κάποια επιφάνεια (διαθέτει σκοτεινές (μη διαπερατές από το φως) και φωτεινές (διαπερατές από το φως) περιοχές), β) η προσπίπτουσα ακτινοβολία και γ) η ουσία η οποία αντιδρά με την ακτινοβολία και αποτελεί το θεμέλιο συστατικό των δομών πάνω στην επιφάνεια. Ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται, η λιθογραφία διακρίνεται σε φωτολιθογραφία, λιθογραφία ακτίνων X, λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης και πρωτονικής δέσμης⁶⁷.

Φωτολιθογραφία: Η αποτύπωση των επιθυμητών δομών^{27,33,67-670} γίνεται μέσω της διέλευσης φωτός (ορατό ή UV) μέσα από τη μάσκα, η οποία είναι κατασκευασμένη από χαλαζία ή πλαστικό.

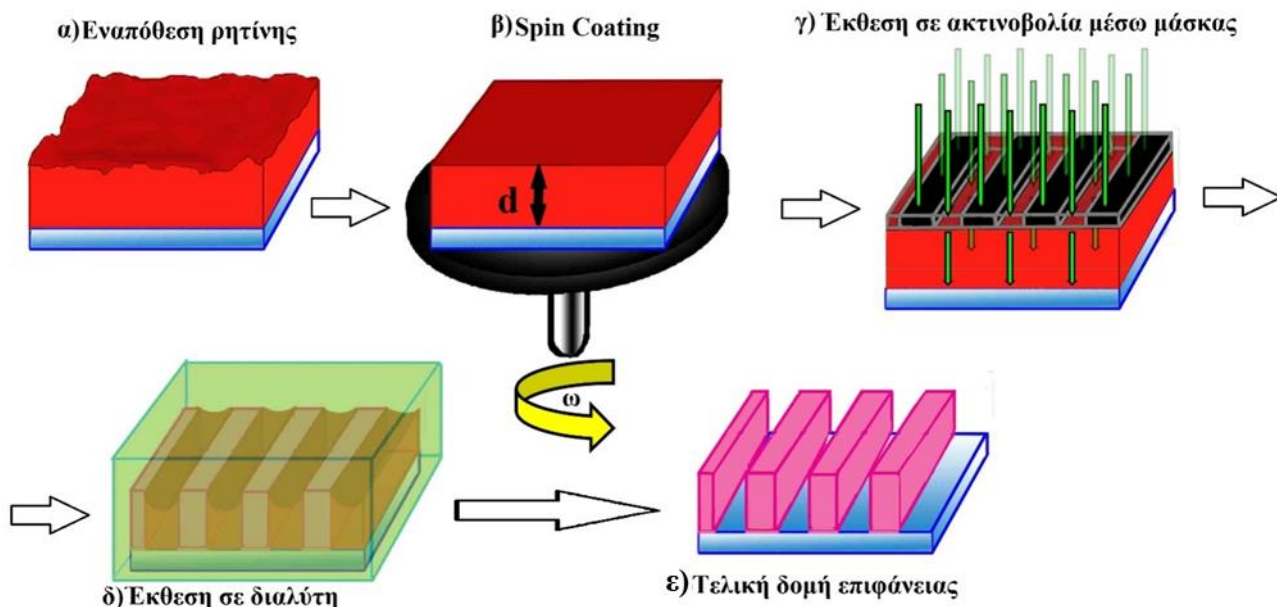
Η τυπική διαδικασία κατασκευής επιφανειών μέσω φωτολιθογραφίας (σχήμα 13) είναι η εξής:

Αρχικά, ένα λεπτό στρώμα φωτοευαίσθητου πολυμερούς αποτίθεται στην επιφάνεια, το οποίο στη συνέχεια περιστρέφεται με υψηλή συχνότητα ω , έτσι ώστε να εξαπλωθεί το πολυμερές, μέσω της φυγόκεντρου δύναμης (spin coating) και να δημιουργήσει ένα ομοιόμορφο στρώμα πάχους d . Σημειώνουμε ότι το τελικό πάχος του στρώματος είναι συναρτήσεως της συχνότητας περιστροφής ω , του συνολικού χρόνου t της διαδικασίας περιστροφής και του ιξώδους του διαλύματος η . Δηλαδή:

$$d = f(t, \omega, \eta) \quad (1.24)$$

Ακολουθεί θέρμανση για την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη του πολυμερούς. Η αφαίρεση του διαλύτη έχει επίπτωση στο πάχος d και πρέπει να ληφθεί υπόψη στη διαδικασία περιστροφής. Το επόμενο βήμα είναι η πλήρης επαφή της μάσκας με το φωτοευαίσθητο πολυμερές και η ακτινοβολία αυτού μέσω της μάσκας. Οι σκοτεινές περιοχές ανακλούν το φως και οι διαφανείς αφήνουν να αντιδράσει με τη ρητίνη. Εάν η ρητίνη (πολυμερές) είναι θετικά φωτοευαίσθητη, δηλαδή η περιοχή που ακτινοβολείται καταστρέφεται (περιέχουν μακρομόρια που καταστρέφονται από τη ακτινοβολία), τότε η μάσκα φέρει το προφίλ των επιθυμητών δομών ως σκοτεινές περιοχές. Αντίθετα στις αρνητικά φωτοευαίσθητες ρητίνες, η μάσκα φέρει το επιθυμητό μοτίβο στις διαφανείς περιοχές. Στις αρνητικές ρητίνες η ακτινοβολία αποτελεί την έναρξη του πολυμερισμού. Οι χημικές αλλαγές στο φωτοευαίσθητο πολυμερές μπορούν να ενισχυθούν και με τη θέρμανση του δείγματος. Ο χρόνος έκθεσης είναι σημαντικός, αφού είτε μη επαρκείς χρόνοι μπορούν να οδηγήσουν σε μη επαρκή αλληλεπίδραση πολυμερούς-ακτινοβολίας είτε υπερβολικοί χρόνοι έκθεσης οδηγούν στη

έναρξη πολυμερισμού σε ανεπιθύμητες περιοχές. Στη συνέχεια, η τελική εμφάνιση της επιφάνειας γίνεται σε κατάλληλο διαλύτη που απομακρύνει το φωτοαποδομημένο πολυμερές. Έτσι, απομακρύνονται οι φωτισμένες περιοχές αφήνοντας άθικτες τις σκοτεινές (θετικές ρητίνες), είτε οι σκοτεινές περιοχές αφήνοντας άθικτες τις φωτισμένες (αρνητικές ρητίνες). Το τελικό αποτέλεσμα είναι η αποτύπωση στο πολυμερές είτε το μοτίβο της μάσκας είτε το αρνητικό του. Για μηχανική σταθερότητα, η επιφάνεια ψήνεται ώστε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός.



Σχήμα 13: Η διαδικασία της φωτολιθογραφίας: **α)** εναπόθεση ρητίνης (κόκκινο) σε μια επιφάνεια (γαλάζια), **β)** τοποθέτηση του συστήματος σε περιστροφή συχνότητας ω για δημιουργία ομοιόμορφου στρώματος πάχους d , **γ)** ακτινοβολία (πράσινα βέλη) της ρητίνης μέσω μάσκας (γκρι περίγραμμα), (οι σκοτεινές περιοχές (μαύρες περιοχές) είναι αδιαφανείς στην προσπίπτουσα ακτινοβολία), **δ)** έκθεση της επιφάνειας σε διαλύτη για απομάκρυνση των μη φωταγωγημένων περιοχών (αρνητική ρητίνη), **ε)** θέρμανση επιφάνειας για μηχανική σταθερότητα της τελικής δομής.

Λιθογραφία ακτίνων X⁶⁷: Η χρήση ακτίνων X δίνει τη δυνατότητα κατασκευής δομών με υψηλή αναλογία διαστάσεων HAR (High Aspect Ratio), την οποία δεν μπορούμε να πετύχουμε με την φωτολιθογραφία (αφορά την δυνατότητα εστίασης του ειδώλου της μάσκας). Η διαδικασία αυτού του είδους λιθογραφίας είναι παρόμοια με την φωτολιθογραφία με δύο διαφορές: α) η μάσκα είναι μια λεπτή μεμβράνη Si που φέρει ως σκοτεινές περιοχές ένα παχύ στρώμα Au και β) οι ακτίνες X για να παραχθούν χρειάζονται τη χρήση σύγχροτρου. Λόγω του μικρού μήκους κύματος ($7-12 \text{ \AA}$), οι ακτίνες διεισδύουν σε βάθος χωρίς να απορροφούνται από το φωτοευαίσθητο υλικό με αποτέλεσμα δομών με HAR και κατακόρυφες πλευρές. Η ακτινοβολία ακτίνων X μπορεί να οδηγήσει σε φθορισμό της ρητίνης, με επακόλουθο αποτέλεσμα την έναρξη πολυμερισμού σε ανεπιθύμητες περιοχές. Ως κατασταλτικό προτάθηκε η χρήση οξυγόνου πριν το τελικό ψήσιμο της επιφάνειας, το οποίο βοηθάει στην απομάκρυνση των ελεύθερων ριζών που δημιουργούνται λόγω φθορισμού.

Ηλεκτρονική λιθογραφία⁶⁷: Μέσω κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων, πολύ μικρής διαμέτρου, είναι εφικτή η επίτευξη πολύ μικρών δομών ($0,1 \mu\text{m}$), αλλά η όλη διαδικασία είναι χρονοβόρα και απαιτεί πολύ ακριβό εξοπλισμό. Αποτελεί τον πιο ακριβή τρόπο αποτύπωσης και η κύρια χρήση της είναι η κατασκευή μασκών που χρησιμοποιούνται στην φωτολιθογραφία. Οι αντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν με την αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων-ρητίνης διαφέρουν από τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και επιπλέον υπάρχει μικρή συσχέτιση μεταξύ ευαισθησίας στην Η/Μ ακτινοβολία και στην σωματιδιακή ακτινοβολία. Ηλεκτρόνια μικρής ενέργειας έχουν μικρό μήκος

διείσδυσης επηρεάζοντας την αναλογία διαστάσεων. Επιπροσθέτως, η κατανομή των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια της ρητίνης δεν ακολουθεί την δέσμη αλλά σκεδάζονται στον γύρω χώρο διεγείροντας μόρια εκτός σημείου εστίασης της δέσμης (proximity effect). Λόγω σκέδασης η ανάλυση περιορίζεται σε διαστάσεις μεγαλύτερες των 10 nm.

Λιθογραφία ιοντικής δέσμης⁶⁷: Ιόντα υψηλής ενέργειας, όπως Ga^+ , H^+ , He^+ , μπορούν και διεισδύουν στη ρητίνη με καθορισμένες τροχιές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πιθανότητα σύγκρουσης των ιόντων με ηλεκτρόνια είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με τη σκέδαση πυρήνων. Λόγω της πολύ μικρότερης μάζας των ηλεκτρονίων, η σύγκρουση δεν έχει σημαντική επίπτωση στην τροχιά των ιόντων. Επομένως, η ιοντική δέσμη επιτρέπει την δημιουργία δομών με HAR και λείες κατακόρυφες πλευρές. Το βάθος διείσδυσης προσδιορίζεται από την ενέργεια των ιόντων και η πλευρική ανάλυση από την διάμετρο και το σχήμα της δέσμης.

Η λιθογραφία είναι γενικά μια επίπονη διαδικασία κατασκευής επιφανειών, καθώς σε πολλά στάδια αυτής, "μπορεί κάτι να πάει στραβά". Αρχικά μπορεί η ρητίνη να μην προσκόλλησε σωστά στην επιφάνεια-θεμέλιο και επομένως κάποια στιγμή η δομή να αποκολληθεί ή να καταρρεύσει. Επιπροσθέτως, η ρευστή ρητίνη ή ο διαλύτης ανάμεσα στις δομές μπορεί να ασκήσουν τριχοειδικές δυνάμεις με αποτέλεσμα και πάλι την κατάρρευση των δομών. Επιπλέον, η περαιτέρω έκθεση στον διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε διάλυση ακόμη και της πολυμερισμένης ρητίνης. Εάν η μάσκα δεν εφάπτεται σωστά της ρητίνης, τότε οι δομές οι οποίες θα σχηματιστούν με την ακτινοβολία δεν θα είναι οι επιθυμητές και ένα περιοδικό μοτίβο στη μάσκα δεν θα αντιστοιχεί σε περιοδικές δομές. Η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας είναι σημαντική, αλλά δεν είναι απαραίτητο να προσπίπτει κάθετα στη μάσκα. Πιο συγκεκριμένα, εάν θέλουμε οι δομές να έχουν κατακόρυφες πλευρές, τότε όντως η γωνία πρόσπτωσης θα πρέπει να είναι μηδενική, παρόλα αυτά εάν επιζητούμε δομές με πλευρές μη κατακόρυφες (π.χ. δομές σε μορφή κώνων) τότε και η ακτινοβολία θα προσπίπτει υπό γωνία και ταυτόχρονα μπορεί το σύστημα επιφάνειας-ρητίνης-μάσκας να περιστρέφεται υπό κάποιον άξονα.

1.13 Σκοπός

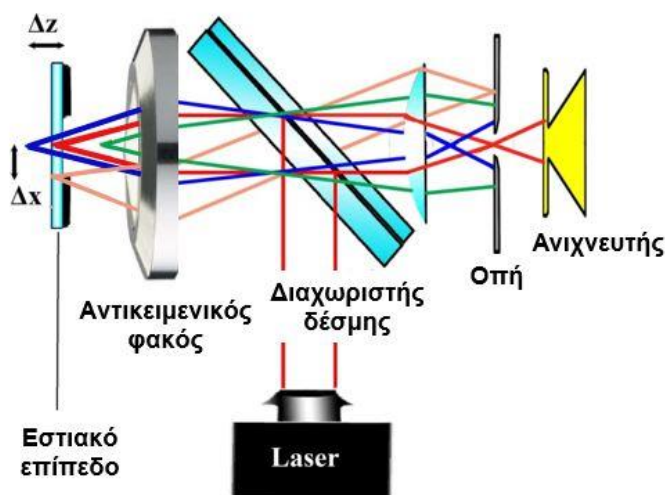
Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την διερεύνηση της δυνατότητας μετάβασης μεταξύ καταστάσεων Wenzel και Cassie, μέσω ενός νέου ενεργοποιητή, ο οποίος είναι η έγχυση λιπαντικού σε μικροδομημένες υπερυδροφικές επιφάνειες. Αν και όπως έχουμε ήδη αναφέρει, μελέτες σε επιφάνειες με λιπαντικό έχουν διεξαχθεί σε μεγάλη έκταση, παρόλα αυτά, από όσο γνωρίζουμε, δεν είχε μελετηθεί-παρατηρηθεί μέχρι τώρα αυτός ο τρόπος μετάβασης. Το "κλειδί" για την μετάβαση από Wenzel σε Cassie είναι η αλλαγή της μικροσκοπικής γωνίας συνεπαφής των σταγόνων στις επιφάνειες, η οποία οφείλεται στην μεταβολή του περιβάλλοντος από αέρα σε λιπαντικό. Επιπλέον, μελετήθηκε ο ρόλος της μορφολογίας των μικροδομημένων επιφανειών, της τραχύτητας και της επιφανειακής τάσης των υγρών λιπαντικού-σταγόνας στην πραγματοποίηση ή όχι της προαναφερθείσας μετάβασης.

2. Πειραματικές Διατάξεις-Υλικά-Δείγματα

2.1 Συνεστιακή μικροσκοπία

Το συνεστιακό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς για μελέτη διαφόρων συστημάτων. Στην βιολογία και στην βιοϊατρική είναι χρήσιμο για την μελέτη βακτηρίων και κυττάρων, των οργανιδίων και των μεμβρανών αυτών. Στην επιστήμη των υλικών η τεχνική βοηθάει στην μελέτη υγρών πάνω σε επιφάνειες, και πιο συγκεκριμένα στην μελέτη μεταβάσεων⁷²⁻⁷⁵. Επιπλέον, σημειώνεται ότι δημιουργεί τρισδιάστατες εικόνες^{76,77}.

Η εκτεταμένη χρήση του αναφερθέντος μικροσκοπίου οφείλεται στην μη επικάλυψη διαφορετικών επιπέδων στον σχηματισμό της εικόνας του παρατηρούμενου αντικειμένου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις διαστάσεις της σχισμής, η οποία αποκόπτει τις ακτίνες που δεν προέρχονται από το εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού⁷⁸ (σχήμα 14). Επειδή το φως εστιάζεται σε μια πολύ μικρή περιοχή, η τελική εικόνα του δείγματος είναι αποτέλεσμα μιας διαδικασίας σάρωσης της δέσμης φωτός. Ένας άλλος λόγος για την ευρεία χρήση του είναι ότι δεν χρειάζεται να επεμβούμε στο δείγμα μέσω κάποιας επεξεργασίας. Με άλλα λόγια δεν είναι καταστρεπτική τεχνική.



Σχήμα 14: Αρχή λειτουργίας του συνεστιακού μικροσκοπίου. Η κόκκινη διαδρομή αφορά το σημείο του δείγματος το οποίο εστιάζεται στο κέντρο της οπής. Η μπλε και η πράσινη διαδρομή δείχνει την αποκοπή σημείων που βρίσκονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από τον αντικειμενικό φακό και πλησιέστερα σε αυτόν αντίστοιχα. Η πορτοκαλί διαδρομή δείχνει την αποκοπή σημείων που βρίσκονται στο εστιακό επίπεδο, αλλά όχι στον οπτικό άξονα του φακού.

Όσο αφορά την σάρωση του δείγματος⁷⁸, αυτή μπορεί να γίνει μέσω συστήματος καθρεφτών, το οποίο γίνεται με εκτροπή της δέσμης με κατάλληλο ρυθμό στρέψης. Άλλος τρόπος είναι με την ενεργητική μετατόπιση των φακών του μικροσκοπίου. Τέλος, αναφέρουμε την τεχνική του δίσκου Nipkow⁷⁹. Οι δίσκοι Nipkow περιέχουν τρύπες μικρής διατομής και σε σπειροειδή διάταξη. Καθώς ο δίσκος περιστρέφεται, διαφορετικές περιοχές του δείγματος φωτίζονται με αποτέλεσμα στο τέλος της διαδικασίας να έχουμε την ολική εικόνα του δείγματος.

Το συνεστιακό μικροσκόπιο μπορεί να είναι ανάκλασης⁷⁵, με την έννοια ότι η εικόνα που παίρνουμε στο τέλος είναι αποτέλεσμα συμβολής των ακτίνων που ανακλώνται στο δείγμα. Επίσης, χαρακτηρίζεται ως φθορισμού⁸⁰, εάν η εικόνα είναι αποτέλεσμα της συμβολής των ακτίνων του δείγματος, που προέρχονται από τη διέγερση της φθορίζουσας ουσίας μέσω της προσπίπτουσας δέσμης φωτός. Η πηγή φωτός μπορεί να είναι είτε λέιζερ είτε λαμπτήρας σε συνδυασμό με κάποιο φίλτρο. Επιπλέον, μπορεί μια διάταξη να περιέχει πάνω από ένα μήκος κύματος παρατήρησης. Αυτό

γίνεται είτε με χρήση πολλών λέιζερ είτε με κατάλληλα φίλτρα σε συνδυασμό με τους αντίστοιχους ανιχνευτές.⁷⁶ Τέλος, η τεχνική έχει συνδυαστεί και με AFM⁸² για συσχέτιση τριχοειδικών δυνάμεων με την μορφολογία των επιφανειών.

2.1.1 Θεωρία οπτικής-μικροσκοπίων

2.1.1.1 Οπτικά σφάλματα φακών

Γενικά, οποιαδήποτε οπτική διάταξη μπορεί να αποτυπώνει το είδωλο του δείγματος είτε παραμορφωμένο είτε σε συνδυασμό με τεχνητά είδωλα (artifacts), και επομένως να επηρεάζει την ανάλυση. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη και μη αμελητέα επίδραση διαφόρων σφαλμάτων που οφείλονται στη φύση του φωτός και στην αλληλεπίδραση του με την ύλη. Η χρήση κατάλληλων φακών και η σωστή ευθυγράμμιση εξαλείφει ή εξασθενεί αυτά τα σφάλματα. Οι εμπορικοί φακοί για συνεστιακή μικροσκοπία είναι πολύπλοκα συστήματα, έως και 10 φακών, για να διορθώνουν τα διάφορα σφάλματα.⁸³

Οπτικό σφάλμα^{84,85} ονομάζεται το φαινόμενο διάχυσης της εικόνα μιας σημειακής πηγής σε μια μικρή περιοχή γύρω από κάποιο σημείο του εστιακού επιπέδου. Με άλλα λόγια, είναι η απόκλιση από την ιδεατή κατάσταση και οφείλεται στη γεωμετρία των φακών και των κατόπτρων, στη γεωμετρία της δέσμης και την κυματική φύση του φωτός. Το οπτικό σφάλμα αυξάνει με την απομάκρυνση της πηγής από τον οπτικό άξονα των φακών και όταν η απόσταση του σημείου τομής του επιπέδου του ανοίγματος και της δέσμης φωτός από το κέντρο του ανοίγματος μεγαλώνει. Αυτό οφείλεται στην ισχύ της παραξονικής προσέγγισης:

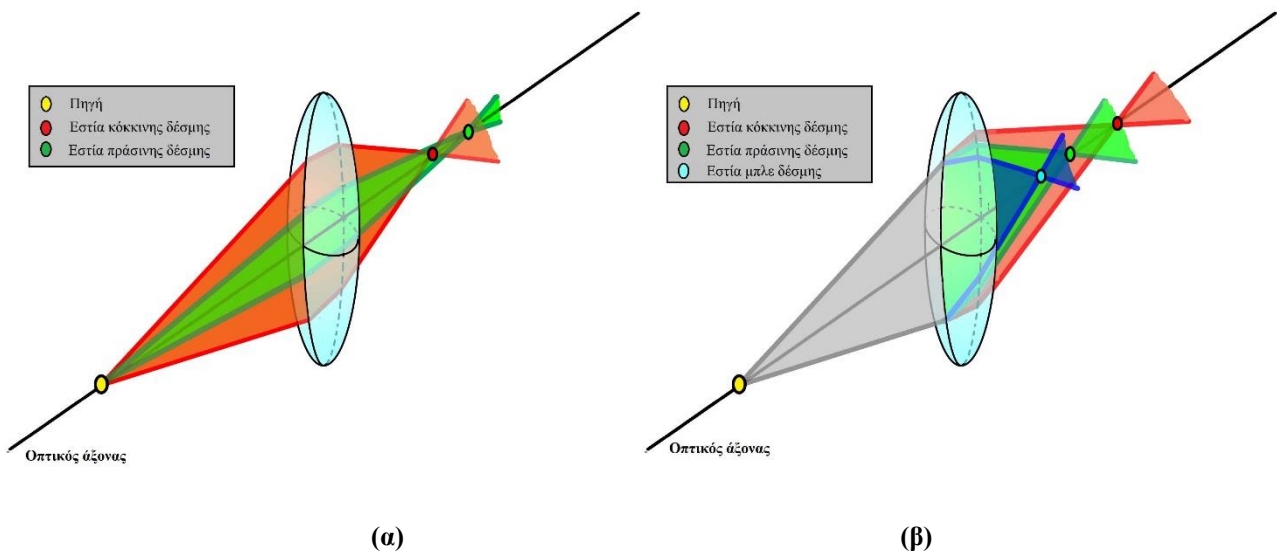
$$\sin \theta \cong \theta \quad (2.1)$$

Η προσέγγιση ισχύει μόνο για μικρές γωνίες, αλλιώς οι όροι $O(\theta^3)$ στην σχέση 2.2 δεν μπορούν να αγνοηθούν ως αμελητέες:

$$\sin \theta \cong \theta - \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} + \dots \quad (2.2)$$

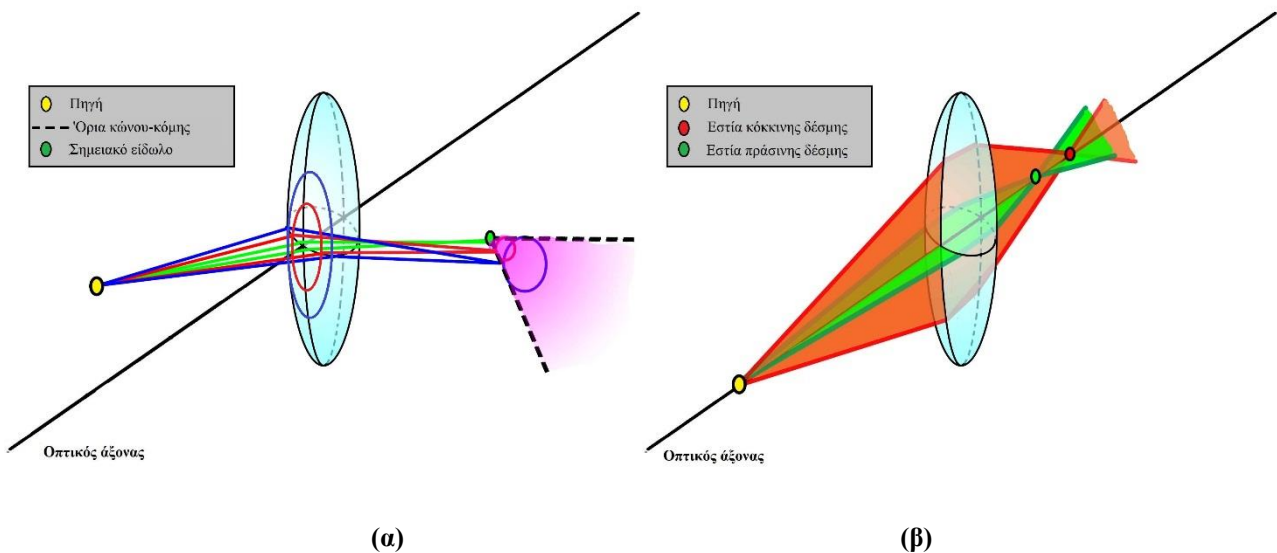
Σφαιρική εκτροπή: Ας θεωρήσουμε ένα φακό και τις ακτίνες που πέφτουν σ' αυτό από μία σημειακή πηγή πάνω στον οπτικό άξονα (σχήμα 15 (α)). Αν οι ακτίνες σχηματίζουν την ίδια γωνία με τις ευθείες που τέμνουν το κάτοπτρο κάθετα στα σημεία πρόσπτωσής τους, τότε όλες θα τέμνονταν σε μία μόνο εστία. Όμως, στην περίπτωση σφαιρικού φακού, όσο πιο μακριά από τον οπτικό άξονα είναι το σημείο πρόσπτωσης τόσο πιο κοντά στον φακό θα εστιάζονται οι ακτίνες. Δηλαδή θα υπάρχει μια εκτεταμένη κατά τον οπτικό άξονα κηλίδα και όχι ένα σημείο-είδωλο. Λύση της σφαιρικής εκτροπής αποτελεί η χρήση παραβολικών ή ασφαιρικών φακών. Επιπλέον, το σφάλμα περιορίζεται εάν η δέσμη φωτός προσπίπτει σε μια μικρή περιοχή γύρω από τον οπτικό άξονα του φακού, δηλαδή για μικρές γωνίες πρόσπτωσης.

Χρωματική εκτροπή: Η εστιακή απόστασή ενός φακού εξαρτάται από τον δείκτη διάθλασης τους. Αυτό συνεπάγεται ότι κάθε μήκος κύματος θα εστιάζεται σε διαφορετική θέση. Όταν ακτινοβολία πολλών μηκών κύματος περνά από έναν φακό, η εικόνα που σχηματίζεται εμφανίζει έγχρωμα άκρα (φαινόμενο διασποράς) (σχήμα 15 (β)). Περιορισμός του σφάλματος της χρωματικής εκτροπής αποτελεί η χρήση λέιζερ (σχεδόν μονοχρωματικό φως). Οι αχρωματικοί φακοί (συνδυασμός φακών με διαφορετικούς συντελεστές διασκεδασμού) είναι φακοί οι οποίοι κατασκευάζονται για την λύση αυτού ακριβώς του σφάλματος.



Σχήμα 15: Σχηματική αναπαράσταση (α) της σφαιρικής εκτροπής και (β) της χρωματικής εκτροπής.

