



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Τμήμα Φυσικής

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Φυσικής με  
ειδίκευση στην Πειραματική Φυσική

**Υπολογιστική μελέτη ενεργειακού τοπίου των  
καταστάσεων διαβροχής πάνω σε υδρόφοβες  
επιφάνειες**

Ντακούμης Ιωάννης

Επιβλέπων Καθηγητής : Περικλής Παπαδόπουλος

Ιωάννινα 2022

## Ευχαριστίες

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο εργαστήριο επιστήμης υλικών του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος με ειδίκευση στην πειραματική και θεωρητική φυσική κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022.

Ως εκ τούτου, νοιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν κατά τη διάρκεια αυτού του πρώτου ταξιδιού στην έρευνα, στην αναζήτηση νέας γνώσης και προπαντός για την ανοχή και την υπομονή τους που έκαναν όλο αυτό το διάστημα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή μου Κύριο Περικλή Παπαδόπουλο, ο οποίος συνέβαλε σε τεράστιο βαθμό στην εκπόνηση της εργασίας αλλά και το κίνητρο που μου παρείχε με την γνώσεις και την εμπειρία πάνω στην έρευνα .

Επίσης, να ευχαριστήσω όλους τους φίλους απ' το μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών οι οποίοι μου παρείχαν πνευματική στήριξη, με ενθάρρυναν και πίστεψαν σε εμένα μέχρι τέλους και στους οποίους εύχομαι καλή σταδιοδρομία.

Τέλος, η εργασία αυτή δεν θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την στήριξη της οικογένειας μου πνευματική και οικονομική και την οποία ευχαριστώ.

Σας ευχαριστώ όλους

Ιωάννης Ντακούμης

Ιωάννινα 2022



## Περίληψη

Οι υπερυδροφобες επιφάνειες παίζουν μείζονα ρόλο σε πολλές εφαρμογές με σκοπό την ανάπτυξη επιφανειών με αντιπαγωγικές ιδιότητες, ιδιότητες αυτοκαθαρισμού αλλά και για υπερ-αποθητικά υφάσματα. Προηγούμενες μελέτες που έχουν διεξαχθεί στο εργαστήριο προσπάθησαν να πραγματοποιήσουν την αντίστροφη μετάβαση για διάφορα υγρά από την πλήρως διαβρεγμένη κατάσταση Wenzel (σταθερή) στην κατάσταση «φακίρη» Cassie που είναι μετασταθής, με τη χρήση λιπαντικού. Η κατάσταση Wenzel είναι η κατάσταση με τη μεγαλύτερη υστέρηση γωνίας συνεπαφής και βρέχει πλήρως το υπόστρωμα. Η επιθυμητή κατάσταση σε πολλές εφαρμογές είναι η κατάσταση Cassie όπου η σταγόνα επικάθεται σε στρώμα αέρα και σε συνδυασμό με τη μικρή υστέρηση προσδίδει τις υπερυδροφобες ιδιότητες στο σύστημα. Για τη μελέτη των γεωμετρικών ορίων μέσα στα οποία συμβαίνει η μετάβαση είχαν χρησιμοποιηθεί εμπειρικές σχέσεις για μεγέθη όπως το μέγιστο βάθος διείσδυσης, καθώς δεν υπήρχαν αναλυτικές σχέσεις από θεωρητικούς υπολογισμούς. Σε αυτή την εργασία κάνουμε αριθμητικούς υπολογισμούς του σχήματος της επιφάνειας της σταγόνας. Για αυτό το σκοπό, ελαχιστοποιούμε την ενέργεια Gibbs της σταγόνας με τη χρήση του αλγορίθμου Steepest Descent και προσδιορίζουμε ακριβέστερα το βαθύτερο σημείο. Έτσι μπορούμε πλέον να απαντήσουμε εάν η αδυναμία μετάβασης από Cassie σε Wenzel είναι ικανή συνθήκη για να συμβεί η αντίστροφη. Επιπλέον, σε παλιότερες μελέτες σε υπεραμφίφοβες και ολισθηρές επιφάνειες είχε παρατηρηθεί μια αργή μετάβαση από την κατάσταση Cassie σε Wenzel, η οποία λάμβανε χώρα σε διαδοχικά στάδια και για την οποία είχε προταθεί ότι ενεργοποιείται από τις θερμικές διακυμάνσεις σε ένα πολύπλοκο ενεργειακό τοπίο. Εδώ εξετάζουμε την εξάρτηση του ενεργειακού φράγματος και τον τρόπο που μεταβάλλεται ή ακόμη και μηδενίζεται από παραμέτρους όπως την πίεση, την απόσταση μεταξύ των κέντρων των νανοσωματιδίων αλλά και από το βαθμό που είναι συγκολλημένα.

## **Abstract**

Superhydrophobic surfaces play a major role to many potential applications such as anti-icing, self-cleaning surfaces, biomedical applications and super-repellent fabrics. Previous studies have tried to attain the transition of drops from the fully wet wetted state Wenzel to the ‘fakir’ state Cassie with addition of a lubricant. The Wenzel state is usually the stable state, and the Cassie is the metastable state. The Wenzel state includes high contact angle hysteresis and the drop touches completely the substrate. In many applications the Cassie state where the drop is suspended above an air cushion is preferable than the Wenzel and in parallel with the low hysteresis it gives superhydrophobic properties. With a view to studying the geometric boundaries of microstructured surfaces in which the transition occurs, empirical relation for magnitudes such as the maximum penetration depth had been used, since there were no analytic relations from theoretical calculations. In this work, we make numerical calculations of the shape of the surface of the drop. For this purpose, we minimize the Gibbs energy of the drop using the Steepest Descent algorithm and determine more accurately the deepest point. Thus, we can now answer whether the impossibility of going from Cassie to Wenzel is a sufficient condition for the reverse to occur. In addition, previous studies on superamphiphobic and slippery surfaces have observed a slow transition from the Cassie to Wenzel state, which occurs in successive stages and it was suggested that it is activated by thermal fluctuations in a complex energy landscape. Here we search for the dependence of the energy barrier and the way it varies or even vanishes by parameters such as pressure, the distance between the centers of the nanoparticles and the degree to which they are sintered.



## Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή.....	9
1.1	Διαβροχή στη φύση.....	9
1.2	Επιφανειακή τάση.....	12
1.3	Η πίεση Young Laplace.....	15
1.4	Παράμετρος διαβροχής.....	18
1.5	Επιφανειακή τραχύτητα.....	20
1.6	Γωνία συνεπαφής.....	21
1.7	Μοντέλα διαβροχής.....	23
1.7.1	Μοντέλο του Young.....	23
1.7.2	Μοντέλο Wenzel.....	26
1.7.3	Μοντέλο Cassie-Baxter.....	28
1.7.4	Υστέρηση.....	30
1.8	Μηχανισμοί μετάβασης από την κατάσταση Cassie στην κατάσταση Wenzel.....	32
1.8.1	«Σακούλιασμα» (Sagging).....	32
1.8.2	«Ξεκαρφίτσωμα» (Depinning).....	33
1.9	Αναστροφή καταστάσεων.....	35
	Αναφορές.....	38
2.	Προηγούμενες Μελέτες.....	45
2.1	Διάγραμμα Φάσης.....	45
2.2	Ενεργειακό φράγμα σε συμπυκνωμένα νανοσωματίδια.....	47
	Αναφορές.....	50
3.	Σχήμα επιφανειών υγρών με πειραματικές και υπολογιστικές τεχνικές.....	51
3.1	Πειραματικές Τεχνικές.....	51
3.1.1	SEM.....	51
3.1.2	Συνεστιακή Μικροσκοπία Σάρωσης.....	53
3.2	Υπολογισμοί γεωμετρίας επιφανειών.....	57
3.2.1	Ο αλγόριθμος Steepest Descent.....	57

3.2.2 Η θερμοδυναμική μιας σταγόνας .....	61
3.2.3 Το πρόγραμμα Triangle .....	64
3.2.4 Επιφάνεια και όγκος τριγώνου .....	66
3.3 Περιοδικές οριακές συνθήκες.....	70
3.4 Διαδικασία εκτέλεσης και εξαγωγή εικόνας .....	73
Αναφορές.....	75
4.Ανάλυση-Αποτελέσματα.....	77
4.1 Γωνία συνεπαφής .....	78
4.2 Ακριβή τιμή βάθους διείσδυσης σε δομές μικροστύλων.....	80
4.3 Προσέγγιση μέγιστου βάθους.....	84
4.4 Διάγραμμα γεωμετριών που επιτρέπουν την αντίστροφη μετάβαση Wenzel-Cassie ...	88
4.5 Ενεργειακό φράγμα σε σύστημα νανοσωματιδίων .....	89
4.6. Συμπεράσματα.....	95
Αναφορές.....	97



# 1 Εισαγωγή

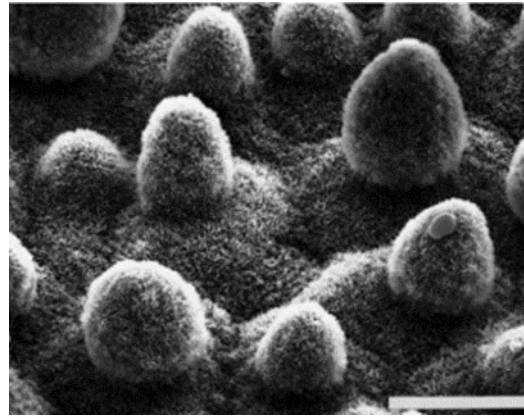
## 1.1 Διαβροχή στη φύση

Η διαβροχή έχει μεγάλη σπουδαιότητα στην τεχνολογία καθώς και στην καθημερινή μας ρουτίνα<sup>1</sup>. Η φυσική και μαθηματική ερμηνεία της διαβροχής των επιφανειών από υγρά αποτελεί μείζονα λύση των προβλημάτων που προκύπτουν απ' αυτή<sup>2,3</sup>, όπως είναι το θάμπωμα των τζαμιών, διάβρωση των επιφανειών, τα ολισθηρά οδοστρώματα, αλλά και για τις τωρινές προσπάθειες που γίνονται στην επιστήμη εδάφους<sup>4</sup>, στη διαμόρφωση προϊόντων φαρμακολογίας, τη βιολογία των φυτών, την αυτοκινητοβιομηχανία αλλά και για κατασκευή αδιάβροχων ρούχων ένδυσης και υπόδησης.

Μία λύση για την αντιμετώπιση των προβλημάτων της φύσης, είναι να προσπαθήσουμε να μιμηθούμε την ίδια τη φύση. Κυρίαρχο παράδειγμα αποτελεί το φύλλο λωτού<sup>5-7</sup> (Εικόνα 1.1), το οποίο μελετήθηκε αρχικά από τον W.Barthlott (1997). Ο Barthlott μελέτησε την αλληλεξάρτηση μεταξύ της τραχύτητας της επιφάνειας(Εικόνα 1.2), της επιφανειακής ενέργειας και της απωθητικότητας του νερού και πλέον ξέρουμε ότι το νερό παρουσιάζει γωνία επαφής πάνω από 150°. Το φύλλο λωτού παρουσιάζει μία πολύπλοκη και νανοδομημένη κλίμακα αρχιτεκτονική δομή (Εικόνα 1.3), όπου ο συνδυασμός διπλής κλίμακας τραχύτητας και υλικού χαμηλής επιφανειακής ενέργειας, ελαχιστοποιεί την πρόσφυση του νερού στην επιφάνεια των φύλλων. Ένα άλλο παράδειγμα προέρχεται από το βασίλειο των εντόμων και συγκεκριμένα απ' τα φτερά εντόμων όπως το *Acrida cinerea* (Εικόνα 1.4), *Hymenoptera Vespa dybowski* και *Tabanus chrusurus* όπου και βρέθηκε ότι πολλαπλή-κλίμακα ιεραρχικής τραχύτητας ενισχύει της υπερυδροφοβικότητα των φτερών<sup>8</sup>. Επίσης βρέθηκε ότι σε αναλογία ύψους/εύρους περίπου 20 των pillars παρατηρείται μετάβαση από κατάσταση Cassie-Baxter σε Wenzel<sup>8</sup>.



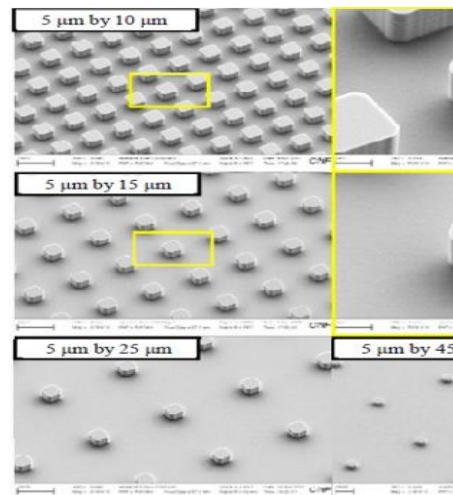
Εικόνα 1.1: Φύλλο λωτού ID 14069355  
© Gan Hui / Dreamstime.com



Εικόνα 1.2: Φύλλο λωτού σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο<sup>5</sup>



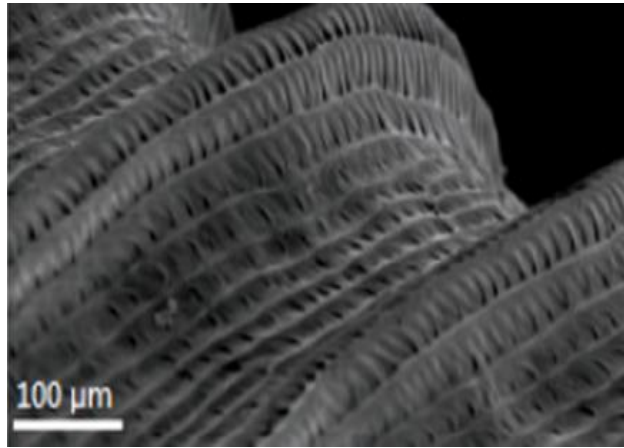
Εικόνα 1.3: [https://www.wikidata.org/wiki/Q10400045#/media/File:Acrida\\_cinerea1.jpg](https://www.wikidata.org/wiki/Q10400045#/media/File:Acrida_cinerea1.jpg)



Εικόνα 1.4: Μικροδομή εμπνευσμένη από φτερά εντόμων<sup>8</sup>

Μία άλλη δομή εμπνευσμένη απ' την ίδια τη φύση είναι το νηπενθές φυτό όπου ανήκει στην κατηγορία των SLIPS<sup>23-27</sup> επιφανειών (Slippery Liquid Infused Porous Surfaces) (Εικόνα 1.5)<sup>6,9-13</sup> όπου εμφανίζει πορώδη δομή (Εικόνα 1.6) στο σημείο του χείλους κι έτσι όταν αυτή βρέχεται και σε συνδυασμό με το ίδιο το νέκταρ έχει ως αποτέλεσμα η επιφάνεια να γίνεται υπερβολικά ολισθηρή, κι ως τούτου να εγκλωβίζονται έντομα κι άλλα διάφορα είδη τα οποία και αφομοιώνονται από το ίδιο το φυτό. Στις SLIPS αντί για θύλακες αέρα, έχουμε υγρό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας το οποίο κάνει την επιφάνεια ολισθηρή, αυτοκαθαριζόμενη και ικανή να αντέξει μεγάλες πιέσεις. Η μικρο-νανοδομημένη μορφολογία ευνοεί το σχηματισμό θυλάκων αέρα όπου ευνοούν την αποτροπή της πλήρους επαφής της σταγόνας με την

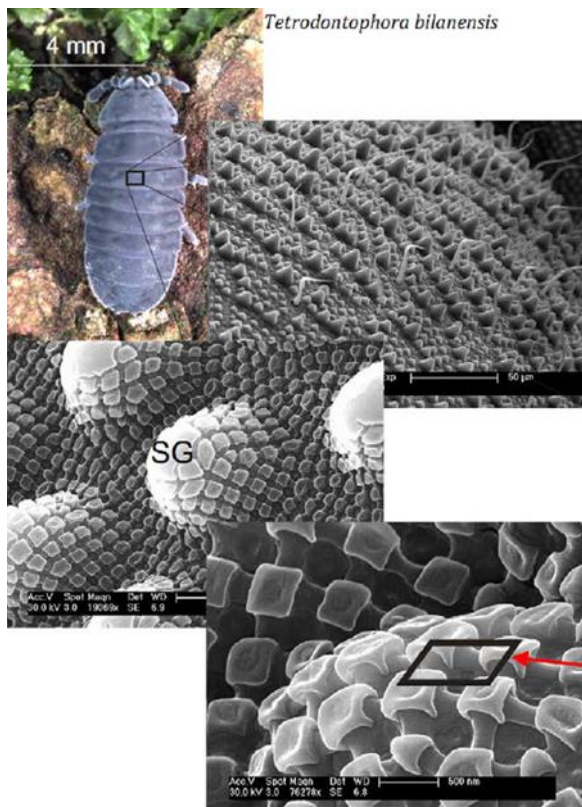
επιφάνεια<sup>28</sup> όσο αυτοί οι θύλακες παραμένουν σταθεροί, ειδικά εάν αυξηθεί η πίεση θα διαχυθεί ο αέρας στο περιβάλλον ρευστό.



Εικόνα 1.5: <https://www.gintonic.gr>

Εικόνα 1.6 : Περιστόμιο<sup>13</sup>

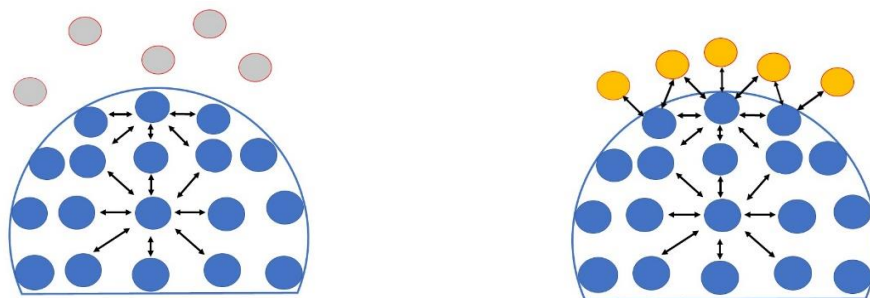
Τέλος, έχουμε τα κολλέμβολα<sup>14</sup> (Εικόνα 1.7) των οποίων η επιφάνεια είναι ελαιοφοβική<sup>15</sup> ενώ υπερελαιόφοβη θεωρείται η επιφάνεια της μαργαριταρόριζας<sup>16</sup>.



Εικόνα 1.7: Φωτογραφία και εικόνες SEM της επιφάνειας κολλέμβολου η οποία είναι ελαιοφοβική<sup>15</sup>

## 1.2 Επιφανειακή τάση

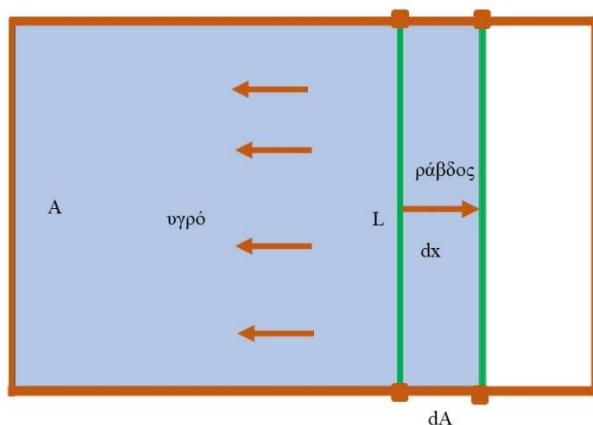
Ξεκινώντας λοιπόν πιο λεπτομερώς τη μελέτη μας, θα προσπαθήσουμε να ορίσουμε τις βασικότερες φυσικές ποσότητες που περιγράφουν το σύστημα. Η πρώτη ποσότητα δεν είναι άλλη απ' την επιφανειακή τάση. Ας θεωρήσουμε ένα υγρό (Εικόνα 1.8) το οποίο περιβάλλεται από μια αέρια φάση(συνήθως αέρα). Τότε τα μόρια στην επιφάνεια παρουσιάζουν μια δυσχερή ενεργειακή κατάσταση<sup>4</sup>. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια στην επιφάνεια αλληλεπιδρούν με λιγότερους γείτονες απ' ότι αλληλεπιδρούν τα μόρια στο εσωτερικό του υγρού και δεδομένου της χαμηλής πυκνότητας του αέρα, οι αλληλεπιδράσεις είναι ασθενέστερες το οποίο οδηγεί σε ένα ενεργειακό έλλειμμα. Η άλλη περίπτωση είναι να περιβάλλεται από άλλο μη αναμείξιμο υγρό (Εικόνα 1.9), οπότε τότε μιλάμε για διεπιφανειακή τάση(Interfacial tension) και αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα μόνο στα συστήματα που απαντάται (π.χ. νερό-πετρέλαιο). Θα λέγαμε πιο εκλαϊκευμένα πριν δώσουμε το μαθηματικό ορισμό, ότι η επιφανειακή τάση είναι η ιδιότητα των υγρών να συρρικνώνονται στην ελάχιστη δυνατή επιφάνεια. Η φύση της βέβαια εξαρτάται στη συμβολή μη πολικών στοιχείων δυνάμεων (Van der Waals) καθώς και σε πολικά στοιχεία (όπως δεσμούς υδρογόνου). Παρακάτω θα γίνουμε πιο συγκεκριμένοι και θα δούμε τη σχέση που έχει η επιφανειακή τάση με την ενέργεια, και τη δυϊκότητα που παρουσιάζει ο ορισμός της.