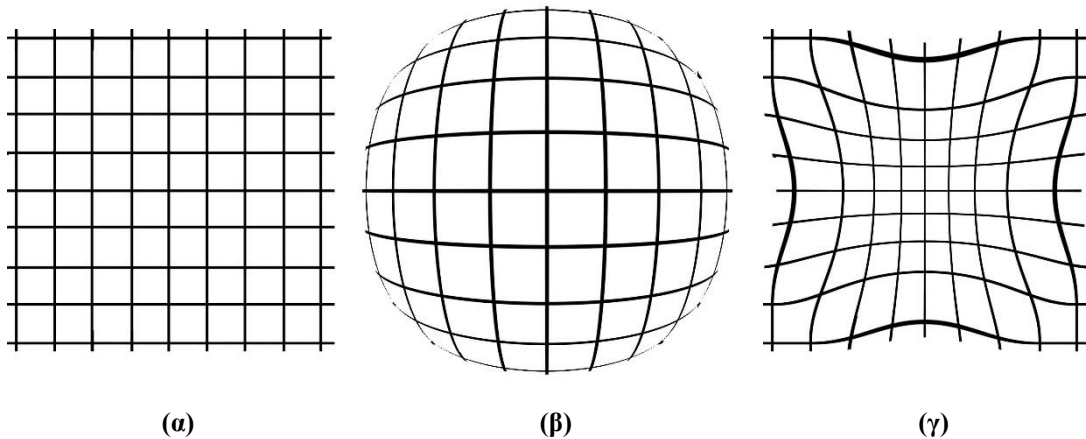
Κόμη: Το οπτικό σφάλμα που κάνει την εικόνα μιας σημειακής πηγής που βρίσκεται μακριά από τον οπτικό άξονα να αποτελείται από μια σειρά μερικά επικαλυπτόμενων δίσκων που αντιστοιχούν σε διαφορετικές δακτυλιοειδείς ζώνες του κατόπτρου ονομάζεται κόμη (σχήμα 16 (α)). Κάθε δίσκος αυξάνει σε μέγεθος και μειώνεται σε λαμπρότητα με την απόσταση από τον οπτικό άξονα. Δηλαδή δημιουργείται μία ουρά, όπως σε έναν κομήτη, εξού και η ονομασία του σφάλματος. Το σφάλμα της κόμης περιορίζεται, εάν η δέσμη φωτός προσπίπτει σε μια μικρή περιοχή γύρω από τον οπτικό άξονα του φακού, δηλαδή όταν ισχύει η παραξονική προσέγγιση.



Σχήμα 16: Σχηματική αναπαράσταση (α) του σφάλματος της κόμης και (β) του αστιγματισμού.

Αστιγματισμός: Σε έναν φακό ο οποίος εμφανίζει διαφορετικές καμπυλότητες, οι ακτίνες που ξεκινούν από το ίδιο σημείο αλλά εκτείνονται σε διαφορετικά επίπεδα εμφανίζουν και διαφορετικές εστιακές αποστάσεις (σχήμα 16 (β)). Το σφάλμα αυτό ονομάζεται αστιγματισμός. Ο αστιγματισμός μπορεί να διορθωθεί, αν η επιφάνεια πάνω στην οποία γίνεται εμφάνιση της εικόνα δεν θα είναι μια επίπεδη αλλά καμπύλη. Επιπλέον, για έναν σφαιρικό φακό δεν υφίσταται αυτό το σφάλμα, αφού οι κανονικές καμπυλότητες σε αυτούς είναι ίσες.

Παραμόρφωση: Η καταστροφή της γεωμετρικής ομοιότητας ανάμεσα στο παρατηρούμενο αντικείμενο και την εικόνα του λόγω μεταβολής της μεγέθυνσης κατά μήκος του εστιακού επιπέδου. Δηλαδή, μια ευθεία γραμμή στο παρατηρούμενο αντικείμενο παύει να είναι ευθεία γραμμή στην εικόνα του. Υπάρχουν τρία είδη παραμόρφωσης: "βαρελιού", "μαξιλαριού" και η γραμμική παραμόρφωση (σχήμα 17). Στο πρώτο είδος παραμόρφωσης, η μεγέθυνση είναι μεγαλύτερη στα κεντρικά σημεία της εικόνας παρά στα άκρα αυτής. Στην αντίθετη περίπτωση, κάνουμε λόγο για παραμόρφωση "μαξιλαριού". Στην γραμμική περίπτωση όλα τα σημεία μεγεθύνονται το ίδιο και επομένως η εικόνα είναι όμοια του παρατηρούμενου αντικειμένου. Τέλος, αναφέρω ότι γίνεται η εικόνα να φέρει συνδυασμό των παραπάνω παραμορφώσεων.



Σχήμα 17: Είδη παραμόρφωσης: (α) γραμμική, (β) "βαρελιού" και (γ) "μαξιλαριού".

2.1.1.2 Παχείς φακοί

Για πραγματικούς φακούς, η εστιακή απόσταση συνυπολογίζει το πάχος του φακού d (μήκος φακού κατά μήκος του οπτικού άξονα). Αυτή η εστιακή απόσταση του φακού ονομάζεται ενεργός (*EFL*: Effective Focal Length) και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + \frac{d(n-1)^2}{nR_1R_2} \quad (2.3)$$

Όπου n ο λόγος των δεικτών διάθλασης μεταξύ φακού και περιβάλλοντος χώρου και R_1, R_2 οι ακτίνες καμπυλότητας της εμπρόσθιας και της οπίσθιας πλευράς του φακού αντίστοιχα.

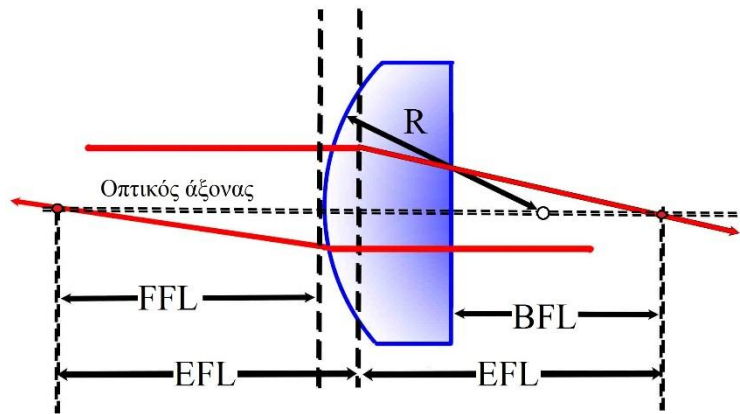
Σημαντικά χαρακτηριστικά του φακού είναι και η εμπρόσθια εστιακή απόσταση (*FFL*: Front Focal Length) και η οπίσθια εστιακή απόσταση (*BFL*: Back Focal Length). Η *FFL* ορίζεται ως η απόσταση, κατά μήκος του οπτικού άξονα, μεταξύ εμπρόσθιας εστίας του φακού και της εμπρόσθιας επιφάνειας αυτού. Αντίστοιχα, η *BFL* ορίζεται ως η απόσταση, κατά μήκος του οπτικού άξονα, μεταξύ της οπίσθιας εστίας και της οπίσθιας επιφάνειας του φακού⁸⁴.

Επειδή οι φακοί που χρησιμοποιήθηκαν στην διάταξη του μικροσκοπίου (Ενότητα 2.1.2) ήταν επιπεδόκυρτοι, αναφέρουμε εδώ τις σχέσεις υπολογισμού των *FFL*, *EFL* και *BFL* επιπεδόκυρτου φακού. Σημειώνουμε ότι η ακτίνα καμπυλότητας της οπίσθιας επιφάνειας (επίπεδο) είναι άπειρη και επιπλέον θέτουμε $R_1=R$ (σχήμα 18). Επομένως έχουμε:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \frac{1}{R} \quad (2.4)$$

$$FFL = f \quad (2.5)$$

$$BFL = f \left[1 - \frac{d(n-1)}{nR} \right] \quad (2.6)$$

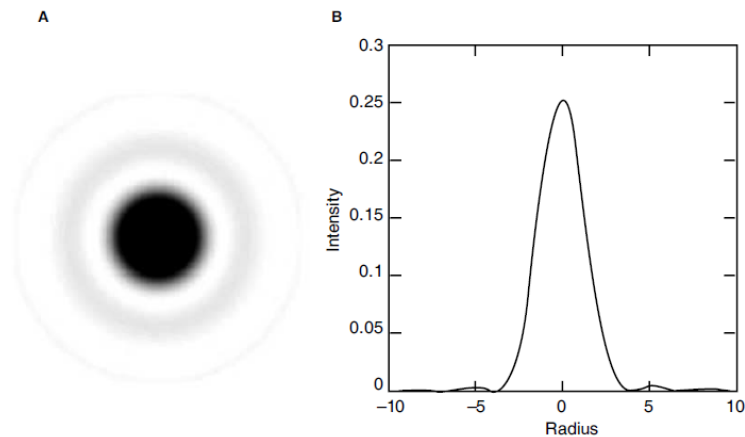


Σχήμα 18: Χαρακτηριστικά παχύ επιπεδόκυρτου φακού.

2.1.1.3 Ανοίγματα (οπές)

Ακόμη και όταν εξαλείψει όλα τα σφάλματα στους φακούς, μια σημειακή πηγή δεν θα αντιστοιχεί σε ένα σημειακό είδωλο⁷⁹. Αυτό οφείλεται στη κυματική φύση του φωτός. Πιο συγκεκριμένα, όταν το φως περνάει από μια σχισμή εμφανίζεται το φαινόμενο της περίθλασης. Επιπλέον, κάθε φακός μπορεί να θεωρηθεί κυκλική οπή, με αποτέλεσμα το φως να περιθλάται σε αυτόν. Στην περίπτωση κυκλικών οπών (π.χ. φακών) έχουμε την εμφάνιση του δίσκου Airy (σχήμα 19) λόγω περίθλασης, η ακτίνα r του οποίου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$r = 1.22 \frac{\lambda \cdot f}{D} = 1.22 \cdot \lambda \cdot F\# = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (2.7)$$



Σχήμα 19: **A)** Εικόνα περίθλασης φωτός από κυκλική οπή (ανεστραμμένη εικόνα: όσο πιο μαύρη μια περιοχή τόσο μεγαλύτερη η ένταση του φωτός). **B)** Το αντίστοιχο διάγραμμα έντασης-ακτινικής απόστασης από το κέντρο του δίσκου του Airy ((A) μαύρος δίσκος, (B) ορίζεται από τα γειτονικά ελάχιστα του ολικού μεγίστου)⁸⁶.

Όπου f η εστιακή απόσταση του φακού και D η διάμετρος του, $F\#$ ο αριθμός F του φακού και λ το μήκος κύματος της δέσμης φωτός. Η ποσότητα NA ονομάζεται αριθμητικό άνοιγμα (numerical aperture) και σχετίζεται με το μισό της γωνίας κορυφής θ του κώνου ο οποίος περιέχει τις ακτίνες που συλλέγονται από το άνοιγμα όταν αυτό ακτινοβολείται από σημειακή πηγή. Η NA δίνεται από τη σχέση:

$$NA = n \sin \theta \quad (2.8)$$

Με n το δείκτη διάθλασης του περιβάλλοντος χώρου.

Δύο σημαντικές ποσότητες, όσο αφορά την σχέση ειδώλου-πηγής, είναι η συνάρτηση ανάπτυξης σημείου (point spread function - PSF) και η συνάρτηση μεταφοράς διαμόρφωσης (modulation transfer function - MTF)⁸⁴.

PSF: Χωρική δισδιάστατη συνάρτηση η οποία δίνει το προφίλ ενός ειδώλου μιας σημειακής πηγής.

MTF: Συνάρτηση του χώρου των συχνοτήτων, η οποία δείχνει τον βαθμό στον οποίο ένα οπτικό σύστημα μπορεί να αποδώσει στο είδωλο την αντίθεση της πηγής.

Οι δύο αυτές συναρτήσεις σχετίζονται μεταξύ τους, αφού αποτελούν ζεύγος μετασχηματισμού Fourier. Εκτεταμένη MTF στον χώρο των συχνοτήτων (μεγάλη συχνότητα αποκοπής) οδηγεί σε συγκεντρωμένο είδωλο (πλησιάζει συνάρτηση δέλτα (σημείο)).

Τέλος, σημειώνω ότι, επειδή η αύξηση της χρονική διακριτικής ικανότητας έχει επίπτωση στην γνώση μας όσο αφορά τον χώρο των συχνοτήτων, και κατ' επέκταση στην χωρική διακριτική ικανότητα πρέπει να υπάρξει συμβιβασμός μεταξύ των δύο.

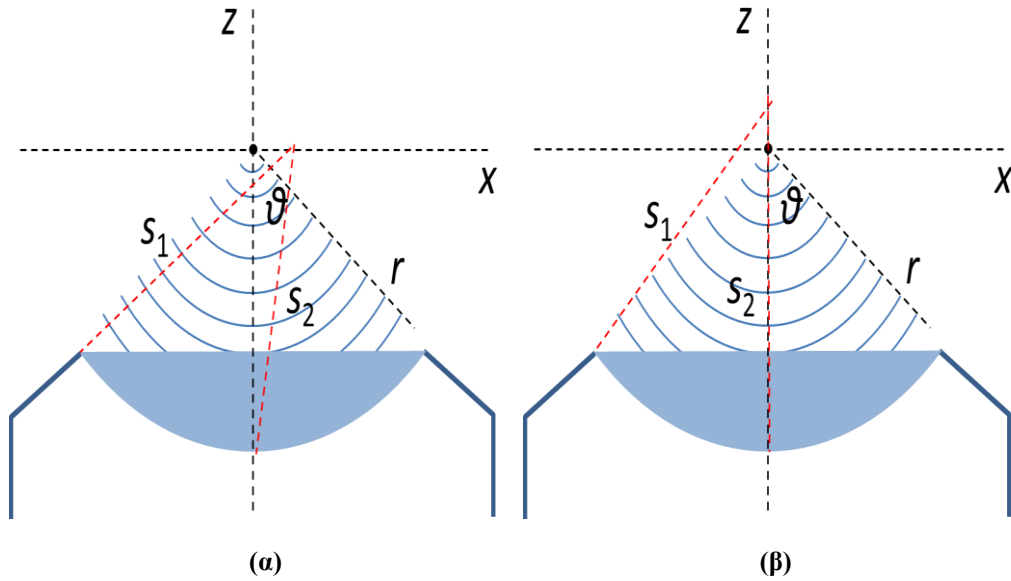
2.1.1.4 Διακριτική Ικανότητα

Η διακριτική ικανότητα ενός μικροσκοπίου εκφράζει την διάσταση του μικρότερου αντικειμένου που μπορεί να παρατηρηθεί με το όργανο.

Η διακριτική ικανότητα περιορίζεται λόγω περίθλασής και δίνεται από τη σχέση 2.7 σύμφωνα με το κριτήριο Rayleigh.

Κριτήριο Rayleigh: Τα είδωλα δύο σημειακών πηγών διακρίνονται μεταξύ τους εφόσον το μέγιστο (κέντρο δίσκου Airy) του ενός συμπίπτει τουλάχιστον με το πρώτο ελάχιστο του άλλου. Με άλλα λόγια εάν τα είδωλά απέχουν, το λιγότερο, απόσταση ίση με την ακτίνα Airy (μετρημένη από το κέντρο των δίσκων).

Κριτήριο FWHM: Τα είδωλα δύο σημειακών πηγών διακρίνονται μεταξύ τους, εφόσον η απόσταση μεταξύ τους (κέντρο δίσκου Airy) είναι το λιγότερο ίση με FWHM (Full width at half maximum), δηλαδή με το εύρος πλάτους μεταξύ των σημείων με τη μισή ένταση του μεγίστου.



Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση οπτικού δρόμου κεντρικού και περιφερειακού σημείου του αντικειμενικού φακού με σκοπό τον υπολογισμό **α)** της πλευρικής και **β)** αξονικής ανάλυσης.

Παρακάτω ακολουθεί ένας απλοποιημένος υπολογισμός της πλευρικής Δx και αξονικής Δz διακριτικής ικανότητας η οποία εξαρτάται κυρίως από τον αντικειμενικό φακό. Το κύμα στην έξοδο του φακού είναι σφαιρικό και μόνο στην εστία υπάρχει συμφωνία φάσης για τα κύματα που ξεκινούν από κάθε σημείο του φακού. Η απαίτηση είναι η εύρεση του πρώτου γειτονικού ελαχίστου σε κάθε άξονα, δηλαδή να έχουμε καταστρεπτική συμβολή από τις ακτίνες που προέρχονται από το περιφέρεια και από το κέντρο του φακού-οπής. Με άλλα λόγια, εάν s_1 και s_2 είναι οι οπτικοί δρόμοι των σημείων της περιφέρειας και του κέντρου, τότε η παραπάνω απαίτηση γράφεται ως εξής:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{\lambda}{2} \quad (2.9)$$

Πλευρική ανάλυση (άξονας x): Η διαφορά δρόμου (σχήμα 20 (α)) είναι:

$$\begin{aligned} \Delta s &= \sqrt{r^2 \cos^2 \vartheta + (x + r \sin \vartheta)^2} - \sqrt{r^2 + x^2} = \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \\ &\sqrt{\cos^2 \vartheta + \left(\frac{x}{r} + \sin \vartheta\right)^2} - \sqrt{1 + \left(\frac{x}{r}\right)^2} = \frac{\lambda}{2r} \xrightarrow{r \gg x, \lambda} \\ x &\approx \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Παρατηρούμε ότι η διακριτική ικανότητα στον άξονα είναι αντιστρόφως ανάλογος του αριθμητικού ανοίγματος NA και ανάλογος του μήκους κύματος λ .

Αξονική ανάλυση (άξονας z): Η διαφορά δρόμου (σχήμα (β)) είναι:

$$\begin{aligned} \Delta s &= \sqrt{r^2 + z^2 - 2rz \cos(\pi - \vartheta)} - (r + z) = \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \\ &\sqrt{r^2 \sin^2 \vartheta + (z + r \cos \vartheta)^2} - (r + z) = \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \\ &\sqrt{\cos^2 \vartheta + \left(\frac{z}{r} + \sin \vartheta\right)^2} - (r + z) = \frac{\lambda}{2r} \xrightarrow{r \gg z, \lambda} \end{aligned}$$

$$z \approx \frac{\lambda}{4 \sin^2 \theta} \quad (2.11)$$

Παρατηρούμε ότι η διακριτική ικανότητα στον άξονα είναι αντιστρόφως ανάλογος του τετραγώνου του αριθμητικού ανοίγματος NA^2 και ανάλογος του μήκους κύματος λ . Επομένως, η αξονική ανάλυση προκύπτει χειρότερη της πλευρικής.

Ο υπολογισμός της διακριτικής ικανότητας (αν και πολύπλοκος) ενός οργάνου μπορεί να γίνει μέσω της **PSF**. Το αποτέλεσμα ενός τέτοιου υπολογισμού για την διακριτική ικανότητα κατά την αξονική διεύθυνση, δίνει το εξής⁷⁸:

$$FWHM_{αξονική} = \Delta z = c_1 \cdot \frac{\lambda}{n - \sqrt{n^2 - NA^2}} \quad (2.12)$$

και η διακριτική ικανότητα στην πλευρική διεύθυνση είναι:

$$FWHM_{πλευρική} = \Delta x = c_2 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (2.13)$$

Όπου c_1, c_2 σταθερές οι οποίες εξαρτώνται από τη σχέση διαμέτρου σχισμής-δίσκου Airy. Στην περίπτωση ιδανικού συνεστιακού μικροσκοπίου έχουμε $c_1=0.37$ και $c_2=0.64$ ⁸⁷.

2.1.1.5 Εικόνα συμβολής

Το μικροσκόπιο το οποίο στήθηκε στο εργαστήριο ήταν ένα συνεστιακό μικροσκόπιο ανάκλασης και επομένως σε αυτή την υποενότητα θα αναφερθεί ο τρόπος σχηματισμού της εικόνας λόγω συμβολής. Όπως έχει αναφερθεί ήδη, ένα συνεστιακό μικροσκόπιο ανάκλασης βασίζεται στην δημιουργία της εικόνας του παρατηρούμενου αντικειμένου μέσω της συμβολής ακτινών⁷⁶, οι οποίες ανακλώνται από επίπεδα που βρίσκονται σε ένα εύρος Δz (σχέση 2.12) γύρω από το κέντρο εστίασης. Επιλέγουμε NA τέτοιο ώστε να ανιχνεύουμε ταυτόχρονα τις δύο ανακλώμενες δέσμες από την πάνω επιφάνεια της υδρόφοβης επιφάνειας και τη κάτω επιφάνεια της σταγόνας, αλλά όχι άλλες ανακλάσεις (ούτε πολύ μικρό ούτε πολύ μεγάλο εύρος της PSF στον άξονα z).

Για τη θεωρητική ανάλυση (σχήμα 21) θα θεωρήσουμε ως παρατηρούμενο αντικείμενο ένα καμπύλο αντικείμενο (π.χ. μια σταγόνα) που βρίσκεται σε ύψος h πάνω από μια στερεή επίπεδη και διαφανή επιφάνεια (π.χ. μια αντικειμενοφόρο πλάκα). Επιπλέον, θέτουμε ως n_s, n_c, n_o και n_e τον δείκτη διάθλασης της επίπεδης επιφάνειας, του αντικειμένου παρατήρησης, του περιβάλλοντος χώρου μεταξύ αντικειμενικού φακού και της στερεής επιφάνειας, και του περιβάλλοντος χώρου μεταξύ αντικειμένου και της επίπεδης επιφάνειας αντίστοιχα.⁸⁸ Επίσης, ο αντικειμενικός φακός συλλέγει ακτίνες που περιέχονται σε κώνο με γωνία κορυφής α :

$$\alpha = 2\theta = 2 \sin^{-1} \left(\frac{NA}{n_o} \right) \quad (2.14)$$

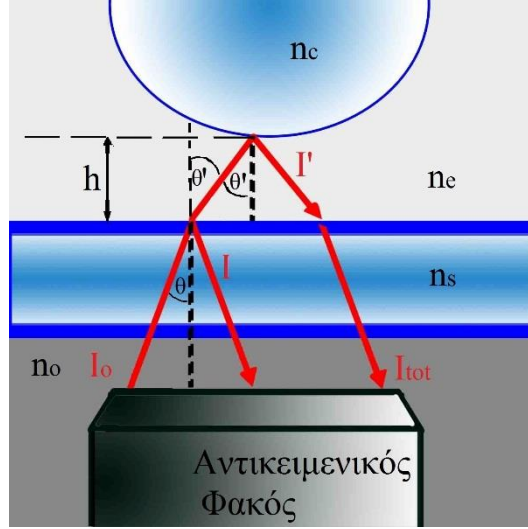
Επιπροσθέτως, υποθέτουμε ότι οι ακτίνες που θα συμβάλουν είναι αυτές που ανακλώνται από την πάνω επιφάνεια του γυαλιού (η επίπεδη στερεή επιφάνεια για διευκόλυνση) και την επιφάνεια του αντικειμένου. Η ανακλώμενη ακτίνα του αντικειμένου προέρχεται από τη διαθλώμενη ακτίνα στην πάνω επιφάνεια του γυαλιού και επομένως περιέχεται σε έναν κώνο με γωνία κορυφής α' :

$$\alpha' = 2\theta' = 2 \sin^{-1} \left(\frac{n_s NA}{n_e n_o} \right) \quad (2.15)$$

Η σχέση 2.15 προέρχεται από τον συνδυασμό της σχέσης 2.8 και του νόμου του Snell:

$$\frac{n_s}{n_e} = \frac{\sin \theta'}{\sin \theta} \quad (2.16)$$

Η φάση της ανακλώμενης ακτίνας διατηρεί την φάση της προσπίπτοντος ακτίνας εφόσον το φως διαδίδεται από την αραιότερη περιοχή προς την πυκνότερη ($\delta=0$). Στην αντίθετη περίπτωση, η ανακλώμενη ακτίνα φέρει αλλαγή φάσης ίση με π ($\delta=\pi$).



Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση της προέλευσης της εικόνας συμβολής

Η ένταση των ανακλώμενων ακτινών I (ανάκλαση στην πάνω επιφάνεια του γυαλιού) και I' (ανάκλαση στην επιφάνεια του αντικειμένου) εξαρτώνται από τους συντελεστές ανάκλασης ως εξής:

$$I = r_{se}^2 I_0 \quad (2.17)$$

$$I' = r_{ec}^2 (1 - r_{se}^2) I_0 \quad (2.18)$$

Οι συντελεστές ανάκλασης εξαρτώνται από την πόλωση του προσπίπτοντος φωτός. Οι συντελεστές ανάκλασης για πόλωση κάθετα \perp και παράλληλα \parallel στην προσπίπτουσα επιφάνεια δίνονται από τις σχέσεις Fresnel:

$$r_{ij}^{\perp} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_j \cos \theta_j}{n_i \cos \theta_i + n_j \cos \theta_j} \quad (2.19)$$

$$r_{ij}^{\parallel} = \frac{n_j \cos \theta_i - n_i \cos \theta_j}{n_j \cos \theta_i + n_i \cos \theta_j} \quad (2.20)$$

Όπου οι δείκτες i, j δείχνουν το μέσο στην οποία διαδίδεται η ανακλώμενη δέσμη και η διαθλώμενη αντίστοιχα.

Τέλος, η ένταση της εικόνας συμβολής I_{tot} προκύπτει να είναι⁷²:

$$I_{tot} = 4\pi \sin^2 \frac{\alpha'}{2} \left\{ I + I' + 2\sqrt{II'} \frac{\sin[2kh(x,y) \sin^2 \frac{\alpha'}{2}]}{2kh(x,y) \sin^2 \frac{\alpha'}{2}} \cos[2kh(x,y) (1 - \sin^2 \frac{\alpha'}{2}) + \delta] \right\} \quad (2.21)$$

Στην πραγματικότητα η ολική τελική ένταση είναι εξασθενημένη λόγω της διέλευσης της δέσμης από τα διάφορα οπτικά συστήματα του μικροσκοπίου. Αυτό έχει επίπτωση στα σημεία χαμηλής έντασης. Επιπλέον, επειδή οι ακτίνες ανακλώνται και από άλλες επιφάνειες όπως είναι η κάτω πλευρά του γυαλιού η τελική εικόνα μπορεί να έχει υπόβαθρο-θόρυβο λόγω συμβολής γειτονικών επιπέδων.

Όταν έχουμε σφαίρα, η εικόνα συμβολής θα αποτελείται από κροσσούς συμβολής σε μορφή δακτυλίων, η απόσταση μεταξύ των οποίων θα μειώνεται όσο παρατηρούμε μακριά από το κέντρο της σφαίρας.⁸⁰ Στην περίπτωση σφήνας ή κεκλιμένου επιπέδου παρατηρούμε κροσσούς συμβολής σε μορφή λωρίδων που ισαπέχουν μεταξύ τους. Και στις δύο περιπτώσεις οι κροσσοί εξασθενούν όσο αυξάνει η απόσταση του αντικειμένου από το γυαλί.

2.1.2 Συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης λέιζερ (LSCM)

Το μικροσκόπιο το οποίο στήθηκε από εμάς (Τσεκερίδης Χάρης, Παπαδόπουλος Περικλής) και χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία ήταν ένα συνεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης (LSCM) με τη δυνατότητα χρήσης δύο διαφορετικών δεσμών λέιζερ. Επιπλέον, το συγκεκριμένο μικροσκόπιο είναι αναστραμμένο, με την έννοια ότι το δείγμα φωτίζεται από την κάτω πλευρά κάτι που είναι απαραίτητο για τα φαινόμενα που μελετάμε.

2.1.2.1 Εξαρτήματα του μικροσκοπίου

Το μικροσκόπιο στεγάζεται σε σκιερό μέρος, σε φωτεινότητα στην οποία οι εικόνες του μικροσκοπίου δεν επηρεάζονται από αυτήν. Επίσης στήθηκε σε οπτικό τραπέζι απομονωμένο από υπόλοιπα όργανα, υπολογιστές για να μειωθούν οι δονήσεις.

Τα εξαρτήματα που χρησιμοποιήθηκαν στην διάταξη ήταν οπτικές ράγες, βάσεις στήριξης οπτικών συστημάτων, καθρέφτες, φακοί, διαχωριστές δέσμης, πολωτές και λέιζερ. Η διάταξη φαίνεται στα σχήματα 22 και 23.

Λέιζερ: Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η διάταξη στήθηκε έτσι ώστε να επιτρέπει χρησιμοποίηση δύο διαφορετικών δεσμών λέιζερ. Το πρώτο **L1** είναι λέιζερ στερεάς κατάστασης (μοντέλο CPS532, Thorlabs), μήκους κύματος 532 nm και ισχύς 4.5 mW. Το δεύτερο λέιζερ διόδου **L2** έχει μήκος κύματος 514.4 ± 1.2 nm. (ισχύς 5 mW). Επιπλέον, να σημειωθεί ότι η δέσμη έχει κυκλική και ελλειπτική διατομή αντίστοιχα.

Διαχωριστές δέσμης: Τόσο ο διαχωριστής δέσμης **BS1** (κύβος), όσο και ο διαχωριστής δέσμης **BS2** (ορθογώνιο παραλληλόγραμμο), είχαν 50% ποσοστό ανακλαστικότητας. Οι διαχωριστές, αν και απαραίτητοι επιδρούν αρνητικά στην ένταση της δέσμης λέιζερ που φτάνει στην φωτοδίοδο. Συγκεκριμένα, η δέσμη των λέιζερ φτάνει στη φωτοδίοδο με ένταση μειωμένη κατά 12.5%, αφού η δέσμη περνάει μία φορά από τον κυβικό διαχωριστή δέσμης και δύο από τον ορθογώνιο.