*Εικόνα 1.8: Ένα υγρό(μπλε σφαίρες) με τις αλληλεπιδράσεις(βελόνες) στην επιφάνεια του. Οι γκρι σφαίρες αναπαριστούν τον αέρα.* *Εικόνα 1.9: Ένα υγρό του οποίου η επιφάνεια είναι σε επαφή με ένα μη αναμείξιμο υγρό.*

Η παραπάνω περιγραφή αφορά την επιφανειακή τάση σε μοριακό επίπεδο. Μακροσκοπικά θα θεωρήσουμε ότι έχουμε ένα υγρό επιφάνειας A (Εικόνα 1.10) και

ένα κινητό σύρμα μήκους  $L$ . Για να μετατοπίσουμε κατά  $dx$  αυτό το τμήμα και να αυξηθεί η επιφάνεια κατά  $dx$  (Εξ. 1.1) θα χρειαστεί να ασκήσουμε δύναμη  $F$ .



*Εικόνα 1.10: Ένα υγρό στον οποίο στη επιφάνεια υπάρχει ένα κινητό σύρμα όπου της ασκείται δύναμη.*

$$dA = L * dx \quad \text{Εξ 1.1}$$

Σε αντίδραση της δύναμης  $F$  που τείνει να αυξήσει την επιφάνεια κατά  $dA$ , θα ασκηθεί μια δύναμη απ' την ίδια την επιφάνεια για να επαναφέρει το κινητό σύρμα στην αρχική της κατάσταση, η οποία θα είναι ανάλογη του μήκους του σύρματος (Εξ.1.2)

$$F = \gamma * L \quad \text{Εξ.1.2}$$

Η σταθερά αναλογίας  $\gamma$  είναι η επιφανειακή τάση και έχει μονάδες δύναμης ανά μονάδα μήκους  $\left(\frac{N}{m}\right)$  και έχει προσανατολισμό προς το εσωτερικό του υγρού, το οποίο ερμηνεύεται ως η ιδιότητα του υγρού να αντιστέκεται στην αύξηση της επιφάνειας. Ειδάλως μπορούμε να πολλαπλασιάσουμε και τα δύο μέλη της Εξ.1.2 με  $dx$  και έτσι θα πάρουμε την Εξ. 1.3

$$dW = \gamma * dA \quad \text{Εξ. 1.3}$$

Έτσι, μπορούμε να δούμε έναν αλλιώτικο ορισμό απ' τον προηγούμενο για την επιφανειακή τάση  $\gamma$ . Η επιφανειακή τάση, μπορεί να οριστεί ως την ενέργεια που αντιστοιχεί στην αύξηση του εμβαδού κατά μία μονάδα.  $\left(\frac{J}{m^2}\right)$ . Κλείνοντας, για την επιφανειακή τάση θα δώσουμε μια πιο θεωρητική ερμηνεία βγαλμένη από μεγαλοκανονικό στατιστικό σύνολο (Grand Canonical Ensemble) ( $\mu VT$ )<sup>17</sup>.

Σ' ένα ανοιχτό σύστημα σωματιδίων, η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια είναι συνάρτηση του χημικού δυναμικού  $\mu$ , του όγκου  $V$  και της θερμοκρασίας  $T$ . Ωστόσο, οι διακυμάνσεις της πυκνότητας προσδίδουν μια επιπλέον συνεισφορά στις θερμοδυναμικές καταστάσεις και ειδικότερα στην ελεύθερη ενέργεια. Παρούσας μιας διεπαφής, η ελεύθερη ενέργεια πρέπει να τροποποιηθεί (Εξ.1.4) ώστε να έχουμε και το έργο που προκαλείται από εξωτερικές δυνάμεις με σκοπό την παραμόρφωση της διεπαφής. Έτσι απ' το μεγαλοκανονικό δυναμικό  $\Omega$  έχουμε:

$$d\Omega(A) = -SdT - PdV - Nd\mu + \gamma dA \quad \text{Εξ. 1.4}$$

Ο όρος  $\gamma dA$  στην Εξ.4 είναι το έργο που προσδίδει η μεταβολή της διεπαφής και  $\gamma$  είναι η διεπιφανειακή τάση (στη γενικότητα) του συστήματος. Άρα η επιφανειακή τάση μπορεί και να οριστεί ως η μερική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα επιφανείας με το χημικό δυναμικό  $\mu$ , τον όγκο  $V$  και τη θερμοκρασία να είναι σταθερά.

$$\gamma = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial A}\right)_{\mu VT} \quad \text{Εξ. 1.5}$$

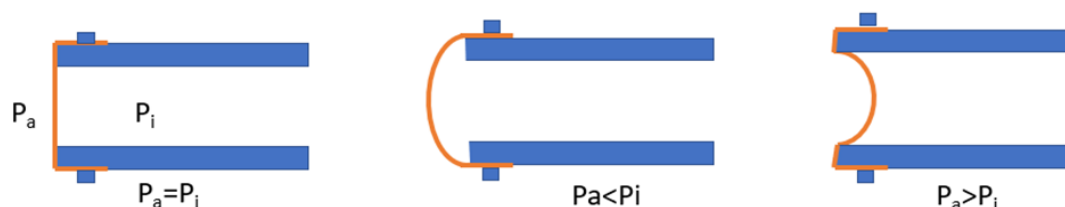
Όταν η διεπαφή είναι υγρού με ατμού τότε μεταφερόμαστε στο κανονικό στατιστικό σύνολο (canonical ensemble) (NVT) με την επιφανειακή τάση τώρα να είναι η

μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Helmholtz υπό σταθερό όγκο  $V$ , σταθερή θερμοκρασία  $T$  και  $n$  γραμμομοριακή μάζα.