Φακοί: Τέσσερις διαφορετικοί φακοί χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη. Οι φακοί **Φ1** (εστιακή απόσταση $f=100$ mm, αχρωματικός και επιπεδόκυρτος, Newport) και **Φ2** ($f=200$ mm, αχρωματικός και επιπεδόκυρτος, Newport) αποτέλεσαν μικροσκόπιο Kepler που σκοπό είχε την επέκταση-μεγέθυνση της δέσμης λέιζερ και την κατεύθυνσή της στην είσοδο του αντικειμενικού φακού. Ο διπλασιασμός της διατομής της δέσμης έχει ως αποτέλεσμα τον ομοιόμορφο φωτισμό της πίσω πλευράς του αντικειμενικού και την πλήρη χρήση του αριθμητικού ανοίγματός του. Ο φακός **Φ3** ($f_3=80$ mm, αχρωματικός και επιπεδόκυρτος, Newport) έχει σκοπό την εστίαση της δέσμης λέιζερ στην οπή βελόνας και κατ' επέκταση την απεικόνιση του δείγματος στην φωτοδίοδο. Επιπλέον, ο φακός **Φ4** ($f_4=300$ mm, αχρωματικός και επιπεδόκυρτος, Ealing) τοποθετήθηκε μπροστά από το δεύτερο λέιζερ διόδου με σκοπό την ευθυγράμμιση της δέσμης του. Τέλος, σημειώνω ότι η δέσμη περνάει από το κέντρο των φακών και όλοι οι φακοί φέρουν την επίπεδη πλευρά τους προς την πλευρά της παράλληλης δέσμης του λέιζερ, με σκοπό την μείωση των σφαιρικών σφαλμάτων των φακών.

Αντικειμενικός φακός: Ο αντικειμενικός φακός **O** (10x/0.25 plan Achromat, Infinity corrected, American optical) επιλέχθηκε με βάση την βέλτιστη ανάλυση και την περιοχή σάρωσης πάνω στο

δείγμα. Με άλλα λόγια, επέτρεπε τόσο την διάκριση σημαντικών λεπτομερειών στο δείγμα, όσο και την ταυτόχρονη ανάλυση μεγάλου μέρους του δείγματος (επιφάνεια-σταγόνα), έως 1.5x1.5 mm.

Φωτοδίοδος: Η φωτοδίοδος **P** (OPT101, Texas Instruments) είναι έγκλειστη σε μαύρο κουτί με τέτοιο τρόπο ώστε να μην επιτρέπει καθόλου διάχυτο φως να φτάνει σε αυτήν. Το μόνο σημείο στο οποίο είναι περατό το κουτί, είναι η κυκλική οπή διαμέτρου 25 μm(μοντέλο 910PH-25, Newport). Το φασματικό εύρος απόκρισης της διόδου είναι 300-1100 nm, το οποίο την καθιστά κατάλληλη για τα λείζερ (πράσινο) που χρησιμοποιήθηκαν.

Σαρωτής: Το ρόλο του σαρωτή δέσμης **G** παίζει ένα σύστημα δύο καθρέφτων x-y οι οποίοι λειτουργούν μέσω γαλβανόμετρου (μοντέλο AT-15, Guangzhou Sevenstar Technology Co.,Ltd (Κίνα)). Αναλυτικότερα, η συχνότητα σάρωσης pixelείναι 80 kHz, δηλ. 12.5 μs/pixel. Η γωνία στροφής του καθρέφτη ακολουθεί μια πριονωτή συνάρτηση. Η εικόνα δημιουργείται μόνο κατά την κίνηση του καθρέφτη προς τη μία κατεύθυνση και όχι και κατά την επαναφορά (διαρκεί λιγότερο χρόνο) του καθρέφτη στην αρχική του κατάσταση. Εφόσον, ολοκληρωθεί η σάρωση μιας γραμμής, τότε θα στραφεί καθρέφτης που αφορά τον άξονα x. Η σάρωση στον άξονα y είναι πιο αργή και γίνεται γραμμή-γραμμή.

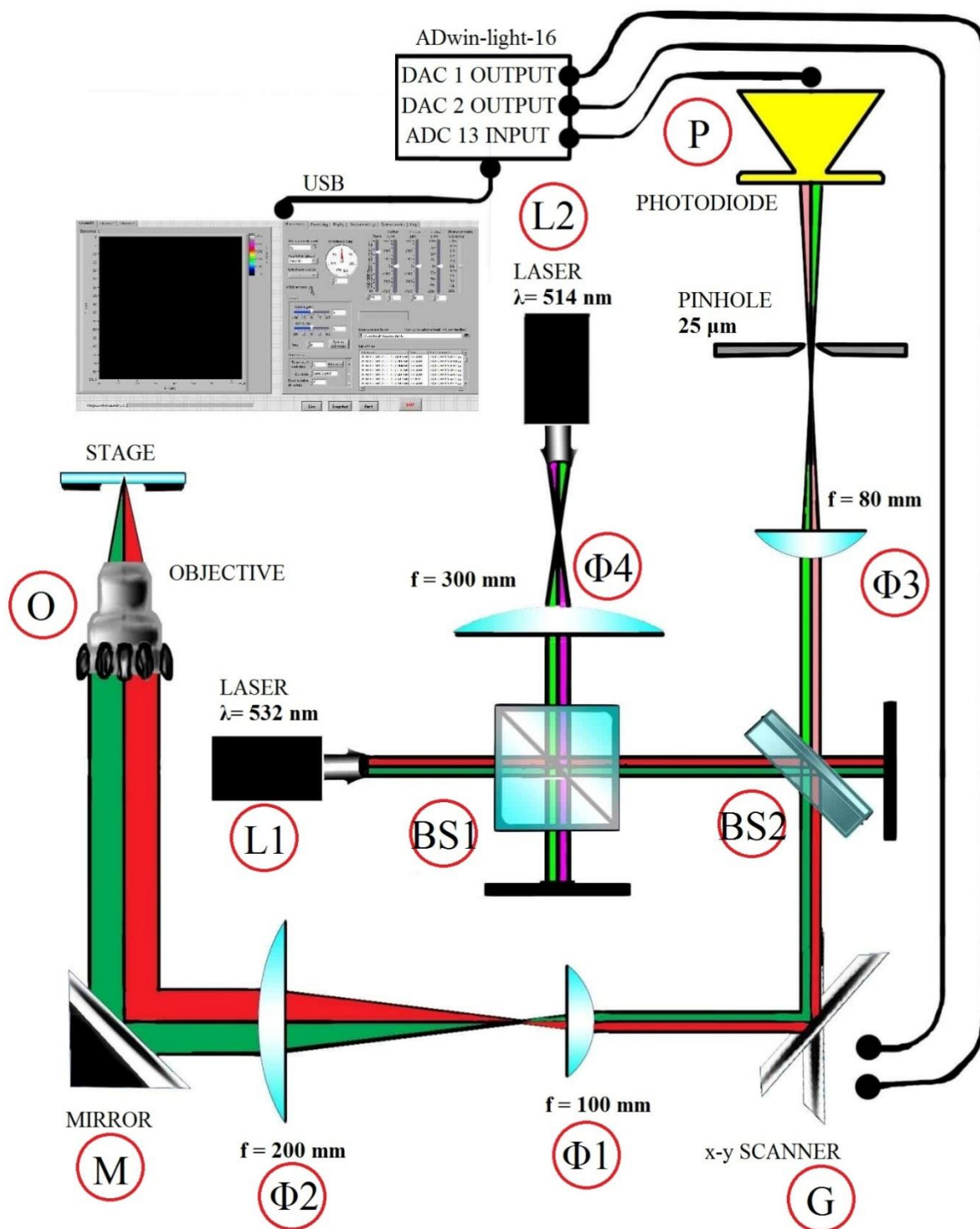
Τράπεζα δείγματος: Η τράπεζα πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα έχει δυνατότητα χειροκίνητης ρύθμισης και στους τρεις άξονες και επομένως μπορεί να γίνει ο εντοπισμός του απαιτούμενου επιπέδου εστίασης.

Σύριγγα: Για την δημιουργία σταγόνων πάνω στο δείγμα-επιφάνεια χρησιμοποιήθηκε γυάλινη σύριγγα (#1702, Hamilton) χωρητικότητας 25 μL, με βελόνα από ανοξείδωτο ατσάλι, διαμέτρου 12.5 μm και αεροστεγής. Το σφάλμα στη μέτρηση του όγκου ήταν 0.12 μL (μικρότερη υποδιαστολή της σύριγγας 0.25 μL). Η μύτη της βελόνας ήταν καλυμμένη με ένα λεπτό στρώμα PTFE, για μείωση της επιφανειακής τάσης μεταξύ της βελόνας και του υγρού, που περιείχε η σύριγγα.

2.1.2.2 Λήψη δεδομένων και απεικόνιση

Η καταγραφή των δεδομένων γίνεται σε πραγματικό χρόνο μέσω του συστήματος Adwin (κάρτα ADwin-light-16, Jäger). Η τάση στην έξοδο της φωτοδίοδου, η οποία είναι συνδεδεμένη στην αναλογική είσοδο ADC 13, μετατρέπεται σε ψηφιακή με ρυθμό 80 kHz, που αντιστοιχεί στο ρυθμό σάρωσης των pixel. Η ρύθμιση της σάρωσης γίνεται μέσω της σύνδεσης του σαρωτή x-y στους ακροδέκτες DAC 1 OUTPUT και DAC 2 OUTPUT (έλεγχος του x και y καθρέφτη αντίστοιχα). Βλέπε σχήμα 22. Η τάση για τον άξονα x είναι περίπου πριονωτή. Μόλις σαρωθεί μια γραμμή, μετατοπίζεται ο καθρέφτης y στην επόμενη, με μικρή αλλαγή της τάσης DAC2. Επομένως, η περίοδος της τάσης στον καθρέφτη x (DAC1) ισούται με το χρόνο σάρωσης μιας γραμμής, ενώ στον καθρέφτη y με το χρόνο ολοκλήρωσης της εικόνας xy. Η λήψη των δεδομένων λαμβάνονται μέσω ενός προγράμματος ADwin, το οποίο γράφτηκε από τον καθηγητή Περικλή Παπαδόπουλο.

Η απεικόνιση των δεδομένων στην οθόνη του υπολογιστή απαιτεί αρχικά την μεταφορά των δεδομένων του συστήματος ADwin στον κύριο υπολογιστή μέσω USB. Κατά δεύτερον μέσω προγράμματος στο LabView, το οποίο γράφτηκε από τον Καθ. Περικλή Παπαδόπουλο, τα δεδομένα επεξεργάζονται με σκοπό την απεικόνιση αυτών σε μορφή εικόνας σε πραγματικό χρόνο. Επιπλέον δυνατότητες του προγράμματος είναι η ρύθμιση της περιοχής λήψης της εικόνας (μεγέθυνση, μετατόπιση x-y), της ανάλυσης της εικόνας (αριθμός pixelστους δύο άξονες), του διαστήματος χρόνου μεταξύ διαδοχικών εικόνων (ύπαρξη κατωφλίου ανάλογο της ανάλυσης της εικόνας) και της ευαισθησίας της φωτοδίοδου (δεν θέλουμε να υπάρχει κορεσμός της έντασης).

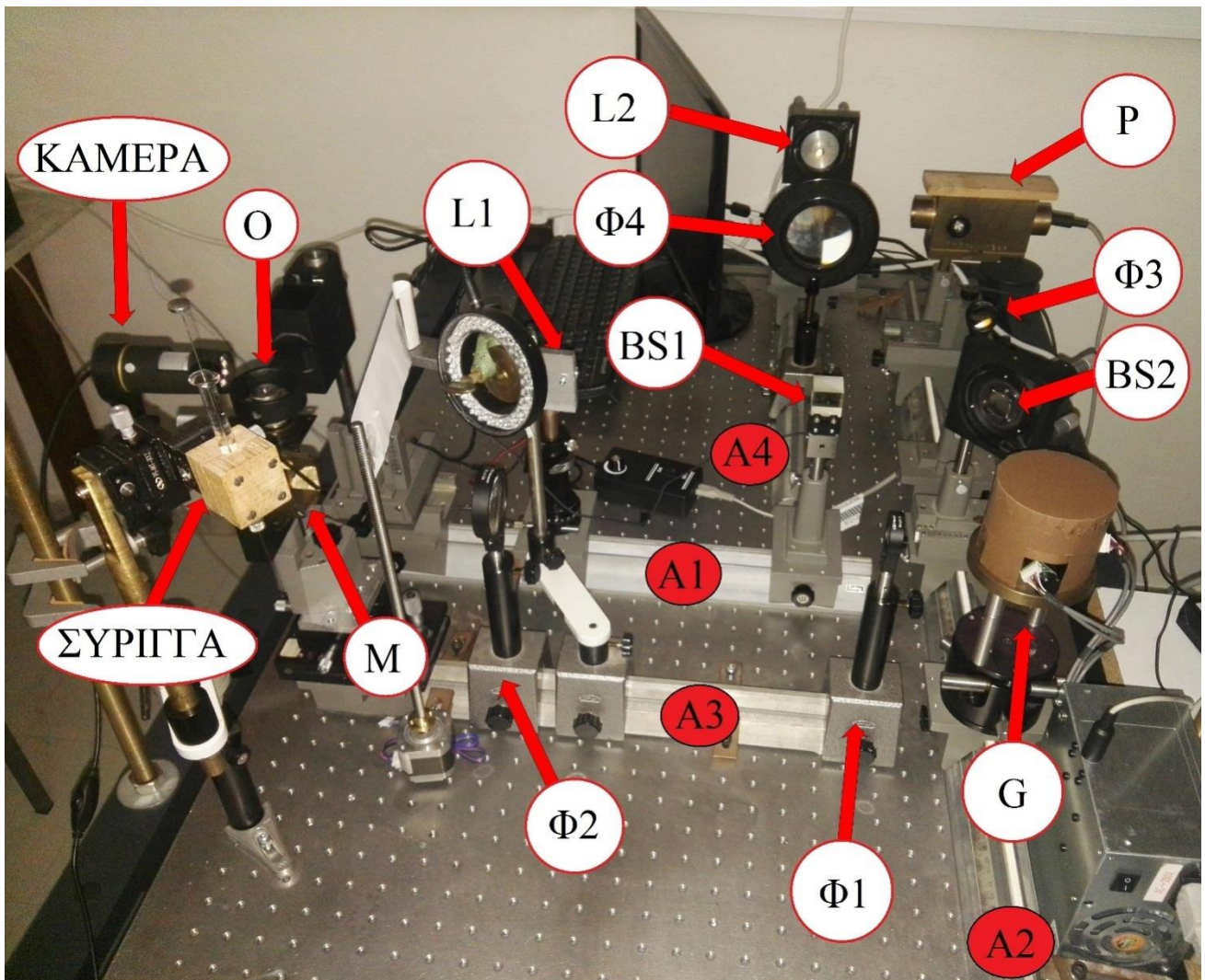


Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση του LSCM. Στην πραγματικότητα, τα εξαρτήματα του άξονα καθρέφτη-αντικειμενικού φακού-τράπεζας δείγματος είναι κάθετα στο επίπεδο της σελίδας.

2.1.2.3 Ευθυγράμμιση διάταξης μικροσκοπίου

Η ευθυγράμμιση του μικροσκοπίου μια κρίσιμη διαδικασία, η οποία πρέπει να γίνει με ακρίβεια ώστε η δέσμη των λέιζερ να ακολουθεί το βέλτιστο "μονοπάτι". Η σωστή ρύθμιση του

μικροσκοπίου στοχεύει στην μείωση ή και ακόμα την εξάλειψη των διαφόρων οπτικών σφαλμάτων, των διαφόρων θορύβων και την αποτύπωση της εικόνας του δείγματος χωρίς την δημιουργία τεχνητών ειδώλων (artifacts).



Εικόνα 3: Εικόνα του συνεστιακού μικροσκοπίου. Οι κόκκινες ελλείψεις αναφέρουν την ονομασία κάθε ράγας, σε αντιστοιχία με το κείμενο. L1: λέιζερ με $\lambda=532$ nm, L2: λέιζερ με $\lambda=514$ nm, P: φωτοδίοδος, BS1: κύβος-διαχωριστής δέσμης, BS: πλακίδιο-διαχωριστής δέσμης, G: γαλβανόμετρο, M: καθρέφτης, Ο: αντικειμενικός φακός, Φ1: επιπεδόκυρτος αχρωματικός φακός με $f=100$ mm, Φ2: επιπεδόκυρτος αχρωματικός φακός με $f=200$ mm, Φ3: επιπεδόκυρτος αχρωματικός φακός με $f=80$ mm και Φ4: επιπεδόκυρτος φακός με $f=300$ mm.

Βήμα 1: Οι τρεις ράβδοι-ράγες **A1**, **A2** και **A3** τοποθετήθηκαν πάνω στην τράπεζα σε στοίχιση που θυμίζει το αγγλικό γράμμα F. Πιο συγκεκριμένα, οι ράγες **A2** και **A3** στερεώθηκαν σε γωνία 90° ως προς την ράγα **A1** με χρήση γωνιόμετρου.

Βήμα 2: Το λέιζερ **L1** συνδέεται με βάση που επιτρέπει την περιστροφή του επιπέδου xy γύρω από τον κατακόρυφο άξονα και ρύθμιση του ύψους. Το λέιζερ τοποθετείται πάνω στη ράγα **A1**. Στη συνέχεια, με χρήση πετάσματος παρακολουθούμε το ίχνος της δέσμης κατά μήκος της ράβδου **A1**. Εάν η δέσμη αποκλίνει δεξιά-αριστερά (οριζόντια στην τράπεζα), τότε περιστρέφουμε το λέιζερ ώσπου να παραμένει σταθερή η δέσμη. Οποιαδήποτε απόκλιση στην κατακόρυφο δεν μας απασχολεί σε αυτή τη φάση, διότι θα ρυθμιστεί σωστά μετέπειτα.

Βήμα 3: Η τοποθέτηση πολωτών **Π1** και **Π2** στη ράγα **A1** διευκολύνει στη ρύθμιση του μικροσκοπίου, με την εκούσια μεταβολή της έντασης της δέσμης.

Βήμα 4: Σειρά έχει η τοποθέτηση και η ευθυγράμμιση του διαχωριστή δέσμης **BS2**. Για την ακρίβεια, ο **BS2** τοποθετείται χονδρικά στο σημείο τομής των **A1** και **A2** και σε γωνία 45° ως προς αυτές (εδώ είναι πολύ χρήσιμο το βήμα 1). Η ακριβής ρύθμιση του διαχωριστή γίνεται με χρήση πάλι πετάσματος, το οποίο όμως αυτή τη φορά κινείται κατά μήκος της **A2** και δεξιά του **BS2**. Με χρήση μικρομετρικών βιδών γίνεται περιστροφή του **BS2** ως προς τον άξονα x και z του μέχρι η δέσμη να μην αποκλίνει καθόλου δεξιά-αριστερά και πάνω-κάτω. Ως αυτό το σημείο η δέσμη έχει γίνει παράλληλη στον άξονα **A2**. Τέλος, η δέσμη για να κεντραριστεί (η δέσμη να “διχοτομεί” την ράγα **A2**) μετατοπίζουμε την βάση του **BS2** κάθετα στον άξονα **A2**.

Βήμα 5: Στο σημείο τομής των **A2** και **A3** τοποθετείται το γαλβανόμετρο **G**. Το τροφοδοτικό-ελεγκτής πρέπει να είναι σε λειτουργία ώστε οι δύο καθρέφτες του **G** να βρίσκονται στη σωστή τους θέση (θέση λειτουργίας). Αρχικά ρυθμίζουμε τη βάση του **G** ώστε να είναι χονδρικά οριζόντια στις ράγες και η δέσμη του λέιζερ να είναι παράλληλη στην **A3**. Με χρήση του πετάσματος (τοποθετούμενο αυτή τη φορά στην **A3**). Στη συνέχεια, ρυθμίζουμε το ύψος του λέιζερ, έτσι ώστε η δέσμη να διέρχεται και από τους δύο καθρέφτες και να μην κόβεται τμήμα της (παρατήρηση ειδώλου στο πέτασμα).

Βήμα 6: Με όμοιο τρόπο με το βήμα 4, ρυθμίζουμε το **G** ώστε η δέσμη να είναι παράλληλη στον άξονα **A3**. Έπειτα, οριστικοποιούμε την θέση του **G** πάνω στον **A2** με σκοπό η δέσμη να είναι κεντραρισμένη. Σε περίπτωση που η δέσμη κόβεται εν μέρει, επαναλαμβάνουμε το βήμα 5.

Βήμα 7: Η τοποθέτηση του φακού **Φ1** πάνω στον άξονα **A3** γίνεται αρχικά χονδρικά με βάση την εστιακή του απόσταση και το ύψος του τίθεται έτσι ώστε η δέσμη να περνάει από το κέντρο του. Για τον ακριβή προσδιορισμό της οριζόντιας θέσης του, χρειάζεται το **G** να μπει σε λειτουργία σάρωσης (μέσω προγράμματος στο LabView). Η τελική θέση του **Φ1** βρίσκεται εκεί όπου η τετραγωνική περιοχή, που σαρώνει το λέιζερ, είναι σταθερή κατά μήκος του **A3**, μετά τον **Φ1**. Επειδή η δέσμη ανοίγει σε διάμετρο, η περιοχή σάρωσης προσδιορίζεται από το κέντρο της δέσμης.

Βήμα 8: Η τοποθέτηση του **Φ2** γίνεται χωρίς σάρωση. Η δέσμη πρέπει να περνάει από το κέντρο του φακού. Η οριζόντια θέση του πάνω στον **A3** βρίσκεται στο σημείο όπου η διάμετρος της δέσμης δεν μεταβάλλεται (σε απόσταση μεγαλύτερη των διαστάσεων του μικροσκοπίου, ιδανικά $\gg 1\text{m}$). Επίσης, η δέσμη πρέπει να είναι παράλληλη στον **A3**.

Βήμα 9: Εφόσον οι φακοί έχουν τοποθετηθεί σωστά, σειρά έχει ο μεταλλικός καθρέφτης **M**. Ο **M** πρέπει να στρέφει την δέσμη κατακόρυφα προς τα πάνω (γωνία 90° σε σχέση με την αρχική διεύθυνση). Η οριζόντια θέση του πρέπει να είναι αυτή για την οποία η δέσμη, στο σημείο που θα τοποθετηθεί ο αντικειμενικός φακός **O**, είναι ακίνητη (**G** σε λειτουργία σάρωσης).

Βήμα 10: Μέσω ενός επίπεδου καθρέφτη (τοποθετημένος στη θέση του **O**) παρατηρούμε αν η ανακλώμενη δέσμη ακολουθεί την ίδια διαδρομή με την προσπίπτουσα. Αν όχι, ρυθμίζουμε κατάλληλα την κλίση του **M**.

Βήμα 11: Ο καθρέφτης **Φ3** και το σύστημα σχισμή-φωτοδίοδος **P** τοποθετούνται στα αριστερά του **BS2** και το σύστημα δεν είναι σε λειτουργία σάρωσης. Η δέσμη πέφτει στο κέντρο του φακού **Φ3**. Η φωτοδίοδος ρυθμίζεται ώστε η εστιασμένη ανακλώμενη δέσμη να πέφτει σε αυτήν και να έχουμε μέγιστη ένταση. Η σωστή οριζόντια θέση του **Φ3** είναι το σημείο μέγιστης έντασης στην **P**.

Βήμα 12: Ως τελικό βήμα της ρύθμισης της δέσμης του **L1**, τοποθετούμε τον **O**. Με χρήση γνωστού δείγματος (π.χ. πλακίδιο βαθμονόμησης) παρατηρούμε εάν η εικόνα που παίρνουμε είναι η απαιτούμενη.

Βήμα 13: Στη ράγα **A1** τοποθετείται ο διαχωριστής δέσμης **BS1**.

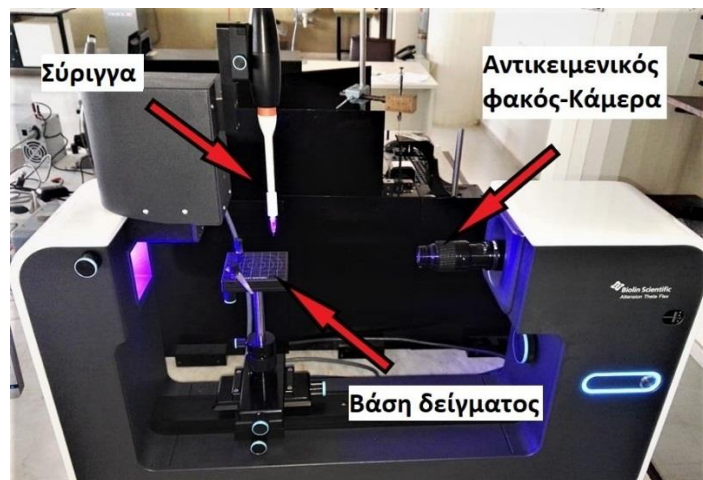
Βήμα 14: Πάνω στη ράγα **A4** τοποθετείται ο φακός **Φ4** και το λέιζερ **L2**. Η θέση του **Φ4** είναι αυτή για την οποία η δέσμη του **L2** είναι παράλληλη, όταν προσπίπτει στον **BS1**.

Βήμα 15: Τέλος, το σύστημα **Φ4** και **L2** τοποθετείται έτσι ώστε η δέσμη του **L2** να ακολουθεί την ίδια διαδρομή με τον **L1** και χωρίς να αποκόβεται μέρος της.

2.2 Γωνιόμετρο-Τασιόμετρο

Στην παρούσα εργασία ήταν σημαντικό να μετρηθούν γωνίες συνεπαφής, προϊούσες και οπισθοχωρούσες γωνίες, καθώς και επιφανειακές-διεπιφανειακές τάσεις μεταξύ των διαφόρων ρευστών. Για τη μέτρηση αυτών των μεγεθών χρησιμοποιήθηκε το τασιόμετρο Attention Theta Flex της Biolin Scientific το οποίο λειτουργεί ως γωνιόμετρο.

Το όργανο, το οποίο φαίνεται στην εικόνα 4, περιλαμβάνει τη σύριγγα μέσω της οποίας γίνεται η έγχυση σταγόνων, το σύστημα κινητήρα που ελέγχει την ροή και το μέγεθος των σταγόνων, τη βάση στην οποία τοποθετείται το δείγμα-επιφάνεια, έχοντας ελευθερία κίνησης στο χώρο, και επιπλέον το σύστημα φακού-κάμερας το οποίο έχει τη δυνατότητα αλλαγής της εστίασης και της μεγέθυνσης. Τέλος, το όργανο περιέχει κατάλληλο λογισμικό, το οποίο επεξεργάζεται σε πραγματικό χρόνο τις εικόνες-βίντεο που λαμβάνουμε μέσω της κάμερας.



Εικόνα 4: Τασιόμετρο (Attention Theta Flex, Biolin Scientific)

Η μέτρηση των γωνιών γίνεται μέσω κατάλληλου ταιριάσματος της περιμέτρου της σταγόνας και το επίπεδο της περιοχής επαφής σταγόνας-επιφάνειας. Σημειώνουμε, ότι αναφερόμαστε σε μακροσκοπικές γωνίες, σε κλίμακα μήκους μεγαλύτερη της τραχύτητας (η μέτρηση μικροσκοπικών γωνιών είναι πρακτικά αδύνατη με τέτοιου είδους όργανα). Υπάρχουν δύο τεχνικές μέτρησης των γωνιών. Η πρώτη μέθοδος βασίζεται στην μεταβολή του όγκου της σταγόνας. Καθώς αυξάνουμε τον όγκο, αυξάνεται και η γωνία συνεπαφής χωρίς να κινείται η γραμμή επαφής. Η οριακή γωνία στην οποία θα κινηθεί το τριπλό σημείο αποτελεί την προϊούσα γωνία. Η οπισθοχωρούσα γωνία είναι η αντίστοιχη οριακή γωνία στην περίπτωση που ο όγκος της σταγόνας μειώνεται. Στην δεύτερη μέθοδο, η σταγόνα έχει σταθερό όγκο αλλά ασκείται πάνω της κάποια δύναμη (π.χ. σε κεκλιμένο

επίπεδο το ρόλο της αναφερθείσας δύναμης παίζει η βαρύτητα). Η σταγόνα θα κινηθεί (κίνηση γραμμής επαφής), όταν η παραμόρφωση της την οδηγήσει σε γωνίες που ξεπερνούν την οπισθοχωρούσα και την προϊούσα.

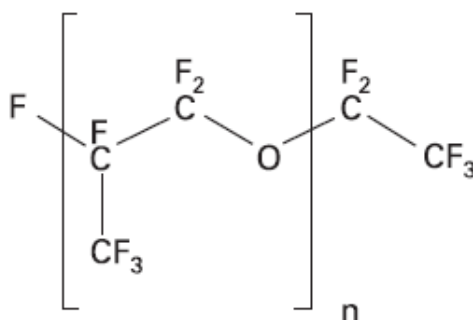
Ο υπολογισμός των διεπιφανειακών τάσεων γίνεται μέσω της μεθόδου της κρεμάμενης σταγόνας. Με τη σύριγγα σχηματίζουμε μια σταγόνα υγρού μέσα σε άλλο, μη αναμειξίμο, υγρό χαμηλότερης πυκνότητας. Η σταγόνα λόγω της της βαρύτητας, της υδροστατικής πίεσης και της επαφής της με τη βελόνα αποκτά ένα μη σφαιρικό, αλλά με κυλινδρική συμμετρία σχήμα (μορφή αχλαδιού). Η επίδραση της βαρύτητας εξισορροπείται από τη πίεση Laplace, η οποία δίνεται από τη εξίσωση Young-Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.22)$$

Όπου ΔP η διαφορά πίεσης μεταξύ του εξωτερικού και εσωτερικού χώρου της σταγόνας (πίεση Laplace), γ η διεπιφανειακή τάση και r_1, r_2 οι δύο κανονικές καμπυλότητες της σταγόνας.

2.3 Λιπαντικό Krytox

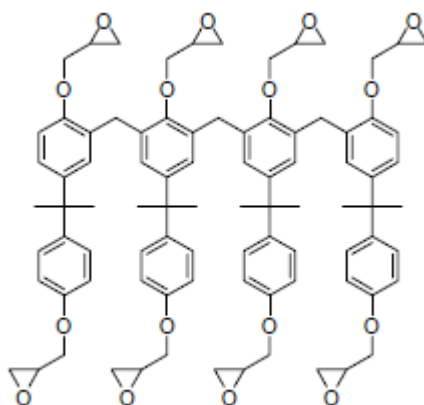
Η παρούσα εργασία σχετίζεται με την μετάβαση από Wenzel σε Cassie σε μικροδομημένες υπερυδρόφοβες επιφάνειες. Ενεργοποιητής αυτής της μετάβασης ήταν η έγχυση λιπαντικού στην επιφάνεια (βλέπε ενότητα 3.1.1), το οποίο οδηγεί σε αύξηση της μικροσκοπικής γωνίας επαφής του σταγόνας-επιφάνειας λόγω αλλαγής του περιβάλλοντος της σταγόνας. Το λιπαντικό, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για αυτήν τη διαδικασία, ήταν το Krytox® GPL100⁸⁹ (από εδώ και πέρα θα χρησιμοποιείται ο όρος krytox 100 για συντομία).



Σχήμα 23: Χημική δομή των ελαίων Krytox®⁸⁹.

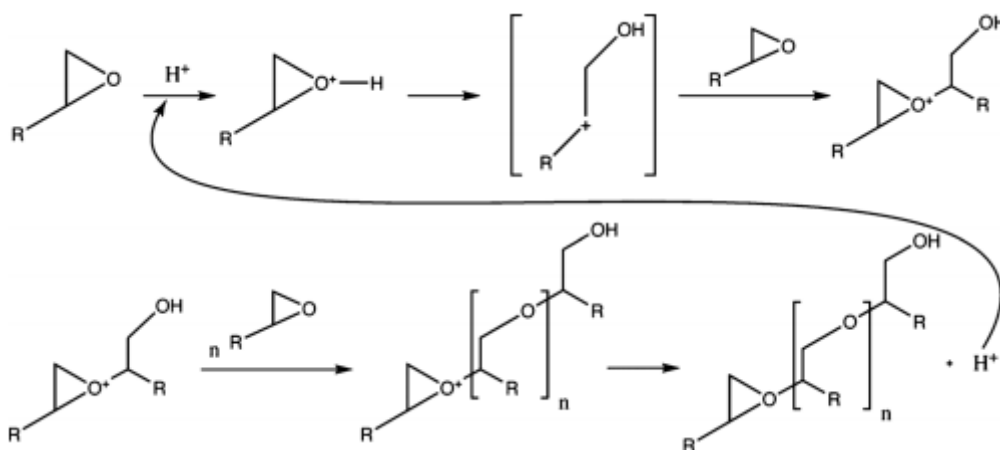
Το Krytox® GPL100 είναι ένα διαυγές άχρωμο φθοριωμένο συνθετικό έλαιο που είναι μη αντιδραστικό, μη εύφλεκτο, ασφαλές σε χημικές ουσίες και σε επαφή με το οξυγόνο και έχει διάρκεια στο χρόνο. Πιο συγκεκριμένα, αποτελεί έναν υπερφθοριωμένο πολυαιθέρα (perfluoropolyether (PFPE) ή perfluoroalkylether (PFAE) ή perfluoropolyalkylether (PFPAE)). Η πολυμερική αλυσίδα σε ένα Krytox® έλαιο είναι πλήρως κορεσμένη και περιλαμβάνει μόνο άνθρακα, οξυγόνο και φθόριο σε ποσοστό βάρους 21.6%, 9.4% και 69.0% αντίστοιχα. Ο χημικός τύπος είναι: $F-(CF(CF_3)-CF_2-O)_n-CF_2CF_3$, όπου n ο βαθμός πολυμερισμού. Ο δείκτης διάθλασης κυμαίνεται από 1.296 έως 1.301.

2.4 SU-8



Σχήμα 24: Χημική δομή του Bisphenol A Novolac epoxy ολιγομερούς που περιέχεται στο SU-8. Φαίνονται οι οχτώ λειτουργικές εποξειδικές ομάδες οι οποίες αντιδρούν με την ακτινοβολία και επιτρέπουν τον πολυμερισμό SU-8⁶⁷.

SU-8 είναι μία φωτοευαίσθητη εποξειδική ρητίνη αρνητικής φύσεως⁶⁷, δηλαδή η διαδικασία πολυμερισμού του εμφανίζεται στις περιοχές όπου προσπίπτει ακτινοβολία (UV, ακτίνες X, δέσμη ηλεκτρονίων και ιόντων) (βλέπε ενότητα 1.12). Το SU-8 χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην μικροηλεκτρονική, λόγω της δυνατότητας του να δώσει υψηλή αναλογία διαστάσεων μικροδομών (HAR: high aspect ratio). Επιπλέον, εμφανίζει εξαιρετική κάλυψη επιφανειών, δημιουργεί επίπεδα στρώματα και παρουσιάζει μηχανική και χημική σταθερότητα. Πλέον, πέρα από την μικροηλεκτρονική χρησιμοποιείται και σε βιολογικές, βιοφαρμακευτικές εφαρμογές και στην μικρο-ρευστομηχανική.



Σχήμα 25: Κατιονικός πολυμερισμός του SU-8⁶⁹.

Στο σχήμα 24 φαίνεται το ολιγομερές (Bisphenol A Novolac epoxy) με τις οχτώ εποξειδικές ομάδες, το οποίο περιέχεται στο SU-8 και είναι αυτές που επιτρέπουν τον πολυμερισμό του SU-8. Το ολιγομερές αυτό περιέχεται σε έναν οργανικό διαλύτη (κυκλοπεντόνη ή γ-βουτυρολακτόνη (gamma-butyrolactone (GBL))) με 10 wt% τριαρυλοσουλφόνιο/εξαφθοροαντιμονικό άλας ως γεννήτρια φωτοοξέων.

Η διαδικασία του πολυμερισμού έχει ως εξής: Η προσπίπτουσα ακτινοβολία φωτός αντιδρά με το άλας και δημιουργεί το αντίστοιχο οξύ (εξαφθοροαντιμονικό οξύ SbF_6), το οποίο με τη σειρά του πρωτονιώνει τις εποξειδικές ομάδες των μονομερών. Η διαδικασία, παρόλα αυτά, δεν θα προχωρήσει αρκετά έως ότου ψηθεί. Στην διάρκεια του ψησίματος γίνεται η ένωση των εποξειδικών ομάδων και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Η θερμοκρασία πρέπει να ελέγχεται ώστε να μην δημιουργηθούν σχισμές και καταρρεύσουν οι δομές, λόγω την εξάτμισης του διαλύτη (στο τέλος της

διαδικασίας παραμένει μόλις το 1% της αρχικής ποσότητας του διαλύτη). Η διαδικασία του κατιονικού πολυμερισμού φαίνεται στο σχήμα 25.

2.5 Επιφάνειες

Οι επιφάνειες οι οποίες μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία κατασκευάστηκαν από την Gabriele Schäfer (Ινστιτούτο MaxPlanck για Πολυμερή, Μάιντς, Γερμανία) και είναι αποτέλεσμα φωτολιθογραφίας και χρήσης της φωτοευαίσθητης εποξειδικής ρητίνης SU-8 (SU-8 3025, Microchem, Germany). Η διαδικασία κατασκευής τους ήταν η εξής: Αφού ένα επίπεδο γυαλί (πάχος 170 μm) καθαρίστηκε, η αρνητική φωτοευαίσθητη ρητίνη SU-8 κάλυψε την πάνω επιφάνεια του γυαλιού μέσω περιστροφής (spin coating, φυγόκεντρος δύναμη). Στη συνέχεια, η επιφάνεια ψήθηκε διαδοχικά στους 65°C, 95 °C, 65 °C για τους αντίστοιχους χρόνους 5min, 10 min και 30 min και αφέθηκε να φτάσει αργά στη θερμοκρασία δωματίου. Το αποτέλεσμα είναι ένα επίπεδο στρώμα SU-8 πάνω στο οποίο είναι πιο εύκολο να κολλήσουν οι προεξοχές SU-8 και είναι δυσκολότερο να καταρρεύσει η δομή. Ένα δεύτερο στρώμα SU-8 φτιάχτηκε μέσω περιστροφής και ακτινοβολήθηκε με φως UV (η επιλογή μήκος κύματος βασίζεται στον βέλτιστο συνδυασμό αύξησης της απορροφητικότητάς και μείωσης της μεταβολής του βάθος διείσδυσης ανά μονάδα χρόνου έκθεσης⁶⁷) μέσω της διαμεσολάβησης μάσκας χρωμίου. Η ακτινοβολία είναι το κλειδί για την παραγωγή ενός οξέος που βρίσκεται στο SU-8 και λειτουργεί ως καταλύτης για τον πολυμερισμό. Οι περιοχές στις οποίες δεν έχει ξεκινήσει ο πολυμερισμός αποβάλλονται μέσω πλύσης με 2-ισοπροπανόλη. Στη συνέχεια, θερμάνθηκε στους 150 °C για 30 min και αφέθηκε να κρυώσει. Η θέρμανση ολοκληρώνει τον πολυμερισμό. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας επιφάνειας που φέρει τη αρνητική δομή της μάσκας (οι δομές των επιφανειών που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στην ενότητα 3.2.6). Επιπλέον, μέσω πλάσματος O_2 δημιουργήθηκαν υδροξύλια στην επιφάνεια με σκοπό την χημική εναπόθεση (1H,1H,2H,2H)-υπερφθοροοκτυλο-τριχλωροσιλάνιο (PFTS) σε κενό (3 ώρες). Με το τελευταίο βήμα οι επιφάνειες έχουν καταστεί υπερυδρόφοβες.

Για τον καθαρισμό των επιφανειών πριν από κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκε ακετόνη για ξέπλυμα πιθανής σκόνης στις επιφάνειες, καθώς και θέρμανση στο κενό για μια ώρα στους 100-120 °C ώστε να εξατμιστεί το λιπαντικό krytox. Για καλύτερο καθαρισμό των επιφανειών από το λιπαντικό krytox έγινε χρήση FC-40 το οποίο στη συνέχεια εξατμίζεται πιο εύκολα και πιο γρήγορα από το krytox. Οι επιφάνειες, επίσης, ξαναφθοριώθηκαν με PFTS για να είναι υπερυδρόφοβες κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

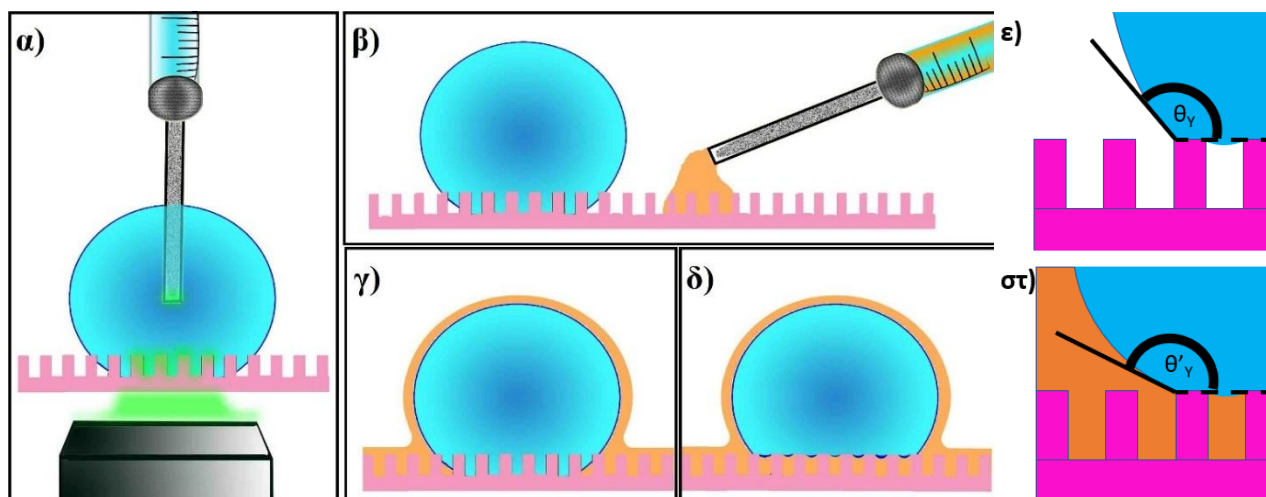
3. Πειράματα-Ανάλυση

3.1 Πειραματικά δεδομένα

3.1.1 Ενεργοποίηση μετάβασης από Wenzel σε Cassie

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο σκοπός της εργασίας είναι μελέτη της μετάβασης σταγόνων πάνω σε μικροδομημένες υγρόφοβες επιφάνειες από την πλήρως διαβρεγμένη κατάσταση Wenzel στην κατάσταση «φακίρη» Cassie-Baxter. Η προσπάθεια ενεργοποίησης αυτής της μετάβασης έγινε δια της εγχύσεως λιπαντικού πάνω στην επιφάνεια. Ο λόγος είναι ότι, το λιπαντικό αυξάνει την μικροσκοπική γωνία συνεπαφής σταγόνας-επιφάνειας και αυξάνει την κρίσιμη πίεση διεϊσόδου, καθώς το λιπαντικό καταλαμβάνει το χώρο γύρω από τη σταγόνα, όπου προηγουμένως υπήρχε αέρας (σχήμα 26 (ε) και (στ)).

Η διαδικασία του πειράματος ήταν η εξής (σχήμα 26):

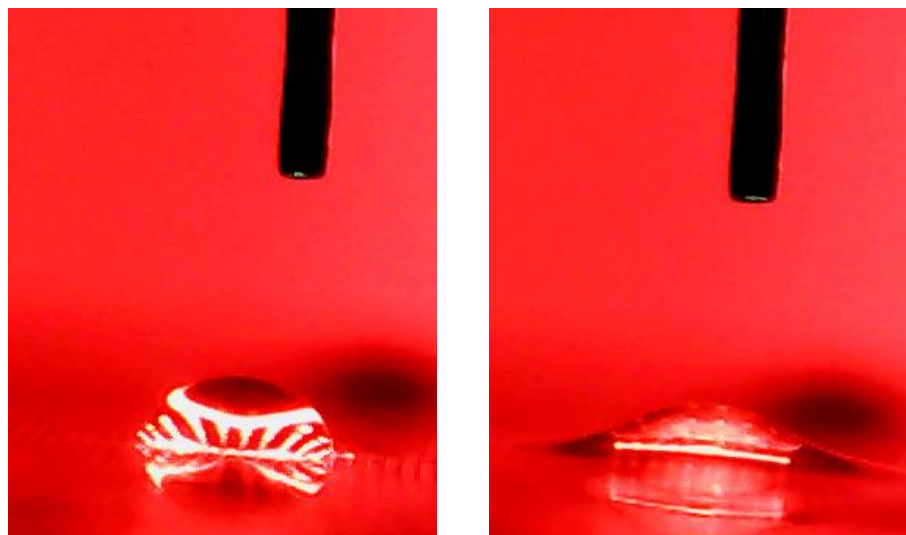


Σχήμα 26: Η διαδικασία ενεργοποίησης της μετάβασης από Wenzel σε Cassie. **α)** Εναπόθεση σταγόνας (γαλάζιο) στη μικροδομημένη υπερυδρόφοβη επιφάνεια (ροζ) σε κατάσταση Wenzel, καθώς ακτινοβολείται από κάτω με τη δέσμη λέιζερ (πράσινο), μέσω του αντικειμενικού φακού. **β)** Εγχυση λιπαντικού (πορτοκαλί) δίπλα στην σταγόνα και πάνω στην υπερυδρόφοβη επιφάνεια. Τελική κατάσταση συστήματος μετά την εγχυση λιπαντικού: **γ)** Wenzel και **δ)** Cassie. **ε)** Μικροσκοπική γωνία θ_Y πριν την εγχυση λιπαντικού και **στ)** μετά την εγχυση λιπαντικού (ο αέρας αντικαθίσταται από το λιπαντικό).

Η υπερυδρόφοβη επιφάνεια τοποθετούνταν στο μικροσκόπιο με την δέσμη λέιζερ να εστιάζει στην πάνω πλευρά αυτής. Στη συνέχεια, μέσω της σύριγγας γινόταν η εναπόθεση της σταγόνας (σχήμα 26 (α)), η οποία βρισκόταν σε κατάσταση Wenzel (σημειώνουμε ότι εάν η σταγόνα ήταν αρχικά σε κατάσταση Cassie (μετασταθής κατάσταση), κατέληγε τελικά σε κατάσταση Wenzel (σταθερή κατάσταση) με κάποιου είδους διαταραχή ή άσκηση δύναμης (π.χ. αύξηση του όγκου της σταγόνας ή άσκηση πίεσης με τη σύριγγα)). Όποιος και αν ήταν ο μηχανισμός εναπόθεσης της σταγόνας σε κατάσταση Wenzel, ο όγκος της σταγόνας διατηρήθηκε περίπου σταθερός σε όλα τα πειράματα (0.25-0.5 μL). Τελικό στάδιο της διαδικασίας αποτελεί η εγχυση λιπαντικού (σχήμα 26(β)) πάνω στην υπερυδρόφοβη επιφάνεια και κοντά στην σταγόνα (γύρω στα 5 μL), παρατηρώντας αν συμβαίνει ή όχι την επιθυμητή μετάβαση από Wenzel σε Cassie.

Εδώ σημειώνουμε ότι, η κάμερα, η οποία βλέπει από τα πλάγια την σταγόνα και δεν είναι "πραγματικό" μέρος του συστήματος του συνεστιακού μικροσκοπίου, επιτρέπει τον έλεγχο και την συνεχή παρακολούθηση του συστήματος σταγόνας-λιπαντικού-επιφάνειας καθ' όλη τη διάρκεια του

πειράματος. Οι πληροφορίες, τις οποίες μπορούμε να "αντλήσουμε" από αυτήν, σχετίζονται με την κίνηση του λιπαντικού πάνω στην επιφάνεια και γύρω από τη σταγόνα, την κάλυψη ή όχι της σταγόνας από το λιπαντικό και τυχόν μετακίνηση της σταγόνας πάνω στην επιφάνεια. Για παράδειγμα, εάν η επιφάνεια σχηματίζει κλίση ως προς το πεδίο βαρύτητας, τότε είναι δυνατή η κίνηση της σταγόνας προς τα κάτω και η επακόλουθη απομάκρυνση της από το πεδίο της κάμερας. Η κάμερα μπορούσε να μας δώσει μακροσκοπική πληροφορία και επομένως δεν είχε τη δυνατότητα να μας δείξει ούτε την ύπαρξη μονοατομικού στρώματος λιπαντικού πάνω από τη σταγόνα, ούτε την πιθανή μετάβαση Wenzel-Cassie (εικόνα 5).



(α)

(β)

Εικόνα 5: Εικόνες που πάρθηκαν μέσω της κάμερας από τα πλάγια (κάθετα στην υπερυδροφοβή επιφάνεια). Σταγόνα δεκαεξανίου **α)** πριν τη έγχυση krytox 100 και **β)** μετά την έγχυση krytox 100. Με μαύρο εμφανίζεται η βελόνα της σύριγγας με την οποία έγινε η έγχυση του λιπαντικού. Το φόντο είναι κόκκινο λόγω του φίλτρου που απορροφά το πράσινο λείζερ.

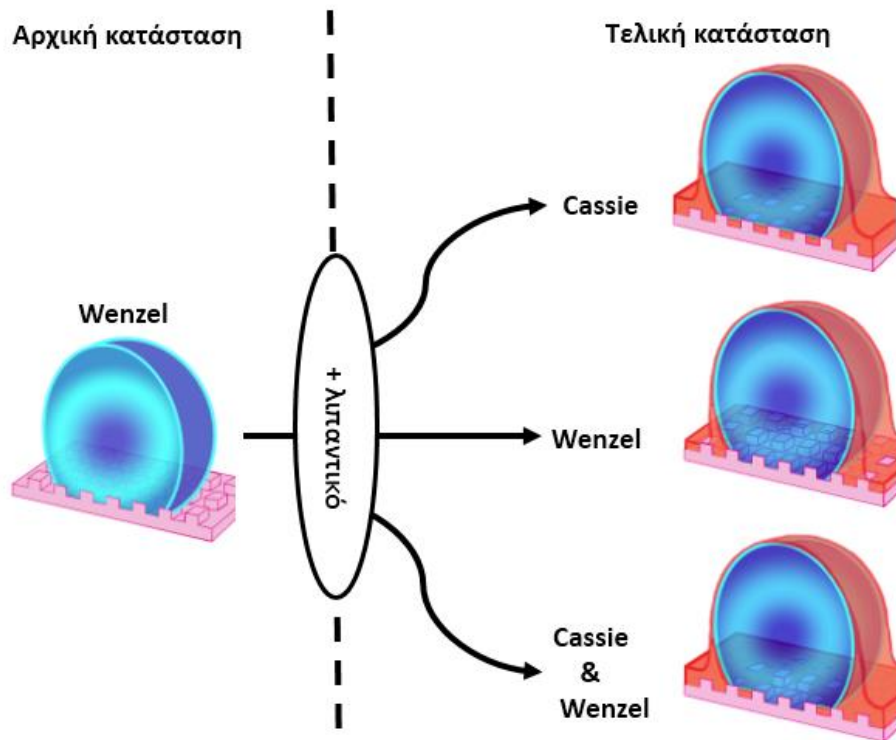
3.1.2 Παρατηρήσεις μετάβασης από Wenzel σε Cassie

Τα πειράματα διεξάχθηκαν με χρήση krytox 100 ως λιπαντικό, ενώ για μελέτη του ρόλου της επιφανειακής τάσης στη μετάβαση χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά υγρά για τη δημιουργία της σταγόνας τα οποία ήταν: απιονισμένο νερό, δεκαεξάνιο, δωδεκάνιο, δεκάνιο, επτάνιο και μεθανόλη. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε krytox 100, και όχι κάποιο άλλο υγρό, είναι διότι εξατμίζεται αρκετά αργά (σχεδόν ένα μήνα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) και επομένως δίνει τη δυνατότητα μελέτης της μετάβασης χωρίς να επηρεάζεται από την εξάτμιση του λιπαντικού. Επιπλέον, οι δείκτες διάθλασης των υγρών της σταγόνας δεν συμπίπτει με αυτό του Krytox-100 και επομένως είναι δυνατή η παρατήρηση με το μικροσκόπιο (πίνακας 1). Επιπροσθέτως, χρησιμοποιήθηκαν εξήντα επιφάνειες με μικροδομές διαφόρων διαστάσεων, διατάξεων και σχήματος των προεξοχών (ενότητα 3.2.6), για να εξετάσουμε το ρόλο της τραχύτητας και της μορφολογίας της επιφάνειας στην μετάβαση Wenzel-Cassie.

Πίνακας 1: Δείκτες διάθλασης⁹⁰, ιξώδες και πυκνότητα υγρών σταγόνας και Krytox 100^{91,92}

Υγρό	$n(T=20\text{ }^{\circ}\text{C}, \lambda=589\text{ nm})$	$\mu\text{ [cSt]} (T=20\text{ }^{\circ}\text{C})$	$\rho\text{ [g/cm}^3\text{]} (T=20\text{ }^{\circ}\text{C})$
Νερό	1.330	1.0023	0.998
Δεκαεξάνιο	1.4329	4.46	0.773
Δωδεκάνιο	1.4210	1.79	0.750
Δεκάνιο	1,4090	1.26	0.730

Επτάνιο	1.3855	0.615	0.683
Μεθανόλη	1,3288	0.743	0.791
Krytox 100	1.296–1.301	12.4	1.87 (0 °C) 1.67(100 °C)
<i>n</i> : δείκτης διάθλασης <i>μ</i> : ιξώδες, <i>ρ</i> : πυκνότητα			



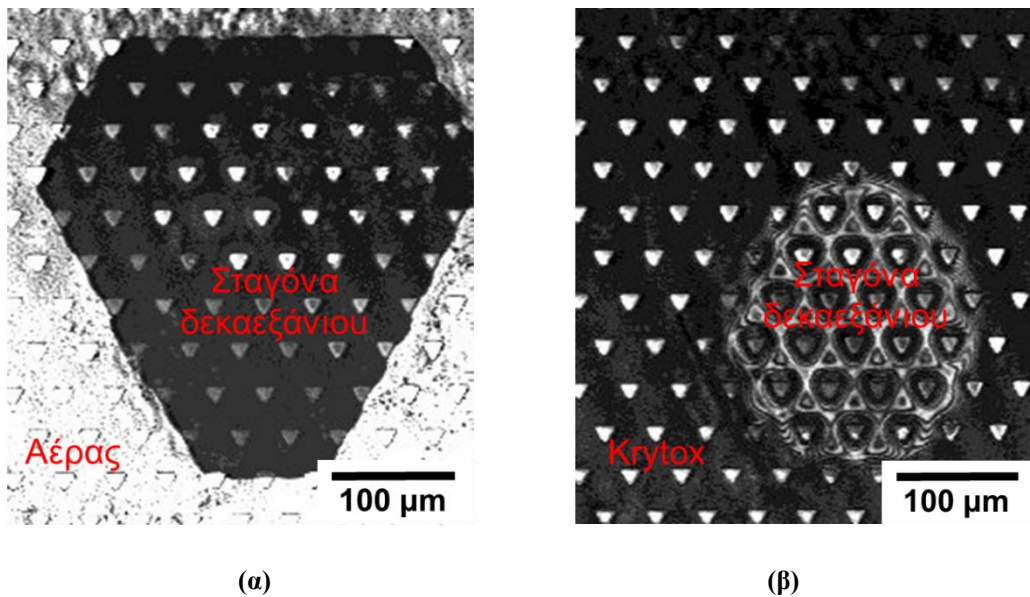
Σχήμα 27: Σχηματική αναπαράσταση των τριών μεταβάσεων που παρατηρήθηκαν με την έγχυση λιπαντικού σε μικροδομημένες υπερυδροφοβες επιφάνειες.

Μια σύνοψη των αποτελεσμάτων μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μετάβαση της σταγόνας από Wenzel σε Cassie μπορεί να συμβεί. Παρόλα αυτά το μεγαλύτερο ποσοστό επιφανειών απέτρεπε το σύστημα από το να μεταβεί σε κατάσταση Cassie. Επιπλέον, μικρό μέρος των πειραμάτων έδειξε μεικτή τελική κατάσταση. Επομένως, συνολικά υπήρξαν τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις: πλήρης μετάβαση από Wenzel σε Cassie, μερική μετάβαση και αποτυχία μετάβασης (σχήμα 27). Στο υπόλοιπο μέρος αυτής της υποενότητας θα δούμε σε περαιτέρω βάθος τα φαινομενολογικά χαρακτηριστικά των παρατηρήσεων για τις διάφορες περιπτώσεις.

Πλήρης μετάβαση: Η μετάβαση γινόταν αρκετά γρήγορα (διάρκεια μερικών δευτερολέπτων), αφότου το krytox άγγιζε την σταγόνα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε γενική κατεύθυνση κίνησης της σταγόνας προς το πρώτο χρονικά σημείο επαφής λιπαντικού-σταγόνας. Για παράδειγμα, αν η έγχυση του λιπαντικού γινόταν στα δεξιά της σταγόνας, τότε και η σταγόνα θα κινούνταν ελαφρώς προς τα δεξιά. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στην άσκηση τριχοειδικών δυνάμεων μεταξύ σταγόνας και λιπαντικού. Επιπροσθέτως, μετά την μετάβαση, η σταγόνα κινούνταν όπως οποιαδήποτε σταγόνα πάνω σε ολισθηρή επιφάνεια, δηλαδή παρουσίαζε ασθενής προσκόλληση στην επιφάνεια και γλιστρούσε με την παραμικρή κλίση της επιφάνειας.