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{TVn} \quad \text{Εξ. 1.6}$$

### 1.3 Η πίεση Young Laplace

Μία άλλη σημαντική ποσότητα στην επιστήμη της διαβροχής των επιφανειών είναι η πίεση Young-Laplace<sup>4,18,19</sup>. Όταν μία υγρή επιφάνεια σε ισορροπία είναι καμπύλη (Εικόνα 1.11-Εικόνα 1.13), τότε υπάρχει διαφορά πίεσης μεταξύ αυτής, δηλαδή η πίεση απ' την μία πλευρά της διεπαφής είναι μεγαλύτερη απ' την άλλη. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχουμε μια λαστιχένια μεμβράνη σε έναν σωλήνα (Εικόνα 1.11). Αν κλείσουμε το σωλήνα, τότε η μεμβράνη θα είναι επίπεδη (εφόσον είναι υπό τάση), ενώ σε περίπτωση που φυσάμε προς τον σωλήνα, τότε η μεμβράνη διογκώνεται και καμπυλώνεται λόγω αυξημένης πίεσης στο εσωτερικό του σωλήνα. Αντιθέτως, εάν αφαιρέσουμε αέρα από τον σωλήνα η μεμβράνη διογκώνεται μέσα στο σωλήνα διότι η πίεση εξωτερικά του σωλήνα είναι μεγαλύτερη από την πίεση μέσα στο σωλήνα.



*Εικόνα 1.11: Μια λαστιχένια μεμβράνη που βρίσκεται σε 3 διαφορετικές περιπτώσεις διαφοράς πιέσεων<sup>19</sup>*

Αν θεωρήσουμε ότι έχουμε μία μικρή καμπύλη επιφάνεια (Εικόνα 1.12) τότε για τα δύο τόξα  $x, y$  και τις αντίστοιχες γωνίες  $\alpha, \beta$  με το διάνυσμα  $n$  και τις αντίστοιχες ακτίνες ισχύει :

$$x = \alpha R_1 \quad \text{Εξ. 1.7}$$

$$y = \beta R_2 \quad \text{Εξ. 1.8}$$

Εάν υποθέσουμε ότι η ακτίνα μεταβάλλεται κατά ένα μικρό  $dR$  τότε το έργο είναι ίσο σύμφωνα με την Εξ. 1.3 με:

$$dW = -\Delta P dV + \gamma(xdy + ydx) \text{ με } dV = xy dR \quad \text{Εξ. 1.9}$$

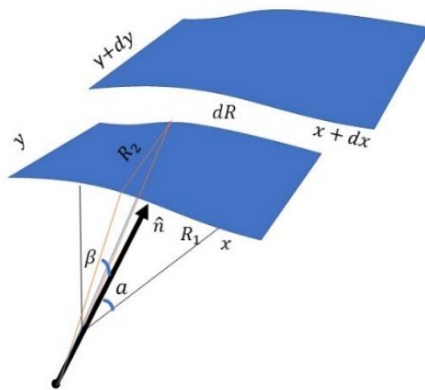
Σε συνθήκη ισορροπίας έχουμε  $dW = 0$  κι απ' τις Εξ.1.7, Εξ. 1.8 έχουμε:

$$dx = x \frac{dR}{R_1} \quad \text{Εξ. 1.10}$$

$$dy = y \frac{dR}{R_2} \quad \text{Εξ. 1.11}$$

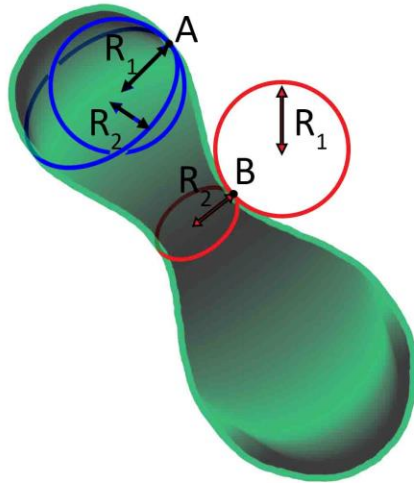
Από (7),(8),(9),(10) και (11) έχουμε:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Εξ. 1.12}$$



*Εικόνα 1.12: Καμπύλη επιφάνεια όπου μεταβάλλεται κατά ένα μικρό  $dR$*

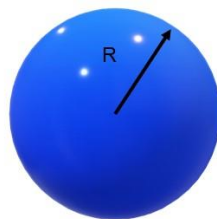




*Εικόνα 1.13: Σχήμα 5. Ακτίνες καμπυλότητας για μια επιφάνεια σε σχήμα κορίνας.*

Όσον αφορά την περίπτωση της σφαίρας, οι ακτίνες καμπυλότητας είναι ίσες  $R_1 = R_2 = R$ , κι έτσι η εξίσωση Young Laplace γίνεται:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Εξ. 1.13}$$



*Εικόνα 1.14: Ακτίνες καμπυλότητας για μία σφαίρα*

Χαρακτηριστικά να αναφέρουμε ότι μπορούμε να ορίσουμε αρνητική και θετική καμπυλότητα (Εικόνα 1.13) ως εξής: Προσαρμόζουμε εφαπτόμενους κύκλους σε

κάθε σημείο (π.χ. A,B) τα επίπεδα των οποίων είναι κάθετα μεταξύ τους. Εάν ο κύκλος είναι προς το εσωτερικό της επιφάνειας τότε  $R>0$  (π.χ.  $R_2$  στο σημείο B) ειδάλως εάν ο κύκλος είναι προς το εξωτερικό της επιφάνειας τότε  $R<0$  (π.χ.  $R_1$  στο σημείο B). Να σημειώσουμε σ' αυτό το σημείο ότι γίνεται αντιληπτό πως μέσα απ' την εξίσωση Laplace πως οι σταγόνες μικρότερης ακτίνες εμφανίζουν μεγαλύτερη εσωτερική πίεση. Αυτός είναι και ο λόγος που οι μικρότερες σταγόνες συγχωνεύονται για να δημιουργηθούν μεγαλύτερες (ωρίμανση Ostwald).

Για να κατανοήσουμε το παραπάνω παραθέτουμε και την εξίσωση Kelvin<sup>19</sup> (Εξ. 1.14), η οποία δείχνει την εξάρτηση της πίεσης ατμού ενός υγρού σε σχέση με την ακτίνα του (αντίστροφη καμπυλότητα).

$$\ln \frac{P_o^K}{P_o} = \gamma V_m \frac{1}{RT} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Εξ}(14)$$

Όπου  $\frac{1}{R_1}, \frac{1}{R_2}$  οι ακτίνες καμπυλότητες του υγρού,  $P_o$  η πίεση ατμού σε επίπεδη επιφάνεια,  $P_o^K$  η πίεση ατμού για καμπύλη επιφάνεια και  $V_m$  ο μοριακός όγκος του υγρού. Οι μικρότερες σταγόνες εμφανίζουν μεγαλύτερη καμπυλότητα και επομένως μεγαλύτερη πίεση ατμού σύμφωνα με την εξίσωση Kelvin. Επομένως οι μικρότερες σταγόνες εμφανίζουν αστάθεια καθώς εξατμίζονται ταχύτερα.

#### 1.4 Παράμετρος διαβροχής

Όταν μια σταγόνα υγρού λ.χ. νερού τοποθετηθεί σε ένα κομμάτι πλαστικού ή σε ένα τηγάνι παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά της είναι διαφορετική απ' ότι σε ένα κομμάτι γυαλιού. Συγκεκριμένα στο πλαστικό παραμένει σταθερή στη θέση της ενώ στο γυαλί η σταγόνα απλώνεται εντελώς. Η ποσότητα που διαχωρίζει αυτά τα διαφορετικά καθεστάτα διαβροχής είναι η λεγόμενη παράμετρος διαβροχής  $S$ , η οποία υπολογίζει τη διαφορά μεταξύ της ξηρής και υγρής επιφάνειας.

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \text{Εξ.1.15}$$

όπου  $\gamma_{SV}, \gamma_{SL}$ , και  $\gamma_{LV}$  οι επιφανειακές τάσεις στερεού-αέρα, στερεού υγρού και υγρού αέρα αντίστοιχα.

Απ' τα παραπάνω μπορούμε να διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- $S > 0$ : Ολική διαβροχή

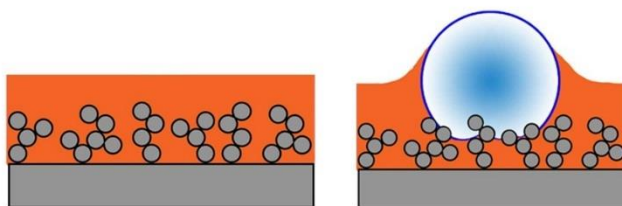
Όταν η παράμετρος διαβροχής είναι θετική τότε έχουμε πλήρη διαβροχή, το υγρό απλώνεται εντελώς προκειμένου να μειωθεί η επιφανειακή του ενέργεια ( $\theta_E = 0$ ).

- $S < 0$ : Μερική διαβροχή

Σ' αυτή την περίπτωση έχουμε μερική διαβροχή<sup>4</sup>. Ας δούμε αυτή την περίπτωση υπό το πρίσμα ενός συστήματος όπου έχουμε μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια στην οποία έχει γίνει έκχυση λιπαντικού και έχει τοποθετηθεί μια σταγόνα νερού (Εικόνα 1.15). Σε ορισμένες περιπτώσεις (ολισθηρές επιφάνειες)<sup>23-26</sup> το λιπαντικό δημιουργεί έναν μανδύα πάνω από τη σταγόνα με συνέπεια τη σταδιακή αφαίρεση της απ' την επιφάνεια. Για να δημιουργηθεί ο μανδύας θα πρέπει να ισχύει η παρακάτω εξίσωση (Εξ 16) που σχετίζει την παράμετρο διαβροχής νερού-λιπαντικού με τις επιφανειακές τάσεις νερού-αέρα, νερού-λιπαντικού και λιπαντικού-αέρα.

$$S_{ol} = \gamma_{la} - \gamma_{lo} - \gamma_{oa} \quad \text{Εξ. 1.16}$$

Όταν  $S_{ol} \geq 0$  τότε το λιπαντικό θα σχηματίζει μανδύα ενώ όταν  $S_{ol} < 0$  τότε δεν δημιουργείται.



*Εικόνα 1.15: Αριστερά βλέπουμε την επιφάνεια με την έκχυση του λιπαντικού και δεξιά βλέπουμε τον μανδύα που περικλείει τη σταγόνα όπου οδηγεί στην ανύψωση της*

## 1.5 Επιφανειακή τραχύτητα

Η τραχύτητα είναι ένα χαρακτηριστικό των επιφανειών που δεν είναι λείες. Όταν μια επιφάνεια παρουσιάζει αποκλίσεις κάθετα στην ιδανική επιφάνεια οι οποίες είναι είτε εσοχές είτε προεξοχές και είναι συγκρίσιμες με τις διαστάσεις της σταγόνας στα πειράματα διαβροχής, τότε λέμε ότι η επιφάνεια είναι τραχιά. Για να ποσοτικοποιήσουμε αυτή την απόκλιση χρησιμοποιούμε τον παράγοντα τραχύτητας ο οποίος συμβολίζεται ως  $r$ <sup>4,20-22</sup> (Εξ.1.17).

$$r = \frac{A_r}{A_p} \quad \text{Εξ. 1.17}$$

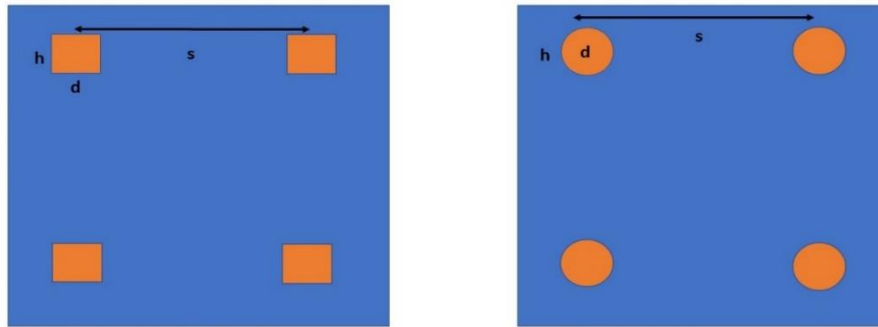
Όπου  $A_r$  το εμβαδό της πραγματικής επιφάνειας και  $A_p$  το εμβαδό της αντίστοιχης ιδανικής επιφάνειας. Για μια λεία επιφάνεια ισχύει ότι  $r \approx 1$  ενώ για μια τραχιά επιφάνεια ισχύει  $r > 1$ . Παρακάτω στα μοντέλα διαβροχής, θα δούμε ότι η αύξηση της τραχύτητας ενισχύει την υδροφιλικότητα/υδροφοβικότητα της επιφάνειας. Ενδεικτικά αν θεωρήσουμε ότι έχουμε τετραγωνικές, κυλινδρικές ή τριγωνικές προεξοχές (Εικόνα 1.16-1.17) όπου είναι προσέγγιση που χρησιμοποιείται στα πειράματα διαβροχής, τότε η τραχύτητα ορίζεται ως:

$$r(\text{square}) = 1 + \frac{4d_{sq}h_{sq}}{s^2} \quad \text{Εξ. 1.18}$$

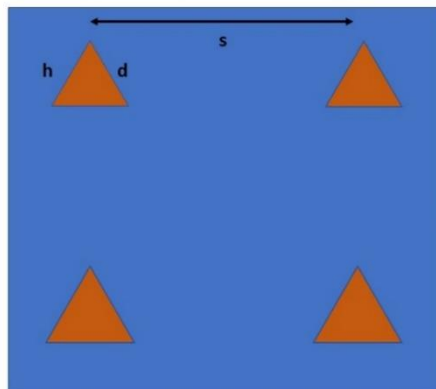
$$r(\text{cylinder}) = 1 + \frac{\pi d_{cy}h_{cy}}{s^2} \quad \text{Εξ. 1.19}$$

$$r(\text{triangle}) = 1 + \frac{3d_{tr}h_{tr}}{s^2} \quad \text{Εξ. 1.20}$$

Όπου  $d, s$  και  $h$  οι πλευρά του τετραγώνου ή η διάμετρος της προεξοχή αν πρόκειται για κύλινδρο, η απόσταση της προεξοχής απ' την επόμενη και το ύψος της προεξοχής αντίστοιχα.