Παράδειγμα πλήρους μετάβασης από Wenzel σε Cassie φαίνεται στην εικόνα 6. Η αριστερή εικόνα αντιστοιχεί στην αρχική κατάσταση της σταγόνας (0.25μL) δεκαεξανίου πριν την έγχυση krytox 100, και αποτελεί κατάσταση Wenzel (εμφάνιση σκοτεινής περιοχής χωρίς κροσσούς συμβολής). Η

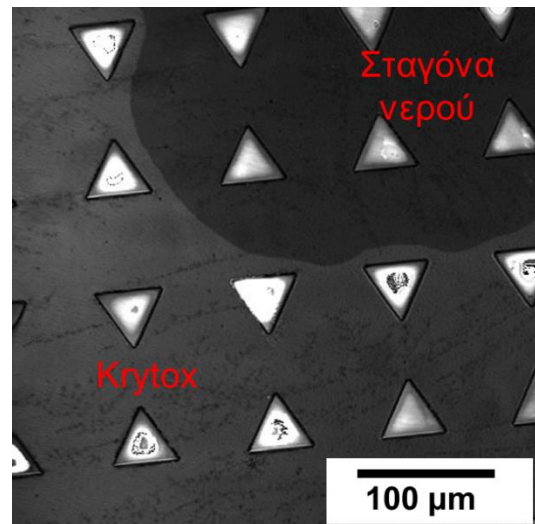
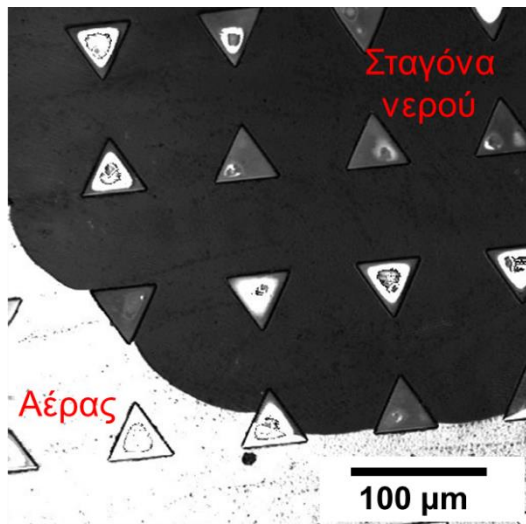
διπλανή εικόνα δείχνει την τελική κατάσταση Cassie (κλειστή περιοχή με κροσσούς συμβολής). Η πιο σκοτεινή περιοχή γύρω από τη σταγόνα μεταξύ των δύο εικόνων οφείλεται στην κάλυψη της υπερυδρόφοβης επιφάνειας με το krytox 100. Η μετάβαση συνέβη μέσα σε 8 sec (το χρονικό διάστημα μεταξύ διαδοχικών εικόνων του μικροσκοπίου ήταν $\tau=4.15$ sec).



Εικόνα 6: Εικόνες LSCM σταγόνες δεκαεξανίου πάνω σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια εξαγωνικού πλέγματος, αποτελούμενου από στύλους τριγωνικής βάσης ύψους $h=25$ μm , πλευράς $a=20$ μm και απόστασης στύλων $p=40$ μm . **α)** Πριν την έγχυση (κατάσταση Wenzel) και **β)** $t=8$ sec μετά την έγχυση krytox 100 (κατάσταση Cassie).

Αποτυχία μετάβασης: Η παραμονή της σταγόνας σε κατάσταση Wenzel, ακόμη και μετά την έγχυση του λιπαντικού, ήταν το πιθανότερο και συχνότερο παρατηρούμενο φαινόμενο κατά την διάρκεια αυτής μελέτης. Η γενική παρατήρηση είναι ότι η σταγόνα συνέχιζε να παρουσιάζει ισχυρή προσκόλληση στην επιφάνεια και δυσκολία κίνησης της πάνω στην επιφάνεια.

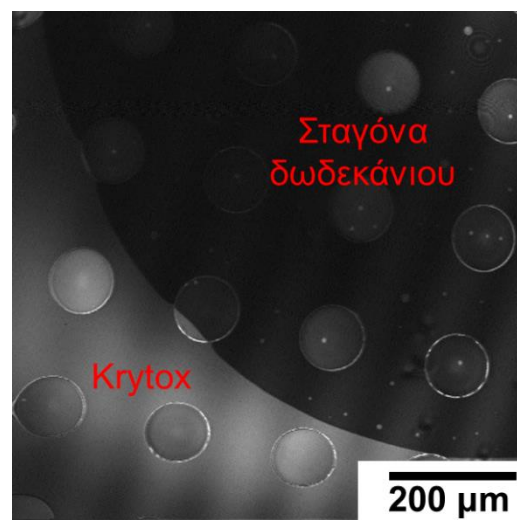
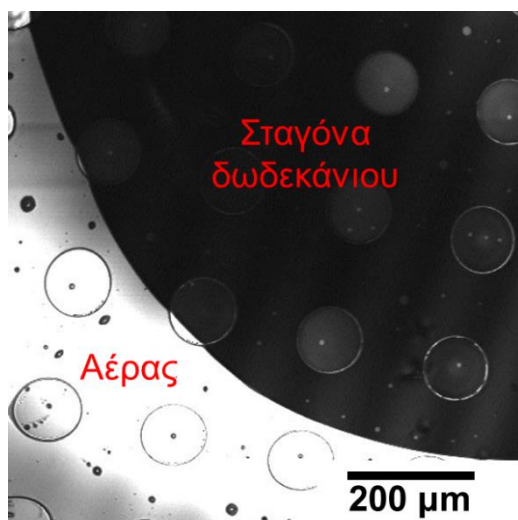
Ειδικότερα, στην εικόνα 7 φαίνεται μια σταγόνα νερού (0.25 μL) (το σύστημα σταθεροποιήθηκε μέσα σε 8 min και 38 sec (διάστημα διαδοχικών εικόνων $\tau=14.8$ sec) και στην εικόνα 8 μια σταγόνα δωδεκανίου (0.25 μL)(το σύστημα σταθεροποιήθηκε μέσα σε 46 sec (διάστημα διαδοχικών εικόνων $\tau=4.15$ sec), η οποία παραμένει σε κατάσταση Wenzel μετά την έγχυση krytox-100. Η διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων είναι ότι στην πρώτη παρατηρείται μετακίνηση της γραμμής επαφής. Η διαφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην διαφορά ιξώδους μεταξύ των υγρών της σταγόνας, στην μορφολογία των στύλων και στην τραχύτητα της επιφάνειας. Γενικά, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μετακίνηση της σταγόνας σε τρίγωνα, κύκλους και τετράγωνα κατά φθίνουσα σειρά.



(α)

(β)

Εικόνα 7: Εικόνες LSCM σταγόνας νερού πάνω σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια τετραγωνικού πλέγματος, αποτελούμενου από στύλους τριγωνικής βάσης ύψους $h=10$ μm , πλευράς $a=50$ μm και απόστασης στύλων $p=100$ μm . **α)** Πριν την έγχυση (κατάσταση Wenzel) και **β)** $t=518$ sec μετά την έγχυση krytox-100 (κατάσταση Wenzel).

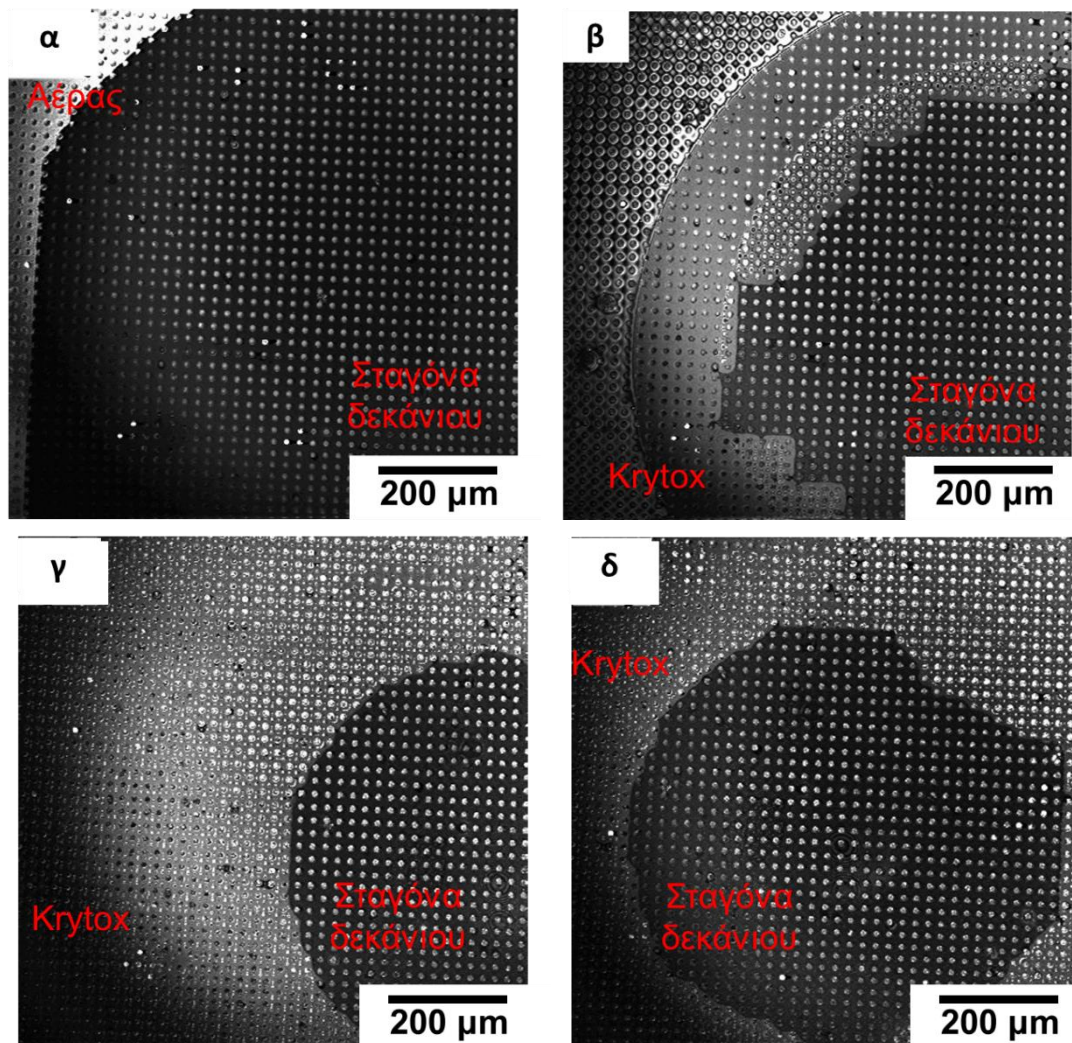


(α)

(β)

Εικόνα 8: Εικόνες LSCM σταγόνας δωδεκάνιου πάνω σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια τετραγωνικού πλέγματος, αποτελούμενου από κυλίνδρους ύψους $h=5$ μm , διαμέτρου $a=100$ μm και απόστασης στύλων $p=200$ μm . **α)** Πριν την έγχυση (κατάσταση Wenzel) και **β)** $t=46$ sec μετά την έγχυση krytox-100 (κατάσταση Wenzel).

Μερική μετάβαση: Υπήρχαν περιπτώσεις στις οποίες το σύστημα μετέβαινε σε μια μεικτή κατάσταση Wenzel-Cassie. Τα γενικά χαρακτηριστικά αυτής της μετάβασης ήταν: η αργή μετάβαση (μερικά λεπτά) προς Cassie περιοχών κοντά στην περιφέρεια της σταγόνας και η ανάπτυξη αυτών προς το κέντρο της σταγόνας. Όμως, η διαδικασία δεν ολοκληρωνόταν, αφήνοντας μια κεντρική περιοχή της σταγόνας σε κατάσταση Wenzel.



Εικόνα 9: Εικόνες LSCM σταγόνας δεκανίου πάνω σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια τετραγωνικού πλέγματος, αποτελούμενη από κυλίνδρους ύψους $h=10 \mu\text{m}$, διαμέτρου $a=10 \mu\text{m}$ και απόστασης στύλων $p=20 \mu\text{m}$. **α)** Πριν την έγχυση (κατάσταση Wenzel), **β)** μετά την έγχυση του krytox-100 και χρόνο 1376 sec (μεικτή κατάσταση Wenzel και Cassie), **γ)** $t=7148 \text{ sec}$ (κατάσταση Wenzel) και **δ)** ολόκληρη η σταγόνα στην τελική κατάσταση Wenzel.

Παράδειγμα μεικτής κατάστασης φαίνεται στην εικόνα 9 ($\tau=14.8 \text{ sec}$). Αρχικά το σύστημα (σταγόνα δεκάνιου ($0.25 \mu\text{L}$)) βρίσκεται σε κατάσταση Wenzel (σκοτεινή περιοχή χωρίς κροσσούς) (εικόνα 9 (α)). Μετά την έγχυση Krytox-100 δημιουργείται ένας δακτύλιος, χωρίς κροσσούς (αποτελεί το λιπαντικό το οποίο έχει απότομη κλίση καθώς καλύπτει την σταγόνα), γύρω από την σταγόνα και με τη σειρά της αρχίζει να ανυψώνεται περιμετρικά (περιοχές σε κατάσταση Cassie (εμφάνιση κροσσών εσωτερικά του δακτυλίου)). Οι κροσσοί εξωτερικά του δακτυλίου οφείλονται στην συμβολή των ανακλώμενων ακτινών από την ελεύθερη επιφάνεια του krytox και την διεπιφάνεια μεταξύ λιπαντικού και υγρόφοβης επιφάνειας (εικόνα 9 (β)). Υπάρχει μια χρονική στιγμή στην οποία ο δακτύλιος "κλείνει" προς το κέντρο της σταγόνας και αρχίζουν οι περιοχές με Cassie να εξαφανίζονται. Επιπλέον, αρχίζει να μειώνεται και το πάχος του δακτυλίου, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην μείωση του πάχους του λιπαντικού στην περιοχή της σταγόνας λόγω του ότι απλώνει το λιπαντικό στη υπόλοιπη υγρόφοβη επιφάνεια (σημειώνουμε ότι δεν υπήρχε ανατροφοδότηση της επιφάνειας με λιπαντικό και μικρή κλίση στην επιφάνεια ήταν πιθανή). Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι ο "μανδύας" krytox-100 τείνει να μεταβεί σε μονοατομικό στρώμα (η παράμετρος διαβροχής για σταγόνα krytox πάνω σε δεκάνιο προκύπτει θετική). Μέσα σε δύο ώρες περίπου, το σύστημα σταθεροποιείται σε κατάσταση Wenzel (εικόνα 9 (γ)). Στο εικόνα 9 (δ) φαίνεται ολόκληρη η

σταγόνα δεκανίου με κανένα ίχνος κατάστασης Cassie (δεν μετακινήθηκε η σταγόνα, αλλά το επίπεδο xy της εστίασης του μικροσκοπίου).

Οι παρακάτω ενότητες αφιερώνονται στην εξήγηση των πειραματικών δεδομένων των εικόνων LSCM. Πιο συγκεκριμένα, ελέγχουμε την επίδραση της μορφολογίας των υδρόφοβων επιφανειών (ύψος προεξοχών, απόσταση μεταξύ προεξοχών, τραχύτητα, σχήμα προεξοχών) και της επιφανειακής τάσης των υγρών-σταγόνων. Επιπλέον, αναμένεται η μετάβαση από Wenzel σε Cassie να είναι επιτυχής στα συστήματα για τα οποία δεν εμφανίζονται οι μηχανισμοί ξεκαρφισώματος (depinning) και βύθισης (sagging), που ευνοούν την μετάβαση σε κατάσταση Wenzel. Για τον έλεγχο της ορθότητας της παραπάνω πρότασης, εξετάζουμε σε ποιες περιπτώσεις η κατάσταση Cassie δεν είναι σταθερή.

3.1.3 Μετρήσεις επιφανειακών τάσεων και γωνιών

Πίνακας 2: Επιφανειακές/διεπιφανειακές τάσεις υγρών και παράμετρος διαβροχής

Υγρό/-ά	γ [mN/m]	S^* [mJ/m ²]
Krytox 100	16	
Νερό	73	
Νερό -Krytox 100	53	4
Δεκαεξάνιο	28	
Δεκαεξάνιο- Krytox 100	9	3
Δωδεκάνιο	26	
Δωδεκάνιο- Krytox 100	7	3
Δεκάνιο	24	
Δεκάνιο- Krytox 100	6	2
Επτάνιο	20	
Επτάνιο- Krytox 100	4	0
Μεθανόλη	22	
Μεθανόλη-Krytox 100	-	-

γ : επιφανειακή/διεπιφανειακή τάση, S : παράμετρος διαβροχής
*: αναφέρεται στο σύστημα Krytox 100 (ως σταγόνας)-το άλλο υγρό (ως επιφάνεια)-αέρας (ως περιβάλλον).

Σε αυτήν την ενότητα παραθέτουμε τις επιφανειακές τάσεις των υγρών που χρησιμοποιήθηκαν ως σταγόνα στα παραπάνω πειράματα, καθώς και των διεπιφανειακών τάσεων μεταξύ του krytox-100 και των υγρών αυτών (πίνακας 2). Η διεπιφανειακή τάση μετρήθηκε με την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας (βλέπε ενότητα 2.2) με το krytox-100 να αποτελεί την σταγόνα και τα υπόλοιπα υγρά το λουτρό, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας του krytox-100 (πίνακας 1). Η παράμετρος διαβροχής προκύπτει θετική, και επομένως μπορούμε να πούμε ότι το λιπαντικό καλύπτει την σταγόνα (σημαντικό για την ανάλυση παρακάτω: βλέπε ενότητα 3.2.1).

Επιπλέον, για την εξήγηση των παρατηρήσεων (βλέπε ενότητα 3.2), ήταν απαραίτητη η μέτρηση της προϊούσας γωνίας θ_{adv} της σταγόνας (αλκάνια, μεθανόλη και νερό) πάνω σε λεία επιφάνεια SU-8 και σε περιβάλλον krytox-100. Για τεχνικούς λόγους, οι μετρήσεις έγιναν πάνω σε λεία επιφάνεια Teflon (polytetrafluoroethylene (PTFE)), το οποίο εμφανίζει παρόμοιες ιδιότητες με το SU-8 όσο αφορά το συγκεκριμένο πείραμα, και το krytox-100 αποτέλεσε την σταγόνα μέσα στο λουτρό των υπόλοιπων υγρών. Η αναστροφή του συστήματος μέτρησης οφείλεται και πάλι στη μεγαλύτερη πυκνότητα του krytox-100 (πίνακας 1). Η επίπτωση αυτής της αναστροφής (σχήμα 28) είναι η

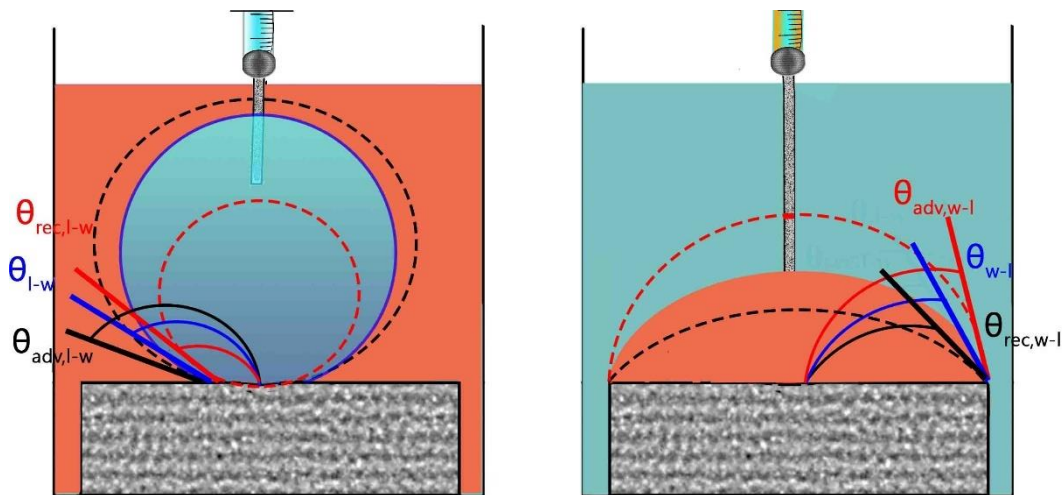
μέτρηση της υποχωρούσας γωνίας $\theta_{rec,w-l}$ σταγόνας krytox-100 σε περιβάλλον π.χ. νερού και η έμμεση μέτρηση της ζητούμενης γωνίας θ_{adv} ως εξής:

$$\theta_{adv} \equiv \theta_{adv,l-w} = \pi - \theta_{rec,w-l} \quad (3.1)$$

Οι μετρήσεις των γωνιών για τα διάφορα υγρά φαίνονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3: Μετρήσεις οπισθοχωρούσας γωνίας $\theta_{rec,w-l}$ και ο υπολογισμός της προϊούσας γωνίας

Λουτρό-Σταγόνα	$\theta_{rec,w-l}(^{\circ})$	$\theta_{adv}(^{\circ})$
Νερό- Krytox 100	0	180
Δεκαεξάνιο - Krytox 100	40	140
Δωδεκάνιο - Krytox 100	30	150
Δεκάνιο - Krytox 100	0	180
Επτάνιο - Krytox 100	<10	>170
Μεθανόλη - Krytox 100	<10	>170



(α)

(β)

Σχήμα 28: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μέτρησης της προϊούσας γωνίας. **α)** Το σύστημα στο οποίο μας ενδιαφέρει η μέτρηση της προϊούσας γωνίας και **β)** το ανεστραμμένο σύστημα με το οποίο έγινε έμμεσα η μέτρηση. Οι διακεκομμένες καμπύλες (κόκκινη και μαύρη) δείχνουν τις οριακές συνθήκες αύξησης/μείωσης του όγκου στις οποίες η γραμμή επαφής θα αρχίσει να μετατοπίζεται. Οι γωνίες με ίδιο χρώμα στα δύο σχήματα αποτελούν ζεύγος παραπληρωματικών γωνιών.

3.2 Ανάλυση

3.2.1 Υπολογισμός Πίεσης Laplace

Επειδή ο όγκος της σταγόνας είναι μικρός (0.25-0.5 μL) και το τμήμα της σταγόνας που μας ενδιαφέρει περιβάλλεται από υγρό παρόμοιας πυκνότητας, η επίδραση της βαρύτητας μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Επομένως, το σχήμα της σταγόνας θα είναι σφαιρικό. Η πίεση Laplace (σχέση 1.5) της σταγόνας (τοπικά σφαιρική) P θα δίνεται από τη σχέση:

$$P = 2\gamma H = \frac{2\gamma}{R_{drop}} \quad (3.2)$$

Όπου R_{drop} η ακτίνα της σταγόνας και H η μέση καμπυλότητα.

Είναι η μέση καμπυλότητά παντού η ίδια; Η απάντηση είναι ναι, εφόσον για την παράμετρο διαβροχής ισχύει $S > 0$ και η επίδραση βαρύτητας είναι αμελητέα. Με άλλα λόγια αν το λιπαντικό καλύπτει πλήρως της σταγόνα (μανδύας), τότε η πίεση είναι παντού η ίδια, και άρα και η καμπυλότητα, σύμφωνα με τη σχέση 3.2 (η επιφανειακή τάση γ είναι χαρακτηριστικό της σύστασης της σταγόνας και άρα είναι παντού ίδια). Αυτή είναι και η περίπτωση των συστημάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Η δεύτερη προσέγγιση που γίνεται σε αυτό το σημείο είναι να θεωρήσουμε ότι η σταγόνα σχηματίζει ημισφαίριο. Η ακτίνα της σταγόνας R_{drop} τότε είναι:

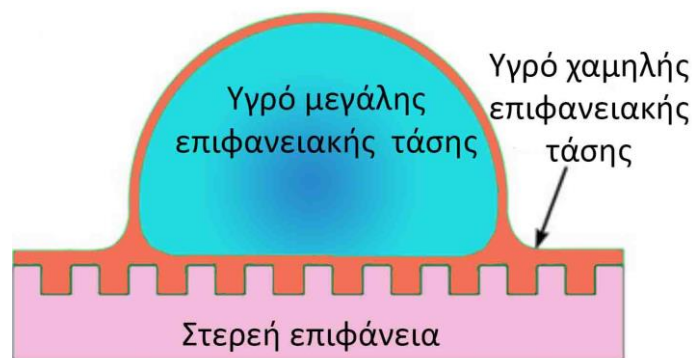
$$R_{drop} = \left(\frac{3V}{2\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.3)$$

Όπου V ο όγκος της σταγόνας.

Επομένως, η πίεση δίνεται από τη σχέση:

$$P = 2\gamma \left(\frac{2\pi}{3V}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.4)$$

Παρατηρούμε ότι η πίεση εξαρτάται από την τρίτη ρίζα του αντίστροφου όγκου και άρα υπάρχει ασθενής εξάρτηση της πίεσης από μικρές διακυμάνσεις του όγκου.



Σχήμα 29: Σταγόνα σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια καλυμμένη με λιπαντικό.

3.2.2 Επιφάνεια σταγόνας πάνω από το "μαξιλάρι"

Η μορφολογία της κάτω επιφάνειας της σταγόνας (σε κατάσταση Cassie) προκύπτει από ανάλυση των κροσσών συμβολής (σχήμα 30 (α)). Πρώτον, παρατηρούμε ότι οι κροσσοί συμβολής είναι ομόκεντροι κύκλοι γύρω και πολύ κοντά στους στύλους (παρατηρείται σε όλες τις μορφολογίες στύλων: τρίγωνα, τετράγωνα και κύκλοι). Δεύτερον, το βαθύτερο σημείο είναι το κέντρο του τετραγώνου που ορίζουν τέσσερις κύλινδροι (η θέση τους ταυτίζεται με τις κορυφές του τετραγώνου). Τρίτον στο βαθύτερο σημείο (κόκκινο σημείο στο σχήμα 30 (γ)), λόγω συμμετρίας, η επιφάνεια της σταγόνας μοιάζει με τμήμα σφαίρας και επομένως οι εφραπτόμενοι κύκλοι, που ανήκουν στο επίπεδο xz ή yz , έχουν ίσες ακτίνες $R_1=R_2=R$ (σχήμα 30 (β)). Άρα, η πίεση της σταγόνας είναι στο βαθύτερο σημείο:

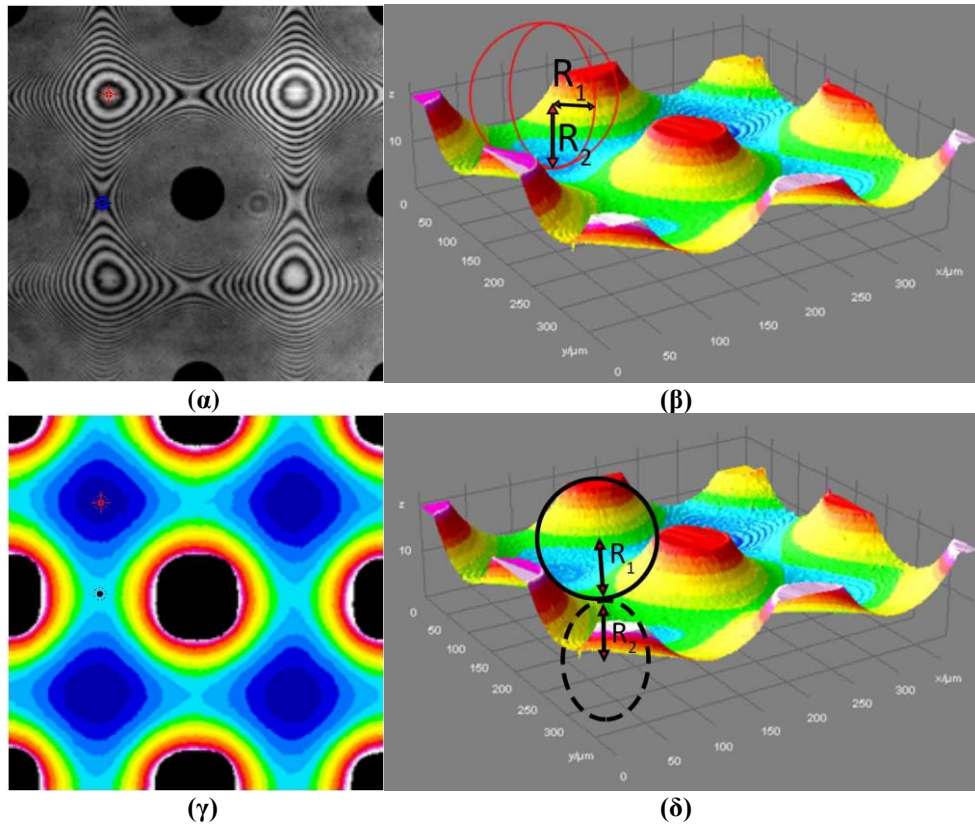
$$P = 2\gamma H = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.5)$$

Στα υπόλοιπα σημεία της επιφάνειας της σταγόνας οι κανονικές ακτίνες καμπυλότητας δεν είναι ίσες μεταξύ τους, αλλά σύμφωνα με την προηγούμενη υποενοότητα θα πρέπει όλα τα σημεία να έχουν την

ίδια καμπυλότητα. Το σαγματικό σημείο (μαύρο σημείο στο σχήμα 30 (γ)) φέρει δύο άνισες ακτίνες καμπυλότητας και μάλιστα με αντίθετο πρόσημο. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να ισχύει:

$$H = \frac{\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)}{2} = \frac{1}{R} \quad (3.6)$$

Όπου ο δεύτερος όρος προκύπτει αρνητικός, αφού ο αντίστοιχος κύκλος είναι εξωτερικά της σταγόνας (σχήμα (δ)).