*Εικόνα 1.16: Τετραγωνικές και κυλινδρικές προεξοχές σε επιφάνεια*



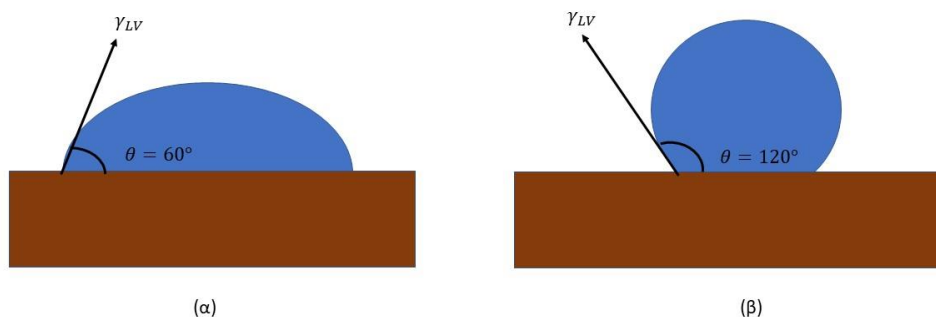
*Εικόνα 1.17: Τριγωνικές προεξοχές*

### 1.6 Γωνία συνεπαφής

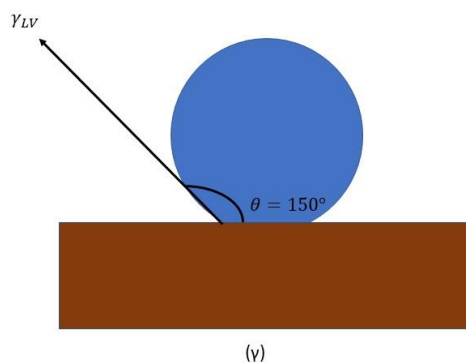
Ας επιστρέψουμε πίσω στα καθεστώτα πλήρους και μερικής διαβροχή. Στην περίπτωση πλήρους διαβροχής, η σταγόνα θα απλωθεί πάνω στην επιφάνεια, δημιουργώντας ένα μονατομικό στρώμα. Στην περίπτωση όμως μερικής διαβροχής η σταγόνα θα απλωθεί μέχρι ένα σημείο κι από εκεί και έπειτα η μορφολογία που θα σχηματιστεί θα εξαρτάται απ' την ισορροπία των διεπιφανειακών τάσεων σταγόνας - περιβάλλοντος  $\gamma_{\sigma\pi}$ , σταγόνας -στερεής επιφάνειας  $\gamma_{\sigma\epsilon}$  και επιφάνειας-περιβάλλοντος  $\gamma_{\epsilon\pi}$  (αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων). Άλλοι παράγοντες που μπορούν να

καθορίσουν ή να επηρεάσουν τη μορφολογία της σταγόνας είναι η βαρύτητα και η τραχύτητα.

Η κυρίαρχη ποσότητα που μας περιγράφει τη μορφολογία της σταγόνας λέγεται γωνία συνεπαφής<sup>20</sup> (Εικόνα 1.18-1.19) και σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτομένης της διεπιφάνειας περιβάλλοντος-σταγόνας και της επιφάνειας του στερεού πάνω στο τριπλό σημείο και προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.



**Εικόνα 1.18:** (α) Γωνία συνεπαφής σε υγρόφιλη επιφάνεια  $\theta < 90^\circ$  και γωνία συνεπαφής για υγρόφοβη επιφάνεια  $90^\circ < \theta < 150^\circ$



**Εικόνα 1.19:** Γωνία συνεπαφής για υπερυγρόφοβη επιφάνεια  $\theta > 150^\circ$

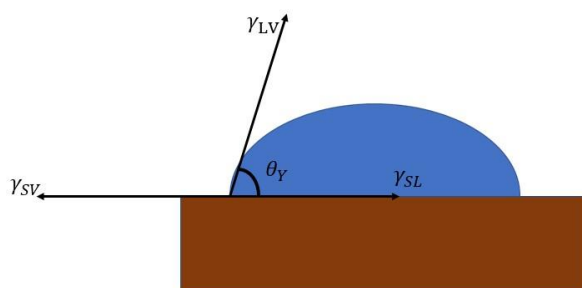
## 1.7 Μοντέλα διαβροχής

### 1.7.1 Μοντέλο του Young

Το πρώτο μοντέλο που αναπτύχθηκε πάνω στην επιστήμη της διαβροχής ήταν απ' τον Thomas Young (1805) κι απ' τους Anthanase Dupre, Paul Dupre (1869) όπου και κατέληξαν στην γνωστή εξίσωση Young-Dupre <sup>4,19,29-31</sup> (Εξ.1.21) που προκύπτει απ' την ισορροπία των επιφανειακών τάσεων στο τριπλό σημείο ή αλλιώς στη γραμμή συνεπαφής (Εικόνα 1.20) σε μια σταγόνα υγρού πάνω σε μια λεία και χημικά ομογενής επιφάνεια.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \quad \text{Εξ. 1.21}$$

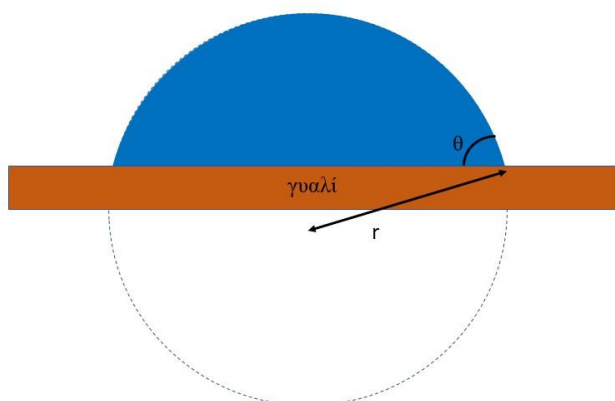
Όπου  $\gamma_{SV}$  η διεπιφανειακή τάση στερεού-ατμού,  $\gamma_{SL}$  η διεπιφανειακή τάση στερεού-υγρού,  $\gamma_{LV}$  η διεπιφανειακή τάση υγρού -ατμού και  $\theta_Y$  η γωνία συνεπαφής του Young.



*Εικόνα 1.20: Ισορροπία διεπιφανειακών τάσεων στο μοντέλο Young-Dupre*

Ας δούμε όμως πως προκύπτει η εξίσωση του Young μέσω της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs<sup>30</sup>.

Έστω ότι έχουμε μια σταγόνα πάνω σε ένα κομμάτι γυαλιού (Εικόνα 1.21). Αγνοώντας τη βαρύτητα, το σχήμα της είναι σφαιρικό, επειδή η πίεση είναι σταθερή.