Σχήμα 30: α) Εικόνα LSCM συμβολής σταγόνας νερού, σε κατάσταση Cassie, πάνω σε υπερυδροφόβη επιφάνεια με κυλινδρικούς στύλους σε τετραγωνικό πλέγμα (μαύροι κύκλοι). Κόκκινο σημάδι: βαθύτερο σημείο. Μπλε σημάδι: σαγματικό σημείο. β) τρισδιάστατη αναπαράσταση της επιφάνειας της σταγόνας πάνω από το μαξιλάρι αέρα με LSCM υψηλής ανάλυσης. Οι κυλινδρικοί στύλοι δεν φαίνονται. Οι κόκκινοι κύκλοι δείχνουν την θετικότητα των ακτινών καμπυλότητας στο βαθύτερο σημείο. γ) διδιάστατη εικόνα του προφίλ της δεύτερης εικόνας με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της συσχέτισης εικόνας (α), (β) και (γ). Κόκκινο σημάδι: βαθύτερο σημείο. Μαύρο σημάδι: σαγματικό σημείο. δ) τρισδιάστατη αναπαράσταση της επιφάνειας της σταγόνας πάνω από το μαξιλάρι αέρα. Οι κυλινδρικοί στύλοι δεν φαίνονται. Οι μαύροι κύκλοι δείχνουν την θετικότητα ($R_i > 0$) και την αρνητικότητα ($R_i < 0$) των ακτινών καμπυλότητας στο σαγματικό σημείο.

3.2.3 Συνθήκες μετάβασης Wenzel-Cassie

Για να μείνει μία σταγόνα "καρφιτσωμένη" πάνω στις προεξοχές θα πρέπει οπωσδήποτε να ικανοποιούνται οι δύο παρακάτω συνθήκες, ώστε να αποκλείεται η αυθόρμητη αντίστροφη μετάβαση Cassie σε Wenzel.

1^η Συνθήκη

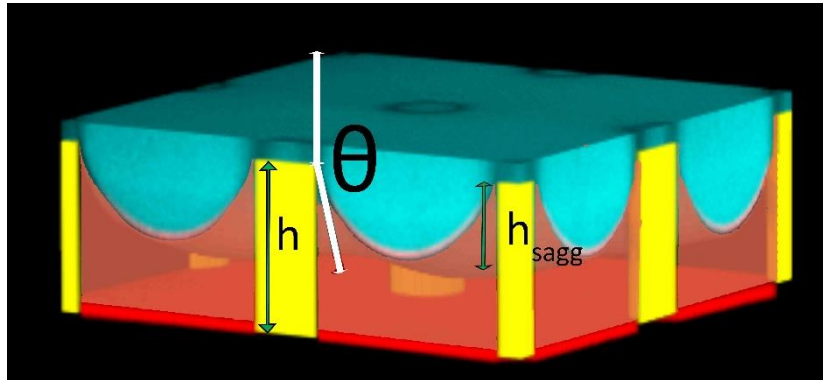
Η σταγόνα δεν πρέπει να διαβρέχει την πλευρική επιφάνεια των στύλων, με άλλα λόγια δεν θα πρέπει να ευνοείται η κίνηση προς τον πάτο της στερεής επιφάνειας (derinping: "ξεκαρφίτσωμα"). Αυτό σημαίνει ότι, η γωνία θ , την οποία σχηματίζει η σταγόνα με το στύλο (σχήμα 31), δεν πρέπει να ξεπερνά την προϊούσα γωνία θ_{adv} του συστήματος. Δηλαδή:

$$\theta < \theta_{adv} \quad (3.7)$$

2^η Συνθήκη

Ακόμα και αν ικανοποιείται η 1^η συνθήκη, η σταγόνα θα παραμείνει σε κατάσταση Wenzel, εφόσον η καμπυλότητα της σταγόνας έχει τιμή τέτοια που οδηγεί τουλάχιστον το βαθύτερο σημείο της σταγόνας να ακουμπήσει κάτω (κόκκινη επιφάνεια στο σχήμα 31) (sagging: "βύθιση"). Επομένως το βάθος διείσδυσης της σταγόνας h_{sagg} θα πρέπει να είναι μικρότερο του ύψους των στύλων h . Δηλαδή:

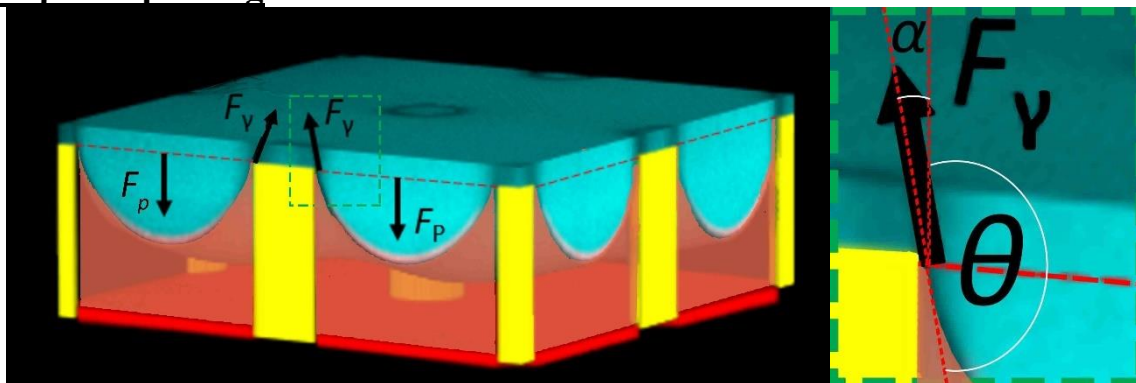
$$h > h_{sagg} \quad (3.8)$$



Σχήμα 31: Σταγόνα σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια με στύλους και καλυμμένη με λιπαντικό. Φαίνεται ο ορισμός της γωνίας θ και του βάθους διείσδυσης h_{sagg} . Είναι τμήμα του κάτω μέρους της σταγόνας, με γαλάζιο το νερό, κίτρινο οι στύλοι, κόκκινο το γυαλί. Μέτρηση LSCM, η θολή περιοχή που δείχνει το λιπαντικό είναι προσθήκη.

Όταν αυξάνει (μειώνεται) η καμπυλότητα, αυξάνει (μειώνεται) το θ και μειώνεται (αυξάνει) η απόσταση από την κάτω επιφάνεια h_{sagg} .

3.2.4 Όριο Depinning



(α)

(β)

Σχήμα 32: Σταγόνα σε υπερυδρόφοβη επιφάνεια με στύλους και καλυμμένη με λιπαντικό. Μέτρηση LSCM, η θολή περιοχή που δείχνει το λιπαντικό είναι προσθήκη. **α)** Δύναμη Laplace F_p και τριχοειδική δύναμη F_γ . **β)** Μεγέθυνση στη περιοχή επαφής. Φαίνεται ο ορισμός των γωνιών θ και α .

Ο υπολογισμός της γωνίας θ μεταξύ σταγόνας και στύλου προκύπτει από ισορροπία δυνάμεων. Οι δυνάμεις οι οποίες ασκούνται στην σταγόνα είναι οι δυνάμεις λόγω πίεσης Laplace F_L και επιφανειακής τάσης F_γ .

Κόβουμε νοητά το τμήμα της σταγόνας που είναι χαμηλότερα από την πάνω πλευρά των στύλων (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή). Η F_p δίνεται μέσω της πίεσης Laplace και της ελεύθερης επιφάνειας A_{free} μέσω της σχέσης:

$$F_p = P \cdot A_{free} = P \cdot (A_p - A_{pillars}) \quad (3.9)$$

Όπου A_p το εμβαδόν της μακροσκοπικής επιφάνειας επαφής (το εμβαδόν που ορίζει η διακεκομμένη κόκκινη γραμμή) και $A_{pillars}$ το πραγματικό εμβαδό της επιφάνειας επαφής (ολική επιφάνεια των πάνω πλευρών των στύλων).

Η F_γ δίνεται μέσω της επιφανειακής τάσης γ και του ολικού μήκους της μικροσκοπικής γραμμής συνεπαφής $L_{contour}$ (αριθμός στύλων επί περίμετρο πάνω πλευράς) μέσω της σχέσης:

$$F_\gamma = -\gamma \cos \theta \cdot L_{contour} \quad (3.10)$$

Το μείον προκύπτει λόγω γεωμετρίας (σχήμα 32).

$$\alpha = \pi - \theta \quad (3.11)$$

Η σχέση 3.10 ισχύει εφόσον η γωνία θ είναι η ίδια σε όλα τα σημεία της γραμμής επαφής. Σε περίπτωση που δεν είναι σταθερή, θα δίνεται από το παρακάτω ολοκλήρωμα πάνω στη γραμμή επαφής:

$$F_\gamma = \int \vec{\gamma} \cdot \vec{dl} \quad (3.12)$$

Από την απαίτηση ισορροπίας στο σύστημα, εξάγουμε μέσω των σχέσεων (3.9) και (3.10) την ακόλουθη έκφραση για τη γωνία επαφής.

$$\cos \theta = -\frac{P \cdot A_{free}}{\gamma \cdot L_{contour}} \quad (3.13)$$

Κάνοντας χρήση και της σχέσης (3.5), έχουμε τελικά:

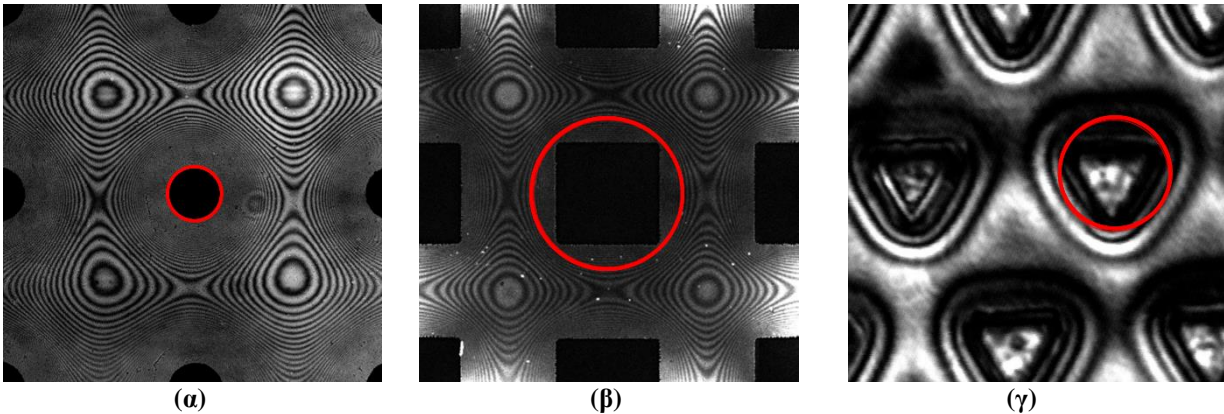
$$\cos \theta = -\frac{\frac{2\gamma}{R_{drop}} \cdot A_{free}}{\gamma \cdot L_{contour}} = -\frac{2 \cdot A_{free}}{R_{drop} \cdot L_{contour}} \quad (3.14)$$

Παρατηρούμε ότι, η γωνία δεν εξαρτάται από τη επιφανειακή τάση, αλλά μόνο από την ακτίνα της σταγόνας και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Αυτό βέβαια ισχύει, εφόσον η σταγόνα καλύπτεται με λιπαντικό. Επιπλέον, υπάρχουν επιφάνειες με μορφολογίες που οδηγούν σε τιμές $\cos \theta < -1$. Σε αυτές τις περιπτώσεις η κατάσταση Cassie είναι ασταθής.

Πώς γνωρίζουμε ότι η γωνία θ είναι ίδια σε όλα τα σημεία της γραμμή επαφής; Εικόνες σταγόνων σε Cassie, οι οποίες πάρθηκαν με το LSCM, σε επιφάνειες με στύλους διαφόρων μορφολογιών (τετράγωνα, κύκλοι και τρίγωνα) μας δίνουν την απάντηση. Πιο συγκεκριμένα, σημεία που ανήκουν στον ίδιο κροσσό συμβολής αποτελούν και μια ισοϋψής καμπύλη. Το παραπάνω σε συνδυασμό με την ύπαρξη κροσσών σε μορφή ομόκεντρων κύκλων γύρω από τους στύλους, μας οδηγεί στο συμπέρασμα της σταθερότητας της γωνίας συνεπαφής θ (εικόνα 10). Στην περίπτωση κυλίνδρων είναι ένα αναμενόμενο συμπέρασμα, λόγω συμμετρίας. Παρόλα αυτά, ακόμη και στην περίπτωση στύλων τριγωνικής και τετραγωνικής βάσης παρατηρούνται κυκλικοί και ομόκεντροι κροσσοί. Σύμφωνα με τα παραπάνω, στην παρακάτω ανάλυση οι τετραγωνικοί και τριγωνικοί στύλοι θεωρούνται κύλινδροι με το κύκλο να έχει κέντρο το κέντρο του τριγώνου/τετραγώνου και ακτίνα τέτοια ώστε να περνάει από τις κορυφές του τριγώνου/τετραγώνου. Δηλαδή εμφανίζουν τις ακόλουθες ενεργές επιφάνειες $A_{pillars, eff}$ αντίστοιχα:

$$A_{pillars, eff} = \frac{2\pi a^2}{3} \quad (3.15)$$

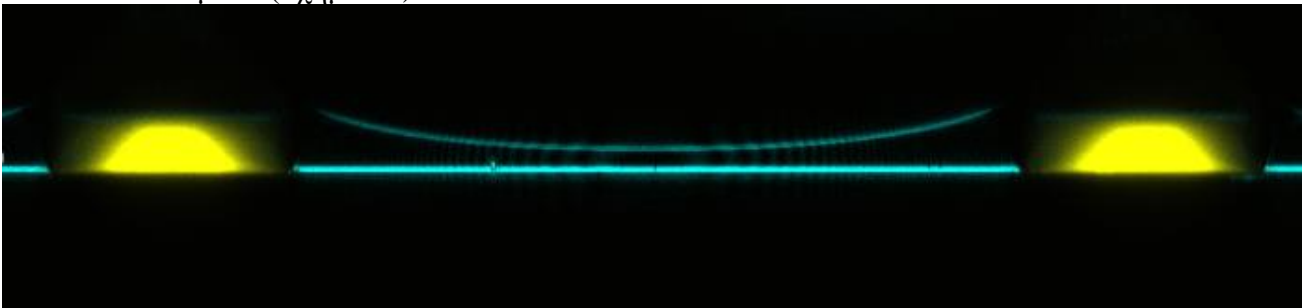
$$A_{pillars,eff} = \frac{\pi a^2}{2} \quad (3.16)$$



Εικόνα 10: Ενεργός διατομή (κόκκινος κύκλος) για **α)** κυλινδρικούς (σταγόνα νερού σε αέρα), **β)** τετραγωνικούς (σταγόνα νερού σε αέρα), και **γ)** τριγωνικούς στύλους (σταγόνα δεκαεξανίου σε krytox 100).

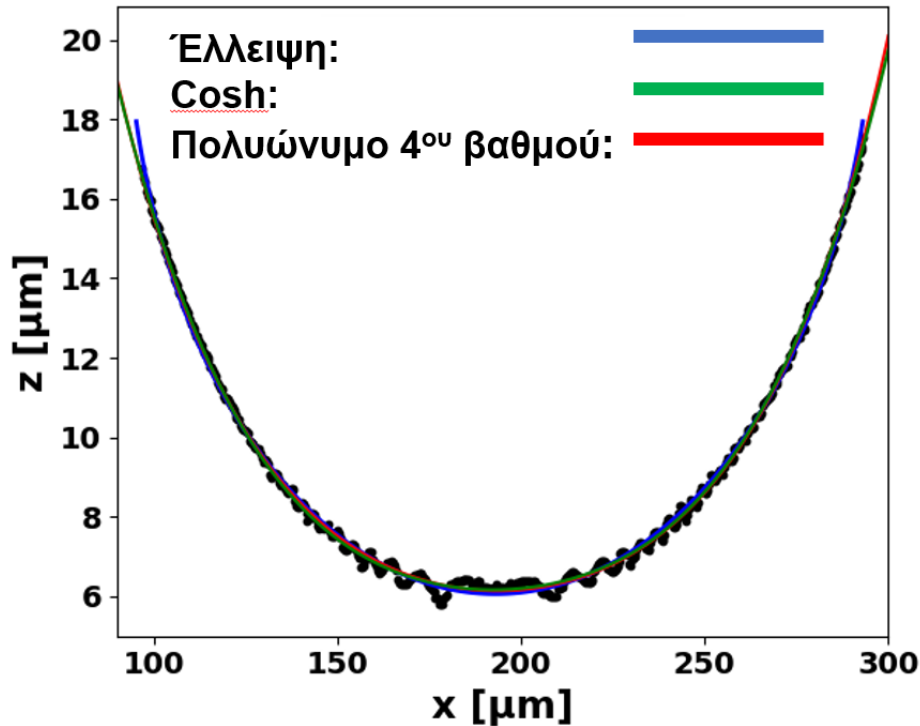
3.2.5 Όριο Sagging

Μια σταγόνα η οποία "κρέμεται" από τις πάνω πλευρές των προεξοχών (κατάσταση Cassie) φαίνεται να παρουσιάζει θετική καμπυλότητα (εικόνα 11). Για να εκτιμήσουμε σε ποιες επιφάνειες αναμένεται η Cassie να είναι ασταθής λόγω του μηχανισμού sagging χρειάζεται να γνωρίζουμε το ύψος του χαμηλότερου σημείου της επιφάνειας του νερού. Δυστυχώς δεν υπάρχουν απλές αναλυτικές σχέσεις που να περιγράφουν το σχήμα της επιφάνειας (Salomon et al.). Γι' αυτό ψάχνουμε κάποια απλή εμπειρική σχέση για το προφίλ κατά μήκος της διαγώνιου, όπου βρίσκεται το βαθύτερο σημείο. Από τα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η ζητούμενη σχέση είναι το υπερβολικό συνημίτονο. Παρόλα αυτά, και το πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού, όπως και η έλλειψη δίνουν καλά αποτελέσματα (σχήμα 33).



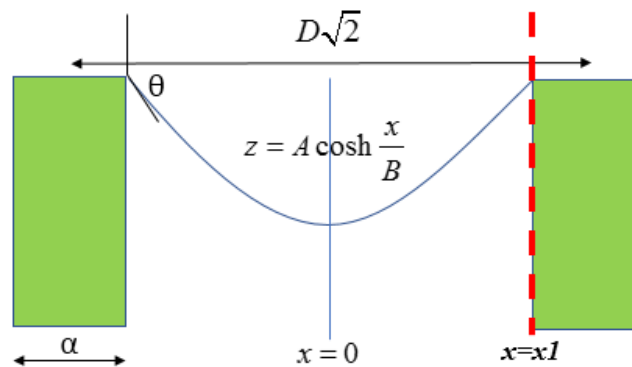
Εικόνα 11: Εικόνα σταγόνας πάνω σε μικροδομημένη επιφάνεια (κίτρινο: προεξοχές, ανοιχτό γαλάζιο (ευθεία γραμμή): το επίπεδο μέρος της επιφάνεια, σκούρο γαλάζιο (καμπύλη γραμμή): η κάτω επιφάνεια της σταγόνας) σε προβολή κάθετη στην μικροδομημένη επιφάνεια. Φαίνεται η διαγώνιος που ενώνει απέναντι τετράγωνα-προεξοχών τετραγωνικού πλέγματος και περνάει από το βαθύτερο σημείο της σταγόνας. Μέτρηση LSCM με κατακόρυφη σάρωση xz.

Για τον υπολογισμό του βάθους διείσδυσης της σταγόνας θεωρούμε ότι το σύστημα είναι σε κατάσταση Cassie και ότι οι στύλοι έχουν άπειρο ύψος (με άλλα λόγια δεν μας απασχολεί, προς το παρόν, το πραγματικό ύψος των στύλων). Επιπλέον, θα θεωρήσουμε κυλίνδρους καθώς έχουμε ήδη αναφέρει ότι και τα τετράγωνα και τα τρίγωνα μπορούν να αντιμετωπιστούν ως κύλινδροι. Τέλος, η λεπτομερής ανάλυση θα γίνει για τετραγωνικό πλέγμα καθώς είναι η πιο απλοποιημένη γεωμετρικά δομή και μπορούμε να δούμε τα ουσιώδη σημεία της ανάλυσης.



Σχήμα 33: Πειραματικά σημεία (μαύρο) της διαγώνιου που περνάει από το βαθύτερο σημείο σταγόνας πάνω σε μικροδομημένη επιφάνεια (κατάσταση Cassie). Κόκκινη καμπύλη: πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού. Πράσινη καμπύλη: υπερβολικό συνημίτονο. Μπλε καμπύλη: έλλειψη.

3.2.5.1 Υπερβολικό συνημίτονο



Σχήμα 34: Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση σταγόνας, κρεμάμενη από κυλινδρικές προεξοχές, με σκοπό τον υπολογισμό του βάθους διείσδυσης, για την περίπτωση που η σταγόνα ακολουθεί τη σχέση υπερβολικού συνημίτονου. α : διάμετρος κυλίνδρου, x_1 : η θέση του κοντινότερου σημείου του κυλίνδρου ως προς το βαθύτερο σημείο ($x=0$) και D : η σταθερά του τετραγωνικού πλέγματος.

Θα ξεκινήσουμε με τη βέλτιστη καμπύλη (σχήμα 34) που είναι η εξής:

$$z(x) = A \cosh \frac{x}{B} \quad (3.17)$$

Όπου z είναι η επιφάνεια της σταγόνας στο βαθύτερο σημείο και κατά μήκος της διαγώνιου του τετραγωνικού πλέγματος, και x_1 η απόσταση από το βαθύτερο σημείο.

Το βάθος διείσδυσης προκύπτει να είναι:

$$h_{sagg} = z(x_1) - z(0) = A \cosh\left(\frac{D\sqrt{2}-a}{2B}\right) - A \quad (3.18)$$

Η δεύτερη παράγωγος της σχέσης 3.17, στο βαθύτερο σημείο, δίνει την καμπυλότητα αυτής. Επομένως:

$$H = z''(0) = \frac{A}{B^2} \quad (3.19)$$

Η καμπυλότητα της z , όμως, ισούται με την καμπυλότητα της σταγόνας, άρα από τις σχέσεις 3.19 και 3.5 έχουμε:

$$R_{drop} = \frac{B^2}{A} \quad (3.20)$$

Το βαθύτερο σημείο απέχει από τους κυλίνδρους απόσταση ίση με:

$$x_1 = \frac{D\sqrt{2}}{2} - \frac{a}{2} \quad (3.21)$$

Όπου D το μήκος της διαγώνιου του τετραγωνικού πλέγματος και a η διάμετρος των κυλίνδρων. Επιπλέον, ισχύει η σχέση:

$$z'(x_1) = -\cot\theta \quad (3.22)$$

Όπου θ είναι η γωνία που σχηματίζει η σταγόνα με την κατακόρυφο και δίνεται από τη σχέση 3.14, σύμφωνα με την προηγούμενη ενότητα.

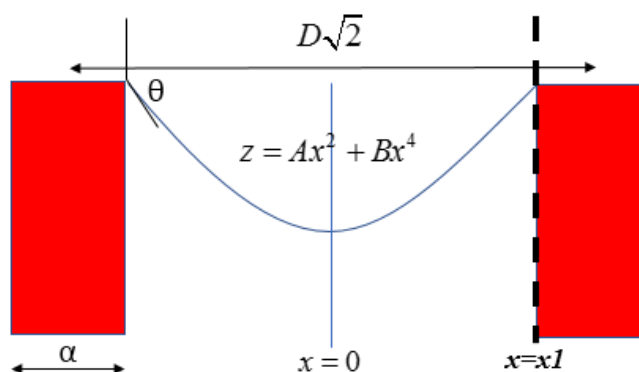
$$\frac{A}{B} \sinh\left(\frac{x_1}{B}\right) = -\cot\theta \quad (3.23)$$

Η σχέση 3.23 συνεπάγεται μέσω της σχέσης 3.20:

$$\frac{B}{R_{drop}} \sinh\left(\frac{x_1}{B}\right) = -\cot\theta \quad (3.24)$$

Παρατηρούμε ότι, το βάθος διείσδυσης δεν μπορεί να βρεθεί αναλυτικά, αφού η επίλυση της σχέσης 3.24 γίνεται μόνο αριθμητικά. Επιπλέον, για γωνίες κοντά στις 180° , το δεξί μέλος στη σχέση 3.24 απειρίζεται.

3.2.5.2 Πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού



Σχήμα 35: Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση σταγόνας, κρεμάμενη από κυλινδρικές προεξοχές, με σκοπό τον υπολογισμό του βάθους διείσδυσης, για την περίπτωση που η σταγόνα ακολουθεί τη σχέση πολυωνύμου 4ου βαθμού. α :

διάμετρος κυλίνδρου, x_1 : η θέση του κοντινότερου σημείου του κυλίνδρου ως προς το βαθύτερο σημείο ($x=0$) και D : η σταθερά του τετραγωνικού πλέγματος.

Θεωρούμε τώρα ότι η καμπύλη της επιφάνειας της σταγόνας αντιστοιχεί σε πολυώνυμο 4^{ου} βαθμού (σχήμα 35):

$$z(x) = Ax^2 + Bx^4 \quad (3.25)$$

Η καμπυλότητα μέσω της δεύτερης παραγωγού της σχέσης (3.25) είναι:

$$H = z''(0) = 2A \quad (3.26)$$

Η καμπυλότητα της z , όμως, ισούται με την καμπυλότητα της σταγόνας, άρα από τις σχέσεις 3.26 και 3.5 έχουμε:

$$A = \frac{1}{2R_{drop}} \quad (3.27)$$

Το βαθύτερο σημείο απέχει από τους κυλίνδρους απόσταση ίση με:

$$x_1 = \frac{D\sqrt{2}}{2} - \frac{a}{2} \quad (3.28)$$

Όπου D το μήκος της διαγώνιου του τετραγωνικού πλέγματος και a η διάμετρος των κυλίνδρων. Επιπλέον, ισχύει η σχέση:

$$z'(x_1) = -\cot \theta \quad (3.29)$$

Η οποία μέσω της σχέσης 3.25 και 3.27 γίνεται:

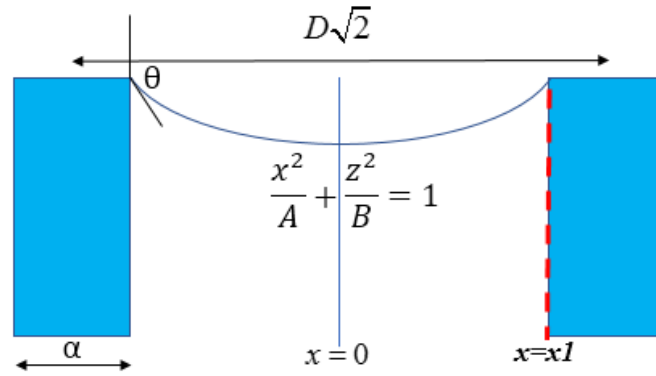
$$B = \frac{-\cot \theta - \frac{x_1}{R_{drop}}}{4x_1^3} \quad (3.30)$$

Άρα, το βάθος διείδυσης είναι:

$$h_{sagg} = z(x_1) - z(0) = \frac{x_1^2}{4R_{drop}} - \frac{x_1}{4} \cot \theta \quad (3.31)$$

Παρατηρούμε ότι, όλες οι ποσότητες που εμφανίζονται στο δεξί μέλος της τελική σχέσης είναι γνωστές.

3.2.5.3 Έλλειψη



Σχήμα 36: Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση σταγόνας, κρεμάμενη από κυλινδρικές προεξοχές, με σκοπό τον υπολογισμό του βάθους διείσδυσης, για την περίπτωση που η σταγόνα αποτελεί τμήμα έλλειψης. a : διάμετρος κυλίνδρου, x_1 : η θέση του κοντινότερου σημείου του κυλίνδρου ως προς το βαθύτερο σημείο ($x=0$) και D : η σταθερά του τετραγωνικού πλέγματος.

Θεωρούμε τώρα ότι, η καμπύλη της επιφάνειας της σταγόνας αντιστοιχεί σε τμήμα έλλειψης (σχήμα 36):

$$\frac{x^2}{A} + \frac{z^2}{B} = 1 \quad (3.32)$$

Η καμπυλότητα μέσω της δεύτερης παραγώγου της σχέσης (3.32) στο βαθύτερο σημείο ($x=0$) είναι:

$$H = z''(0) = \frac{B}{A^2} \quad (3.33)$$

Η καμπυλότητα της z , όμως, ισούται με την καμπυλότητα της σταγόνας, άρα από τις σχέσεις 3.33 και 3.5 έχουμε:

$$A = \frac{1}{2R_{drop}} \quad (3.34)$$

Το βαθύτερο σημείο απέχει από τους κυλίνδρους απόσταση ίση με:

$$x_1 = \frac{D\sqrt{2}}{2} - \frac{a}{2} \quad (3.35)$$

Όπου D το μήκος της διαγώνιου του τετραγωνικού πλέγματος και a η διάμετρος των κυλίνδρων. Επιπλέον, ισχύει η σχέση:

$$z'(x_1) = -\cot \theta \quad (3.36)$$

Η οποία μέσω των σχέσεων 3.32 και 3.34 γίνεται:

$$A = \frac{x_1}{\sqrt{1 - (Hx_1 \tan \theta)^2}} \quad (3.37)$$

Τελικά, το βάθος διείσδυσης είναι:

$$h_{sagg} = z(x_1) - z(0) = \frac{Hx_1^2}{1 + Hx_1 \tan \theta} \quad (3.38)$$

Όλες οι ποσότητες που εμφανίζονται στο δεξί μέλος της τελική σχέσης είναι γνωστές. Τόσο στην περίπτωση της έλλειψης, όσο και στην περίπτωση του πολυωνύμου, το πρόβλημα λύνεται αναλυτικά.

3.2.6 Υπολογισμός σημαντικών γεωμετρικών ποσοτήτων των επιφανειών SU-8

Οι επιφάνειες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων είχαν διάφορες μορφολογίες είτε λόγω σχήματος των προεξοχών τους είτε λόγω διαφορετικών διαστάσεων αυτών των στηλών. Λόγω των διαφορετικών προεξοχών, οι επιφάνειες θα εμφανίζουν διαφορετική τραχύτητα. Παρακάτω ακολουθεί ο υπολογισμός της τραχύτητας r διαφόρων μορφολογιών συναρτήσει των γεωμετρικών χαρακτηριστικών που είναι γνωστά για τις επιφάνειες αυτές. Επιπλέον παραθέτω τον τελικό υπολογισμό σημαντικών ποσοτήτων για τη θεωρητική ανάλυση: ελεύθερη επιφάνεια A_{free} , ολικό μήκος της μικροσκοπικής γραμμής επαφής $L_{contour}$.

- i) Στην περίπτωση που φαίνεται στο σχήμα 37 η επιφάνεια αποτελείται από στύλους τετραγωνικής πλευράς a , απόστασης μεταξύ τους p (από κέντρο σε κέντρο) και ύψους h . Για τέτοιου είδους επιφάνεια έχουμε:

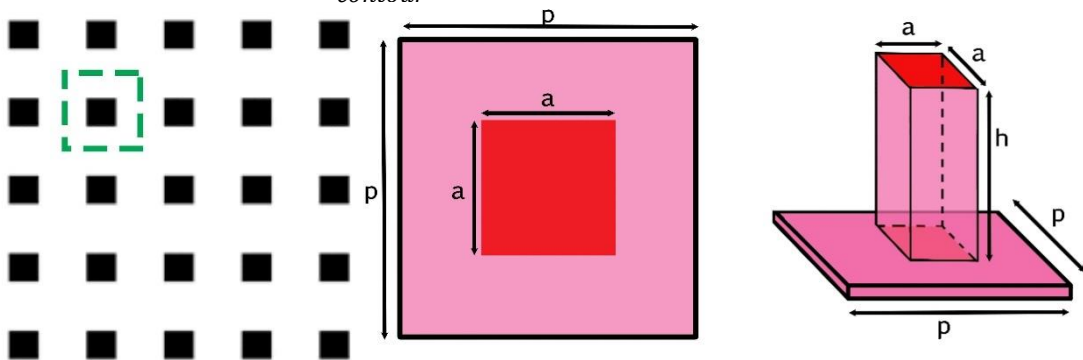
$$A_p = p^2 \quad (3.39)$$

$$A_r = A_p + 4ah \quad (3.40)$$

$$r = 1 + \frac{4ah}{p^2} \quad (3.41)$$

$$A_{free} = p^2 - \frac{\pi a^2}{2} \quad (3.42)$$

$$L_{contour} = \sqrt{2}\pi a \quad (3.43)$$



α)

β)

γ)

Σχήμα 37: α) Κάτοψη της επιφάνειας, β) κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου a η πλευρά της βάσης των προεξοχών, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

- ii) Στην περίπτωση που φαίνεται στο σχήμα 38 η επιφάνεια αποτελείται από κυλίνδρους διαμέτρου a , απόστασης μεταξύ τους p και ύψους h . Για αυτήν την μορφολογία έχουμε:

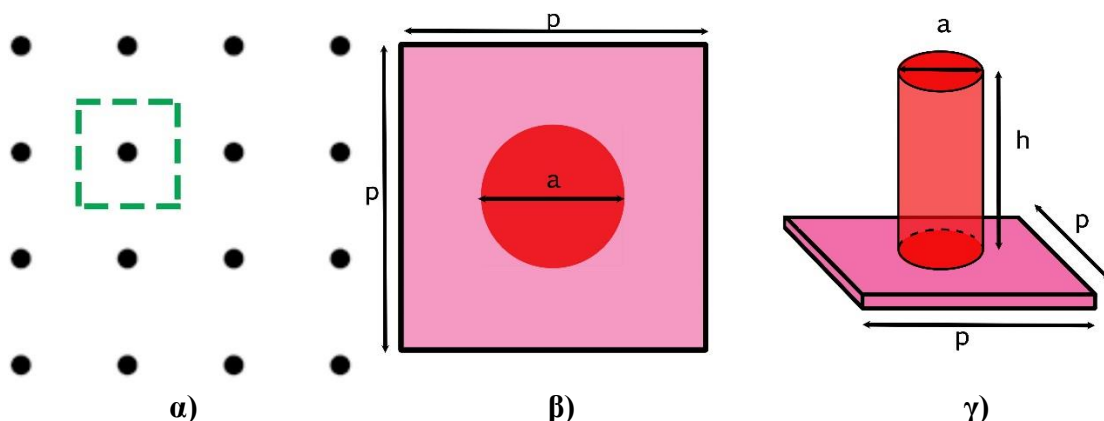
$$A_p = p^2 \quad (3.44)$$

$$A_r = A_p + \pi ah \quad (3.45)$$

$$r = 1 + \frac{\pi ah}{p^2} \quad (3.46)$$

$$A_{free} = p^2 - \frac{\pi a^2}{4} \quad (3.47)$$

$$L_{contour} = \pi a \quad (3.48)$$



Σχήμα 38: α) Κάτοψη της επιφάνειας, β) κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου a η διάμετρος της βάσης των προεξοχών, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

iii) Στην περίπτωση του σχήματος 39 η επιφάνεια αποτελείται από προεξοχές τριγωνικής πλευράς a , απόστασης μεταξύ τους p και ύψους h . Στις εξής περίπτωση ισχύει:

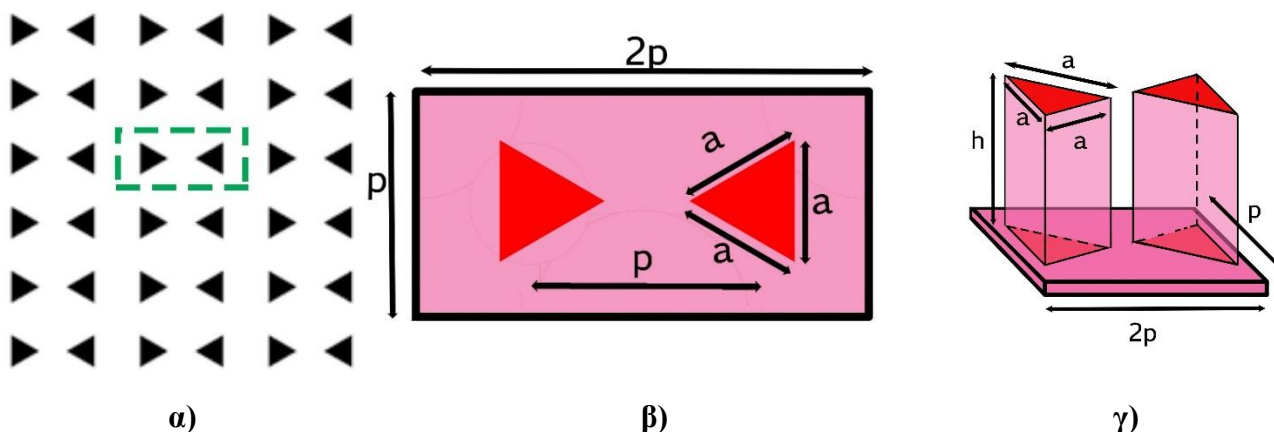
$$A_p = 2p^2 \quad (3.49)$$

$$A_r = A_p + 6ah \quad (3.50)$$

$$r = 1 + \frac{3ah}{p^2} \quad (3.51)$$

$$A_{free} = 2p^2 - \frac{2\pi a^2}{3} \quad (3.52)$$

$$L_{contour} = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}} \quad (3.53)$$



Σχήμα 39: α) Κάτοψη της επιφάνειας, β) κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου a η πλευρά της βάσης των προεξοχών, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

iv) Στην περίπτωση που φαίνεται στο σχήμα 40 η επιφάνεια αποτελείται από στύλους τριγωνικής βάσης πλευράς a , απόστασης μεταξύ τους p και ύψους h . Για τέτοιου είδους επιφάνεια έχουμε:

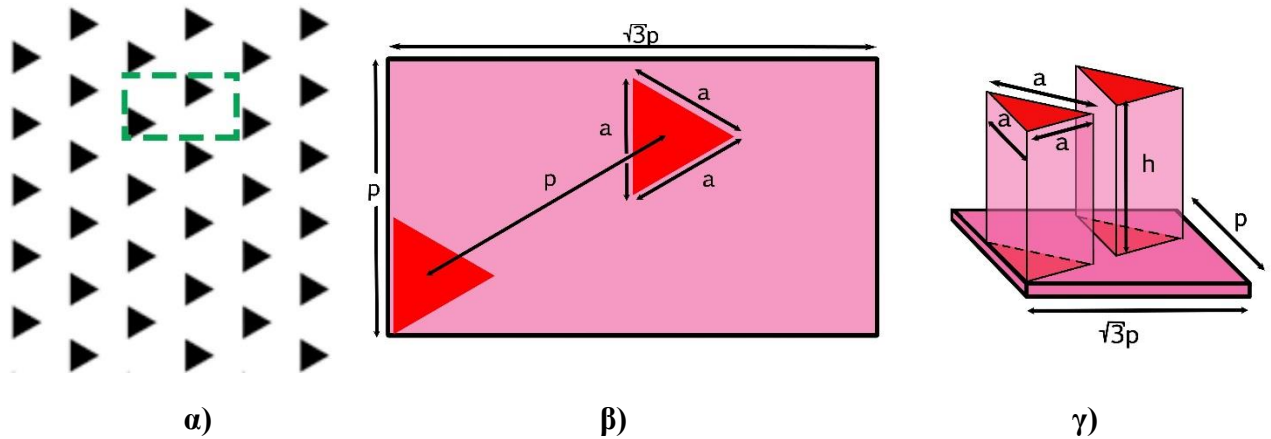
$$A_p = \sqrt{3}p^2 \quad (3.54)$$

$$A_r = A_p + 6ah \quad (3.55)$$

$$r = 1 + \frac{2\sqrt{3}ah}{p^2} \quad (3.56)$$

$$A_{free} = \sqrt{3}p^2 - \frac{2\pi a^2}{3} \quad (3.57)$$

$$L_{contour} = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}} \quad (3.58)$$



Σχήμα 40: α) Κάτοψη της επιφάνειας, β) κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου a η πλευρά της βάσης των προεξοχών, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

v) Στην περίπτωση που φαίνεται στο σχήμα 41 η επιφάνεια αποτελείται από μεγάλους και μικρούς κυλίνδρους διαμέτρου a_1 και a_2 αντίστοιχα, απόστασης μεταξύ τους p και ύψους h . Για τέτοιου είδους επιφάνεια έχουμε:

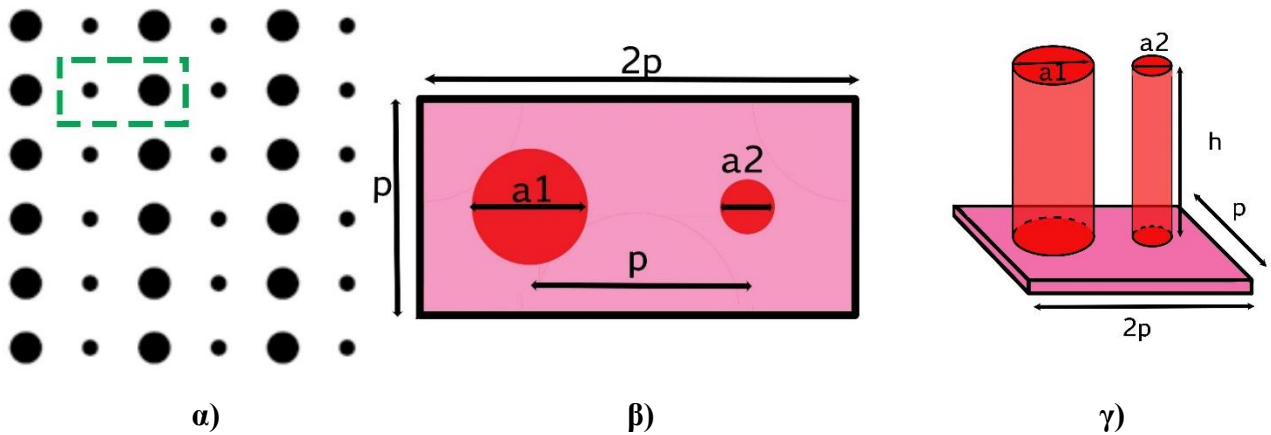
$$A_p = 2p^2 \quad (3.59)$$

$$A_r = A_p + \pi(a_1 + a_2)h \quad (3.60)$$

$$r = 1 + \frac{\pi(a_1 + a_2)h}{2p^2} \quad (3.61)$$

$$A_{free} = 2p^2 - \frac{\pi(a_1^2 + a_2^2)}{4} \quad (3.62)$$

$$L_{contour} = \pi(a_1 + a_2) \quad (3.63)$$



Σχήμα 41: α) Κάτοψη της επιφάνειας, β) κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου a_1 και a_2 η διάμετρος της βάσης των μεγάλων και μικρών προεξοχών αντίστοιχα, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

vi) Στην περίπτωση που εμφανίζεται στο σχήμα 42 η επιφάνεια αποτελείται από προεξοχές διαμέτρου a , απόσταση πρώτων γειτόνων p και ύψους h . Για τέτοιου είδους επιφάνεια έχουμε:

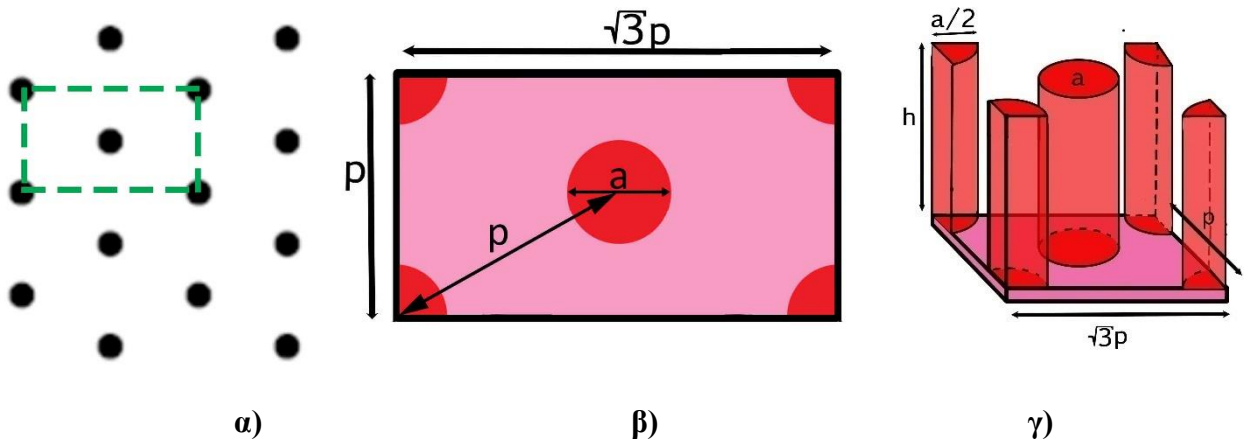
$$A_p = \sqrt{3}p^2 \quad (3.64)$$

$$A_r = A_p + 2\pi ah \quad (3.65)$$

$$r = 1 + \frac{2\pi ah}{\sqrt{3}p^2} \quad (3.66)$$

$$A_{free} = \sqrt{3}p^2 - \frac{\pi a^2}{2} \quad (3.67)$$

$$L_{contour} = 2\pi a \quad (3.68)$$



Σχήμα 42: **α)** Κάτοψη της επιφάνειας, **β)** κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και **γ)** πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου a η διάμετρος της βάσης των προεξοχών αντίστοιχα, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

vii) Τέλος, στην περίπτωση που φαίνεται στο σχήμα 43 η επιφάνεια αποτελείται από κυλίνδρους διαμέτρου a_1 και a_2 , απόστασης μεταξύ τους p και ύψους h . Για αυτή την επιφάνεια έχουμε:

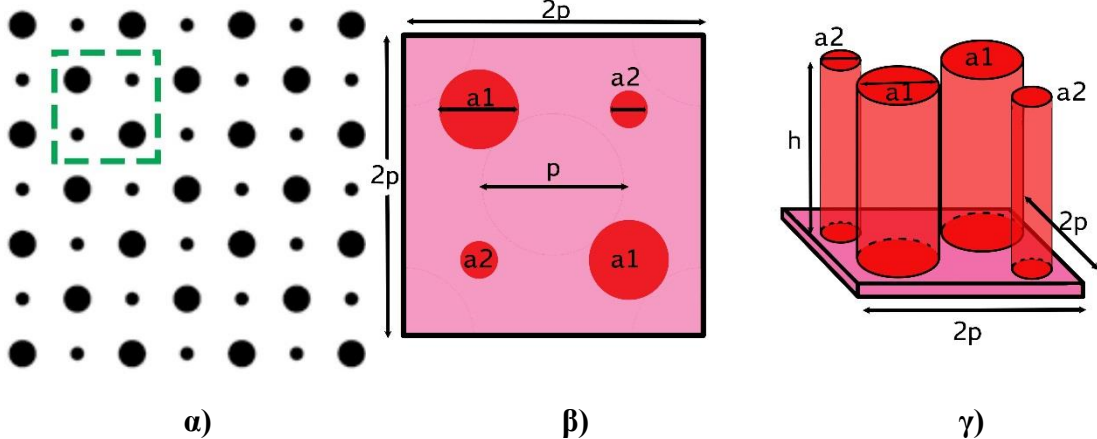
$$A_p = 4p^2 \quad (3.69)$$

$$A_r = A_p + 2\pi(a_1 + a_2)h \quad (3.70)$$

$$r = 1 + \frac{\pi(a_1 + a_2)h}{2p^2} \quad (3.71)$$

$$A_{free} = 4p^2 - \frac{\pi(a_1^2 + a_2^2)}{2} \quad (3.72)$$

$$L_{contour} = 2\pi(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (3.73)$$



Σχήμα 43: **α)** Κάτοψη της επιφάνειας, **β)** κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και **γ)** πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου a_1 και a_2 η διάμετρος της βάσης των μεγάλων και μικρών προεξοχών αντίστοιχα, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

viii) Στην περίπτωση που φαίνεται στο σχήμα 44 η επιφάνεια αποτελείται από κυλίνδρους εξωτερικής και εσωτερικής διαμέτρου a_1 και a_2 αντίστοιχα, απόστασης μεταξύ τους p και ύψους h . Για αυτήν την μορφολογία έχουμε:

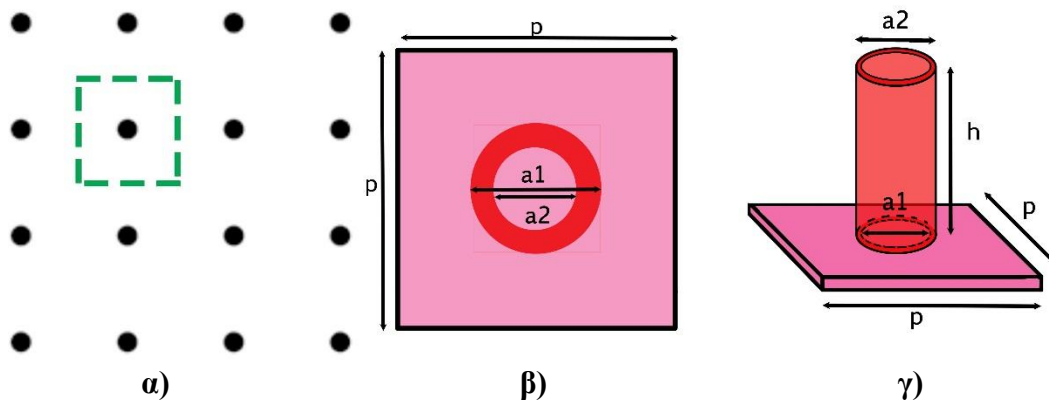
$$A_p = p^2 \quad (3.74)$$

$$A_r = A_p + \pi(a_1 + a_2)h \quad (3.75)$$

$$r = 1 + \frac{\pi(a_1 + a_2)h}{p^2} \quad (3.76)$$

$$A_{free} = p^2 - \frac{\pi(a_1^2 - a_2^2)}{4} \quad (3.77)$$

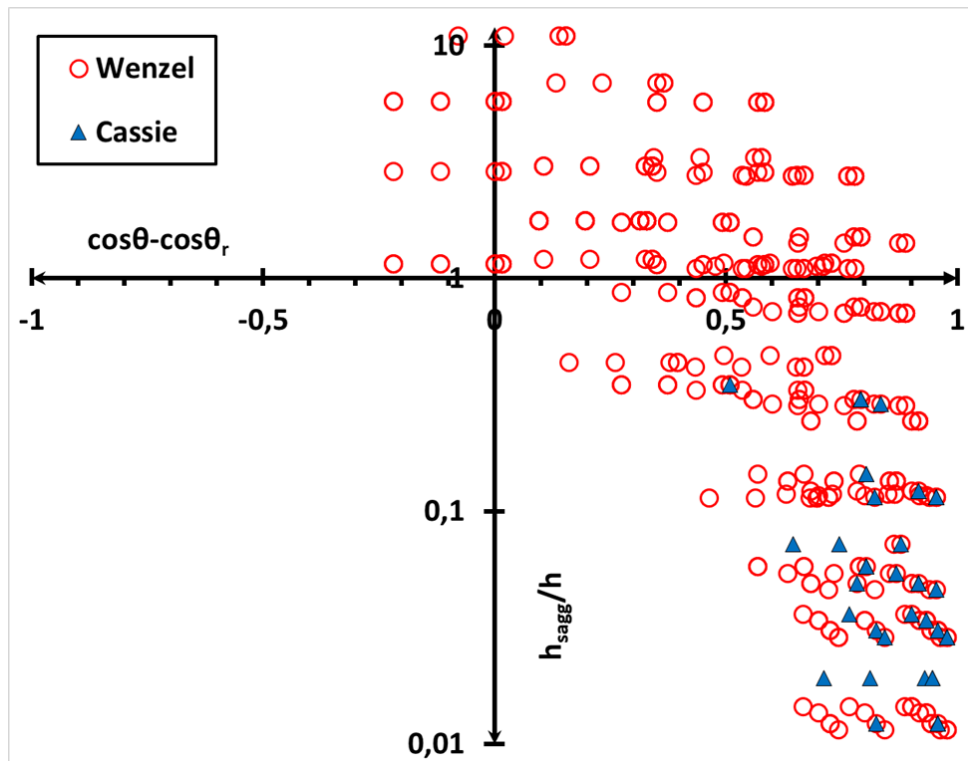
$$L_{contour} = \pi(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (3.78)$$



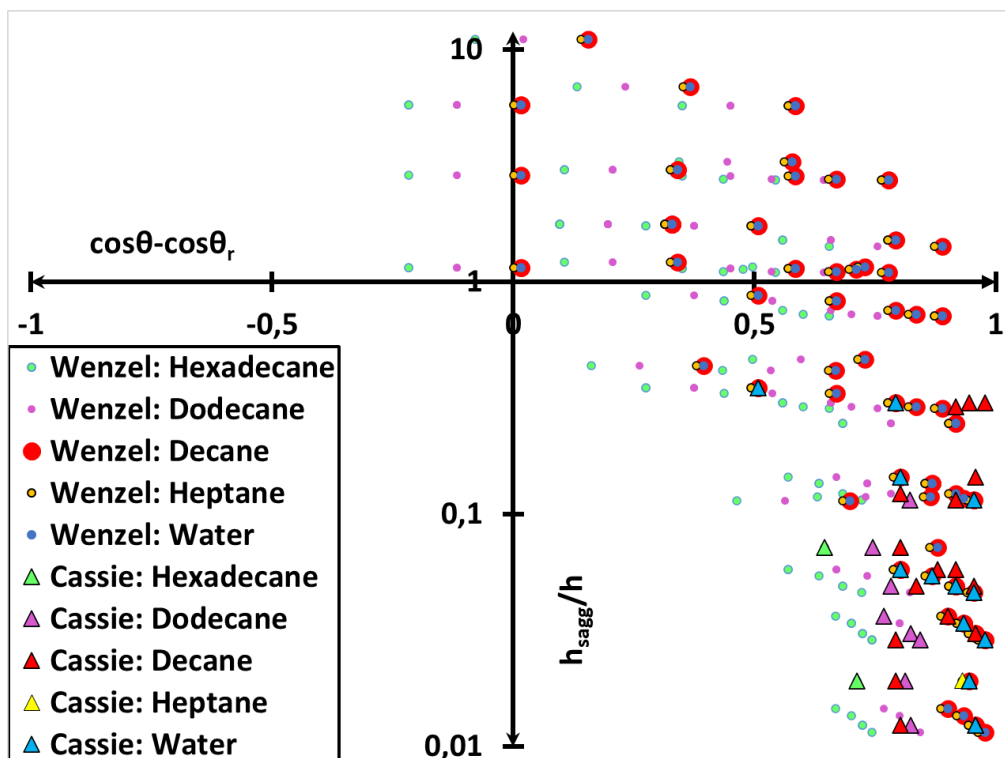
Σχήμα 44: α) Κάτοψη της επιφάνειας, β) κάτοψη της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου $a1$ και $a2$ η εξωτερική και εσωτερική διάμετρος των προεξοχών αντίστοιχα, p η απόσταση μεταξύ τους και h το ύψος αυτών.

3.3 Συσχέτιση πειράματος-θεωρίας

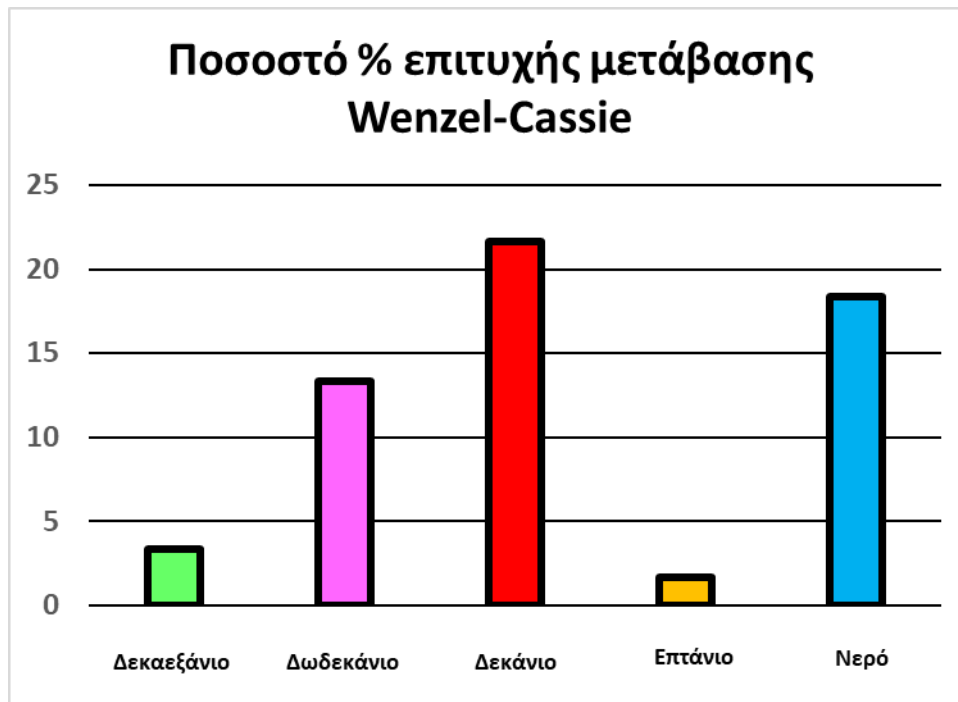
Οι συνθήκες των ορίων βύθισης και ξεκαρφισώματος που προσδιορίσαμε στην ενότητα 3.2 ορίζουν τις συνθήκες στις οποίες η μετάβαση Cassie-Wenzel συμβαίνει δύσκολα (σημείωση: στα γραφήματα χρησιμοποιήθηκε η έλλειψη, καθώς δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το πολώνυμο 4^{ου} βαθμού και μπορεί να δώσει αναλυτικές λύσεις σε σχέση με το υπερβολικό συνημίτονο). Η μετάβαση αυτή, όμως, είναι η αντίστροφη από αυτή την οποία θέλουμε να πετύχουμε. Σύμφωνα με τα παραπάνω θα περιμέναμε ότι, σε ένα γράφημα της μορφής του γραφήματος 1, η μετάβαση Wenzel-Cassie θα ήταν επιτυχής για όσα συστήματα περιέχονται στο τέταρτο τεταρτημόριο. Παρόλα αυτά, όπως παρατηρούμε στα γραφήματα 1 και 2, αν και όλες οι επιτυχείς μεταβάσεις σημειώνονται όντως στο τέταρτο τεταρτημόριο, υπάρχουν πολλά συστήματα τα οποία ανήκουν σε αυτό, αλλά παραμένουν σε κατάσταση Wenzel. Επομένως, η συνθήκη μη δυνατής μετάβασης Cassie-Wenzel είναι αναγκαία συνθήκη, αλλά όχι ικανή για την επιθυμητή μετάβαση Wenzel-Cassie.



Γράφημα 1: Διάγραμμα φάσης των μελετημένων συστημάτων, ανεξαρτήτως υγρού σταγόνας και μορφολογίας επιφανειών. Ο κατακόρυφος άξονας είναι λογαριθμικός. Κύκλοι: συστήματα που παρέμειναν σε κατάσταση Wenzel μετά την έγχυση krytox-100. Τρίγωνα: συστήματα που μεταβήκαν σε κατάσταση Cassie.

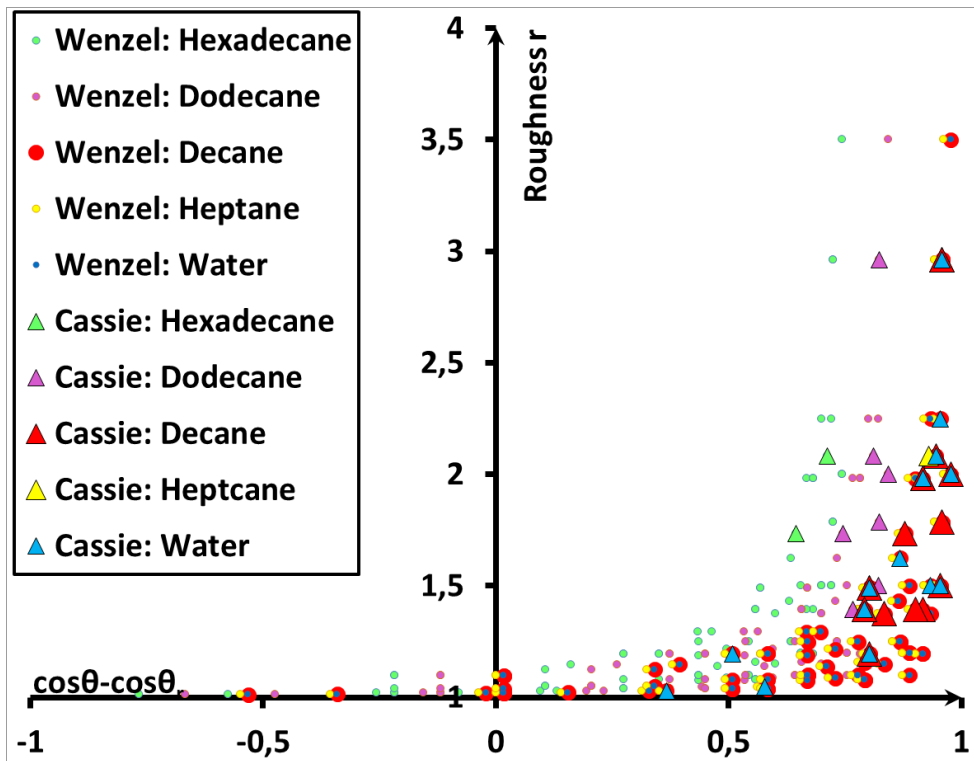


Γράφημα 2: Διάγραμμα φάσης των μελετημένων συστημάτων, ανεξαρτήτως μορφολογίας επιφανειών. Ο κατακόρυφος άξονας είναι λογαριθμικός. Κύκλοι: συστήματα που παρέμειναν σε κατάσταση Wenzel μετά την έγχυση krytox-100. Τρίγωνα: συστήματα που μεταβήκαν σε κατάσταση Cassie. Πράσινο: σταγόνα δεκαεξανίου, μωβ: δωδεκανίου, κόκκινο: δεκανίου, κίτρινο: επτανίου και γαλάζιο: νερού.

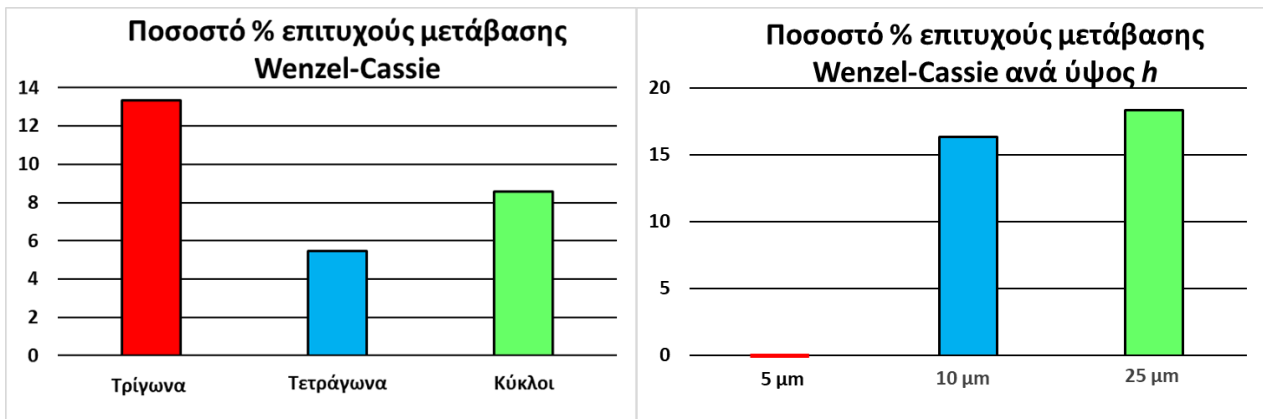


Γράφημα 3: Επί τις εκατό ποσοστό συστημάτων τα οποία μετέβησαν σε κατάσταση Cassie μετά την έγχυση krytox-100. Το χρώμα της μπάρας δείχνει το υγρό της σταγόνας του συστήματος. Πράσινη μπάρα (3.3 %): δεκαεξάνιο. Μωβ μπάρα (13.3 %): δωδεκάνιο. Κόκκινη μπάρα (21.7 %): δεκάνιο. Πορτοκαλί μπάρα (1.7 %): επτάνιο. Γαλάζια μπάρα (18.3 %): νερό.

Σύμφωνα με τα γραφήματα 2 και 3 παρατηρούμε ότι, το δεκάνιο παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα από τα υπόλοιπα υγρά και με δεύτερο το νερό. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην γωνία θ_{adv} , καθώς σε αυτά τα δύο υγρά ήταν 180° (Πίνακας 3). Παρόλα αυτά δεν φαίνεται να υπάρχει απλή σχέση επιτυχίας μετάβασης Cassie-Wenzel και επιφανειακής τάσης. Σημειώνουμε, ότι η μεθανόλη δεν συμπεριλαμβάνεται σε κανένα γράφημα, καθώς δεν εμφάνισε ούτε μία επιτυχή μετάβαση Cassie-Wenzel. Επιπλέον, σύμφωνα με το γράφημα 4 δεν παρατηρείται συσχέτιση της δυνατότητας μετάβασης με την τραχύτητα. Στα συστήματα μεγάλης τραχύτητας φαίνεται να παρέμειναν σε Wenzel, όμως αυτό παίζει να μην είναι όντως η αλήθεια καθώς σε τόσο πυκνές προεξοχές η ανίχνευση κροσσών είναι δύσκολη. Τέλος, από τα ιστογράμματα του γραφήματος 5 παρατηρούμε ότι, η μετάβαση ευνοείται σε προεξοχές τριγωνικής βάσης, μεγάλου ύψους και μικρών αποστάσεων μεταξύ τους.

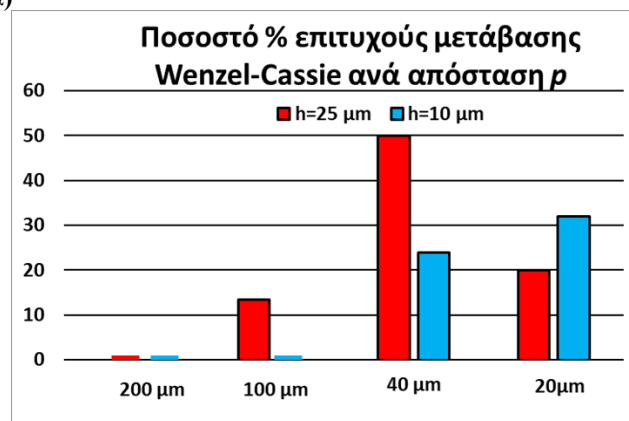


Γράφημα 4: Ο ρόλος της τραχύτητας των μελετημένων συστημάτων, ανεξαρτήτως μορφολογίας επιφανειών. Κύκλοι: συστήματα που παρέμειναν σε κατάσταση Wenzel μετά την έγχυση krytox-100. Τρίγωνα: συστήματα που μεταβήκαν σε κατάσταση Cassie. Πράσινο: σταγόνα δεκαεξανίου, μωβ: δωδεκανίου, κόκκινο: δεκανίου, κίτρινο: επτανίου και γαλάζιο: νερού.



(α)

(β)



(γ)

Γράφημα 5: α) Επί τις εκατό ποσοστό συστημάτων τα οποία μετέβησαν σε κατάσταση Cassie. Κόκκινη μπάρα (13.3 %): επιφάνειες με προεξοχές τριγωνικής βάσης. Γαλάζια μπάρα (5.4 %): επιφάνειες με προεξοχές τετραγωνικής βάσης. Πράσινη μπάρα (8.6 %): επιφάνειες με κυλινδρικές προεξοχές. β) Επί τις εκατό ποσοστό συστημάτων τα οποία μετέβησαν σε κατάσταση Cassie ανά ύψος προεξοχών h . Γαλάζια μπάρα (16.4 %): $h=10 \mu\text{m}$. Πράσινη μπάρα (18.3 %): $h=25 \mu\text{m}$. Για $h=5 \mu\text{m}$ δεν μετέβη κανένα σύστημα σε Cassie. γ) Επί τις εκατό ποσοστό συστημάτων τα οποία μετέβησαν σε κατάσταση Cassie ανά απόσταση μεταξύ προεξοχών p . Κόκκινες μπάρες ($h=25 \mu\text{m}$): $p=200 \mu\text{m}$ (0 %), $p=100 \mu\text{m}$ (13.3 %), $p=40 \mu\text{m}$ (20 %) και $p=20 \mu\text{m}$ (50 %). Γαλάζιες μπάρες ($h=10 \mu\text{m}$): $p=200 \mu\text{m}$ (0 %), $p=100 \mu\text{m}$ (0 %), $p=40 \mu\text{m}$ (24 %) και $p=20 \mu\text{m}$ (32 %).

Η δυνατότητα μετάβασης σταγόνων μέσω της έγχυσης λιπαντικού από τη κατάσταση Wenzel στην κατάσταση Cassie δεν εξηγείται μόνο με τους μηχανισμούς ξεκαρφισώματος και βύθισης, αν και είναι πολύ σημαντικό να αποκλειστούν. Τα όρια, όμως, για τη μετάβαση από Wenzel σε Cassie είναι πιο στενά από ότι για τη μετάβαση από Cassie σε Wenzel. Χρειάζεται μελλοντικά να δούμε με υψηλότερη χρονική ανάλυση πώς διεισδύει το λιπαντικό κάτω από τη σταγόνα, αλλά θέλει τροποποίηση η πειραματική διάταξη. Επίσης, είναι απαραίτητες και προσομοιώσεις.

4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία παρατηρήσαμε για πρώτη φορά την αυθόρμητη μετάβαση από την κατάσταση διαβροχής Wenzel στην κατάσταση Cassie μόνο με αλλαγή της μικροσκοπική γωνίας συνεπαφής των σταγόνων, η οποία επιτυγχάνεται με έγχυση μη αναμειξιμού υγρού - λιπαντικού σε νανοδομημένες υγρόφορες επιφάνειες. Η επιθυμητή μετάβαση Wenzel-Cassie μέσω έγχυσης "λιπαντικού" ευνοείται σε υγρόφορες επιφάνειες οι οποίες φέρουν προεξοχές μεγάλου ύψους και μικρών αποστάσεων μεταξύ τους. Επιπλέον, φαίνεται η μετάβαση να είναι ευκολότερη σε επιφάνειες τριγωνικής διατομής σε σχέση με κυκλική ή τετραγωνική διατομή με παρόμοιο ύψος και λόγο επιφάνειας. Τέλος, η δυνατότητα μετάβασης από Cassie σε Wenzel αποτελεί αναγκαία συνθήκη για τη μετάβαση Wenzel-Cassie, αλλά όχι ικανή συνθήκη.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δίνουν ένα θετικό σημάδι για πιθανή χρήση της προαναφερθείσας μεθόδου για απομάκρυνση σταγόνων με ελεγχόμενο τρόπο και εκμεταλλευόμενοι τα θετικά σημεία των υπερυγρόφοβων επιφανειών και των ολισθηρών επιφανειών. Επιπλέον δίνει το έναυσμα για μελλοντικές εργασίες όπως είναι η εξέταση της μετάβασης σε εξάρτηση του όγκου των σταγόνων, καθώς και της ποσότητας "λιπαντικού", η βελτιστοποίηση της τεχνικής με εύρεσης της καταλληλότερης μορφολογίας των προεξοχών ή εξέταση της μετάβασης με χρήση άλλου τύπου επιφάνειες (π.χ. πορώδεις). Τέλος, ο συνδυασμός της τεχνικής με άλλες τεχνικές όπως η ηλεκτροδιαβροχή ή χρήση μαγνητικών ή θερμικών πεδίων σε νέες δυνατότητες σε εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

1. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Britto Joseph, G., Durairaj, R. B. & Mageshwaran, G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *J. Coat. Technol. Res.* 15, 231–250 (2018).
2. Kota, A. K., Kwon, G. & Tuteja, A. The design and applications of superomniphobic surfaces. *NPG Asia Mater.* 6, e109–e109 (2014).
3. Helbig, R., Nickerl, J., Neinhuis, C. & Werner, C. Smart skin patterns protect springtails. *PLoS ONE* 6, e25105 (2011).
4. Ragesh, P., Anand Ganesh, V., Nair, S. V. & Nair, A. S. A review on ‘self-cleaning and multifunctional materials’. *J Mater Chem A2*, 14773–14797 (2014).
5. W. Barthlott and C. Neinhuis: ‘Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces’, *Planta*, 1997, 202, 1–8.
6. Gao, X. & Jiang, L. Biophysics: water-repellent legs of water striders. *Nature* 432, 36 (2004).
7. Samaha, M. & Gad-el-Hak, M. Polymeric Slippery Coatings: Nature and Applications. *Polymers* 6, 1266–1311 (2014).
8. Wagner, T., Neinhuis, C. & Barthlott, W. Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures. *Acta Zool.* 77, 213–225 (1996).
9. Wisdom, K. M. *et al.* Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110, 7992–7997 (2013).
10. Waghmare, P. R., Gunda, N. S. K. & Mitra, S. K. Under-water superoleophobicity of fish scales. *Sci. Rep.* 4, 7454 (2015).
11. Wang, L. & Zhou, Q. Surface hydrophobicity of slippery zones in the pitchers of two *Nepenthes* species and a hybrid. *Sci. Rep.* 6, 19907 (2016).
12. L. Xu, J. Peng, Y. Liu, Y. Wen, X. Zhang, L. Jiang and S. Wang: ‘Nacre-inspired design of mechanical stable coating with underwater superoleophobicity’, *ACS Nano*, 2013, 7, 5077–5083.
13. Pierre-Gilles de Gennes_ Françoise Brochard-Wyart_ David Quéré. Capillarity and wetting phenomena _ drops, bubbles, pearls, waves. Springer, (2004).
14. Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl - Physics and Chemistry of Interfaces. Wiley, (2003).
15. <http://web.mit.edu/nmf/education/wettability/index1.html>
16. Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Ind. Eng. Chem.* 28, 988–994 (1936).
17. Αλέξανδρου Π. Παραγωγή υπερυδρόφοβων/υδατοαποθητικών προστατευτικών υμενίων με τη μέθοδο λύματος-πήκτης (Sol-gel) και θεωρητική μελέτη διαβροχής επιφανειών. (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), 2013).
18. Μανούδης, Π. Μελέτη και αξιολόγηση προστατευτικών επιστρώσεων για την επιφανειακή συντήρηση και προστασία μνημείων πολιτισμού. Διδακτορική διατριβή (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), 2009).
19. Law, K.-Y. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 686–688 (2014).
20. Drelich, J. & Marmur, A. Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings. *Surf. Innov.* 2, 211–227 (2014).
21. Whyman, G., Bormashenko, E. & Stein, T. The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon. *Chem. Phys. Lett.* 450, 355–359 (2008).
22. Quéré, D. Rough ideas on wetting. *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* 313, 32–46 (2002).

23. McHale, G., Shirtcliffe, N. J. & Newton, M. I. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir***20**, 10146–10149 (2004).
24. Dong, J. *et al.* Which Is the Motion State of a Droplet on an Inclined Hydrophilic Rough Surface in Gravity: Pinned or Sliding? *Appl. Sci.* **11**, 3734 (2021).
25. Yan, M., Li, T., Zheng, P., Wei, R., Jiang, Y., & Li, H. : ‘Wetting State Transition of Liquid Gallium Drop At Nanoscale’. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2020).
26. Manukyan, G., Oh, J. M., van den Ende, D., Lammertink, R. G. H. & Mugele, F. Electrical Switching of Wetting States on Superhydrophobic Surfaces: A Route Towards Reversible Cassie-to-Wenzel Transitions. *Phys. Rev. Lett.***106**, 014501 (2011).
27. Vrancken, R. J. *et al.* Fully Reversible Transition from Wenzel to Cassie–Baxter States on Corrugated Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir***26**, 3335–3341 (2010).
28. Xie, H. & Huang, H. Gradient Wetting Transition from the Wenzel to Robust Cassie–Baxter States along Nanopillared Cicada Wing and Underlying Mechanism. *J. Bionic Eng.***17**, 1009–1018 (2020).
29. Wang, J., Chen, S. & Chen, D. Spontaneous transition of a water droplet from the Wenzel state to the Cassie state: a molecular dynamics simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.***17**, 30533–30539 (2015).
30. Zhang, B., Chen, X., Dobnikar, J., Wang, Z. & Zhang, X. Spontaneous Wenzel to Cassie dewetting transition on structured surfaces. *Phys. Rev. Fluids***1**, 073904 (2016).
31. Timonen, J. V. I., Latikka, M., Leibler, L., Ras, R. H. A. & Ikkala, O. Switchable Static and Dynamic Self-Assembly of Magnetic Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Science***341**, 253–257 (2013).
32. Grigoryev, A., Tokarev, I., Kornev, K. G., Luzinov, I. & Minko, S. Superomniphobic Magnetic Microtextures with Remote Wetting Control. *J. Am. Chem. Soc.***134**, 12916–12919 (2012).
33. Liu, G., Fu, L., Rode, A. V. & Craig, V. S. J. Water Droplet Motion Control on Superhydrophobic Surfaces: Exploiting the Wenzel-to-Cassie Transition. *Langmuir***27**, 2595–2600 (2011).
34. Murakami, D., Jinnai, H. & Takahara, A. Wetting Transition from the Cassie–Baxter State to the Wenzel State on Textured Polymer Surfaces. *Langmuir***30**, 2061–2067 (2014).
35. Sbragaglia, M. *et al.* Spontaneous Breakdown of Superhydrophobicity. *Phys. Rev. Lett.***99**, 156001 (2007).
36. Lafuma, A. & Quéré, D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater.***2**, 457–460 (2003).
37. Giacomello, A., Meloni, S., Chinappi, M. & Casciola, C. M. Cassie–Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations. *Langmuir***28**, 10764–10772 (2012).
38. Bormashenko, E., Musin, A., Whyman, G. & Zinigrad, M. Wetting Transitions and Depinning of the Triple Line. *Langmuir***28**, 3460–3464 (2012).
39. Patankar, N. A. Consolidation of Hydrophobic Transition Criteria by Using an Approximate Energy Minimization Approach. *Langmuir***26**, 8941–8945 (2010).
40. Papadopoulos, P., Mammen, L., Deng, X., Vollmer, D. & Butt, H.-J. How superhydrophobicity breaks down. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 3254–3258 (2013).
41. Tretyakov, N. *et al.* The Cassie–Wenzel transition of fluids on nanostructured substrates: Macroscopic force balance versus microscopic density-functional theory. *J. Chem. Phys.* **145**, 134703 (2016).
42. Butt, H.-J., Vollmer, D. & Papadopoulos, P. Super liquid-repellent layers: The smaller the better. *Adv. Colloid Interface Sci.* **222**, 104–109 (2015).
43. Bhushan, B. & Jung, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.***56**, 1–108 (2011).

44. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Britto Joseph, G., Durairaj, R. B. & Mageshwaran, G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *J. Coat. Technol. Res.* **15**, 231–250 (2018).
45. Ramos, S. M. M., Benyagoub, A., Canut, B. & Jamois, C. Superoleophobic Behavior Induced by Nanofeatures on Oleophilic Surfaces. *Langmuir* **26**, 5141–5146 (2010).
46. Parvate, S., Dixit, P. & Chattopadhyay, S. Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **124**, 1323–1360 (2020).
47. Park, YB, Im, H, Im, M, Choi, YK, “Self-Cleaning Effect of Highly Water-Repellent Microshell Structures for Solar Cell Applications.” *J. Mater. Chem.*, 21 633–636 (2011).
48. Kwon, G., Kota, A. K., Li, Y. X., Sohani, A., Mabry, J. M. & Tuteja, A. On-demand separation of oil-water mixtures. *Adv. Mater.* **24**, 3666–3671 (2012).
49. Zhang, J. et al. Evaporation-Induced Transition from Nepenthes Pitcher-Inspired Slippery Surfaces to Lotus Leaf-Inspired Superoleophobic Surfaces. *Langmuir* **30**, 14292–14299 (2014).
50. Samaha, MA, Tafreshi, HV, Hak, MG, “Superhydrophobic Surfaces: From the Lotus Leaf to the Submarine.” *C. R. Mec.*, 340 18–34 (2012).
51. Genzer, J, Efimenko, K, “Recent Developments in Superhydrophobic Surfaces and Their Relevance to Marine Fouling: A Review.” *J. Bioadhes. Biofilm Res.*, 22 (5) 339–360 (2006).
52. Deng, X., Mammen, L., Butt, H.-J. & Vollmer, D. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science* **335**, 67–70 (2012).
53. Boinovich, LB, Emelyanenko, AM, Ivanov, VK, Pashinin, AS, “Durable Icephobic Coating for Stainless Steel.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 2549–2554 (2013).
54. Yoon, J. et al. Wet-Style Superhydrophobic Antifogging Coatings for Optical Sensors. *Adv. Mater.* **32**, 2002710 (2020).
55. Campo, A. del & Greiner, C. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography. *J. Micromechanics Microengineering* **17**, R81–R95 (2007).
56. Li, Y, Chen, S, Wu, M, Sun, J, “All Spraying Processes for the Fabrication of Robust, Self-Healing, Superhydrophobic Coatings.” *Adv. Mater.*, 26 (20) 3344–3348 (2014).
57. Sas, I, Gorga, RE, Joines, JA, Thoney, KA, “Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning.” *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 50 824–845 (2012).
58. Aegerter, M, Almeida, R, Soutar, A Coatings made by sol–gel and chemical nanotechnology. *J Sol-Gel Sci Technol*, 47(2): 203–236.2008.
59. Smyth, K., Paxon, A., Kwon, H., Deng, T. & Varanasi, K. K. Dynamic wetting on superhydrophobic surfaces: Droplet impact and wetting hysteresis. in *2010 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems* 1–8 (IEEE, 2010).
60. Miljkovic, N., Enright, R. & Wang, E. N. Modeling and Optimization of Superhydrophobic Condensation. *J. Heat Transf.* **135**, 111004 (2013).
61. Manoharan, K. & Bhattacharya, S. Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations. *J. Micromanufacturing* **2**, 59–78 (2019).
62. A . Lafuma and D. Quere, Slippery pre-suffused surfaces, *EPL Europhys. Lett.*, 2011, **96**, 56001.
63. J. D. Smith, et al. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces, *Soft Matter*, 2013, **9**, 1772–1780.
64. T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg: ‘Bioinspired self-repairing slippery surface with pressure-stable omniphobicity’, *Nature*, 477, 443–447 (2011).

65. K. Rykaczewski, A. T. Paxson, M. Staymates, M. L. Walker, X. Sun, S. Anand, S. Srinivasan, G. H. McKinley, J. Chinn, J. H. Scott and K. K. Varanasi: ‘Dropwise condensation of low surface tension fluids on omniphobic surfaces’, *Sci. Rep.*, 4, 4158 (2014).
66. Milionis, A., Bayer, I. S. & Loth, E. Recent advances in oil-repellent surfaces. *Int. Mater. Rev.***61**, 101–126 (2016).
67. Campo, A. del & Greiner, C. SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography. *J. MicromechanicsMicroengineering***17**, R81–R95 (2007).
68. Zhou, Z.-F. & Huang, Q.-A. Modeling and Simulation of SU-8 Thick Photoresist Lithography. in *Micro Electro Mechanical Systems* (ed. Huang, Q.-A.) 67–97 (SpringerSingapore, 2018).
69. Olziersky, A. *et al.* Insight on the SU-8 resist as passivation layer for transparent Ga₂O₃–In₂O₃–ZnO thin-film transistors. *J. Appl. Phys.***108**, 064505 (2010).
70. Papadopoulos, P. *et al.* Wetting on the Microscale: Shape of a Liquid Drop on a Microstructured Surface at Different Length Scales. *Langmuir***28**, 8392–8398 (2012).
71. Schellenberger, F. *et al.* Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces. *Soft Matter***11**, 7617–7626 (2015).
72. Weber, I. [2] Reflection interference contrast microscopy. in *Methods in Enzymology* vol. 361 34–47 (Elsevier, 2003).
73. Theodoly, O., Huang, Z.-H. & Valignat, M.-P. New Modeling of Reflection Interference Contrast Microscopy Including Polarization and Numerical Aperture Effects: Application to Nanometric Distance Measurements and Object Profile Reconstruction. *Langmuir***26**, 1940–1948 (2010).
74. Weber, I., Wallraff, E., Albrecht, R. & Gerisch, G. Motility and substratum adhesion of Dictyostelium wild-type and cytoskeletal mutant cells: a study by RICM/bright-field double-view image analysis. *J. Cell Sci.***108**, 1519–1530 (1995).
75. Gritsch, S., Neumaier, K., Schmitt, L. & Tampé, R. Engineered fusion molecules at chelator lipid interfaces imaged by reflection interference contrast microscopy (RICM). *Biosens. Bioelectron.***10**, 805–812 (1995).
76. Wiegand, G., Neumaier, K. R. & Sackmann, E. Microinterferometry: three-dimensional reconstruction of surface microtopography for thin-film and wetting studies by reflection interference contrast microscopy (RICM). *Appl. Opt.***37**, 6892 (1998).
77. Luo, D. *et al.* Area scanning method for 3D surface profilometry based on an adaptive confocal microscope. *Opt. Lasers Eng.***124**, 105819 (2020).
78. Stelzer, E. H. K. The Intermediate Optical System of Laser-Scanning Confocal Microscopes. 14.
79. *Basic Confocal Microscopy*. Springer, (2018). doi:10.1007/978-3-319-97454-5.
80. Simmert, S., Abdosamadi, M. K., Hermsdorf, G. & Schäffer, E. LED-based interference-reflection microscopy combined with optical tweezers for quantitative three-dimensional microtubule imaging. *Opt. Express***26**, 14499 (2018).
81. de Ruiter, J., Mugele, F. & van den Ende, D. Air cushioning in droplet impact. I. Dynamics of thin films studied by dual wavelength reflection interference microscopy. *Phys. Fluids***27**, 012104 (2015).
82. Frank Schellenberger. Imaging moving contact lines with confocal microscopy. (Mainz, 2018).
83. https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=8790
84. Γιώργος Ασημέλλης – Μαθήματα Οπτικής. Σύγχρονη γνώση, (2005).
85. Κ.Ε. Αλυσανδράκης, Α. Νίντος, Σ. Πατσουράκος. Παρατηρησιακή αστροφυσική, (2015).
86. Denis Semwogerere , Eric R. Weeks. Confocal microscopy. (2005).
87. Wilson, T. Resolution and optical sectioning in the confocal microscope: PROPERTIES OF THE FLUORESCENT CONFOCAL MICROSCOPE. *J. Microsc.***244**, 113–121 (2011).
88. Limozin, L. & Sengupta, K. Quantitative Reflection Interference Contrast Microscopy (RICM) in Soft Matter and Cell Adhesion. *ChemPhysChem***10**, 2752–2768 (2009).

89. DuPont Krytox Performance Lubricants Product Overview.20.
90. W. M. Haynes. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition, (2014-2015).
91. <https://www.physlink.com/reference/indicesofrefraction.cfm>
92. <https://www.engineeringtoolbox.com>