*Εικόνα 1.21: Σταγόνα πάνω σε γυαλί*

Τότε προκύπτουν τα εξής εμβαδά (Εξ.1.22-1.23)

$$\text{Ελεύθερη επιφάνεια υγρού: } A_{LV} = 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \quad \text{Εξ. 1.22}$$

$$\text{Διεπιφάνεια υγρού-στερεού: } A_{SL} = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad \text{Εξ. 1.23}$$

Επειδή στην Εξίσωση 1.21 υπάρχει μόνο η διαφορά ενέργειας στεγνού και βρεγμένου στερεού, θέτουμε την ενέργεια του μη βρεγμένου ίση με μηδέν και του βρεγμένου ίση με  $(-\gamma_{SV} + \gamma_{SL})$ . Όταν βραχεί εμβαδό  $A$ , τότε αφαιρούμε  $A$  από το στεγνό και προστίθεται  $A$  στο βρεγμένο. Ως εκ τούτου, η συνολική ενέργεια Gibbs του συστήματος είναι ίση με:

$$G = \gamma_{LV}2\pi r^2(1 - \cos \theta) + (-\gamma_{SV} + \gamma_{SL})(1 - \cos \theta)(1 + \cos \theta) \quad \text{Εξ. 1.24}$$

$$\Rightarrow G = \pi r^2(1 - \cos \theta)(2\gamma_L + (-\gamma_{SV} + \gamma_{SL})(1 + \cos \theta)) \quad \text{Εξ. 1.25}$$



Με την προϋπόθεση ότι ο όγκος είναι σταθερός και ίσος με:

$$V = \frac{\pi r^2}{3} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad \text{Εξ. 1.26}$$

η ολική παράγωγος της ενέργειας Gibbs ως προς  $\theta$  θα είναι ίσης με:

$$\frac{dG}{d\theta} = \frac{\partial G}{\partial \theta} + \frac{\partial G}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial \theta} \quad \text{Εξ. 1.27}$$

Επιστρέφουμε στην Εξ.1.26 και λύνουμε ως προς  $r$ . Τότε προκύπτει:

$$r = \left[ \frac{\pi(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{3V} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{Εξ. 1.28}$$

Η παράγωγος ως προς  $\theta$  μετά από λίγες πράξεις θα είναι ίση με:

$$\frac{\partial r}{\partial \theta} = -r \frac{(1 + \cos \theta) \sin \theta}{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)} \quad \text{Εξ. 1.29}$$

Αντίστοιχα οι παράγωγοι της ενέργειας Gibbs ως προς  $\theta, r$  είναι ίσες με:

$$\frac{\partial G}{\partial \theta} = 2\pi r^2 \sin \theta (\gamma_{LV} + (-\gamma_{SV} + \gamma_{SL}) \cos \theta) \quad \text{Εξ. 1.30}$$

$$\frac{\partial G}{\partial r} = 2\pi r (1 - \cos \theta) (2\gamma_{LV} + (-\gamma_{SV} + \gamma_{SL})(1 + \cos \theta)) \quad \text{Εξ. 1.30}$$

Αντικαθιστώντας τις (28),(29) και (30) στην (26) παίρνουμε την ολική παράγωγο της ενέργειας Gibbs να είναι ίση με:

$$\frac{dG}{d\theta} = 2\pi r^2 \sin \theta \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta}{(2 + \cos \theta)} \quad \text{Εξ. 1.31}$$

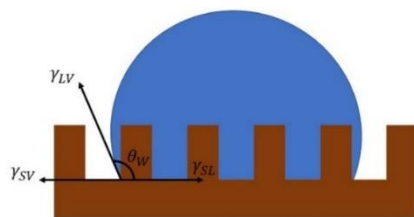
Για να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια Gibbs θα πρέπει να μηδενιστεί η πρώτη παράγωγος. Αυτό συμβαίνει όταν ο αριθμητής είναι ίσος με 0. Μαθηματικά, αυτό μεταφράζεται ως:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Εξ. 1.32}$$

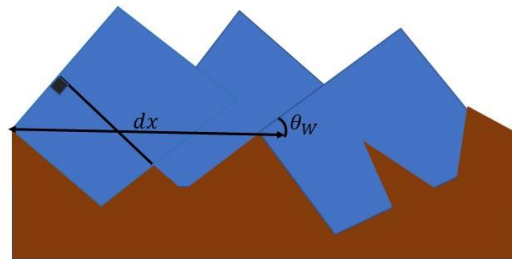
η οποία Εξ.1.32 δεν είναι άλλη απ' την εξίσωση Young-Dupre.

### 1.7.2 Μοντέλο Wenzel

Το 1936 ο Wenzel<sup>21</sup>(Εικόνα 22) τροποποίησε την Εξίσωση του Young για να δώσει μια εξήγηση για την επίδραση της τραχύτητας (Εικόνα 1.22) μιας χημικά ομογενούς επιφάνειας<sup>32,33</sup> στην μακροσκοπική γωνία επαφής<sup>34</sup>  $\theta_W$  (γωνία που υπολογίζεται με γυμνό μάτι ή μικροσκόπιο). Σε μικροσκοπικό επίπεδο όμως η γωνία που σχηματίζεται είναι η γωνία Young<sup>4,19</sup>.



Εικόνα 1.22: Σταγόνα υγρού σε κατάσταση Wenzel



*Εικόνα 1.23: Στοιχειώδης μετατόπιση της σταγόνας σε τραχιά επιφάνεια*

Η ελεύθερη ενέργεια τώρα κατά τη στοιχειώδη μετατόπιση της γραμμής συνεπαφής (Εικόνα 1.23) είναι ίση με:

$$dG = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx \cos \theta_W \quad \text{Εξ. 1.33}$$

Για να έχουμε ελαχιστοποίηση πρέπει:

$$\frac{dG}{dx} = 0 \Rightarrow \cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad \text{Εξ. 1.34}$$

η οποία Εξ.1.34 είναι γνωστή ως Εξίσωση του Wenzel.

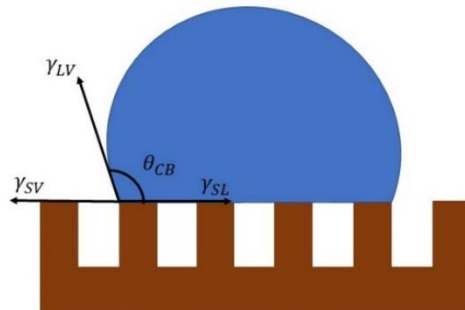
Γίνεται σαφές πως με την αύξηση της τραχύτητας αυξάνεται η υδροφοβικότητα/υδροφιλικότητα της επιφάνειας. Επιπροσθέτως η κατάσταση Wenzel είναι συνήθως και θερμοδυναμικά η κατάσταση ισορροπίας. Στην κατάσταση Wenzel, έχουμε πλήρη επαφή της σταγόνας με το υπόστρωμα και μέσω της εξίσωσης Wenzel εξηγείται τόσο η πλήρη διαβροχή της επιφάνειας  $\theta_W = 0^\circ$  όσο και η πλήρης αδιαβροχοποίηση της  $\theta_W = 180^\circ$ . Το τελευταίο μπορεί να συμβεί με την προϋπόθεση ότι:

$$r > \frac{1}{\cos \theta_Y} \quad \text{Εξ. 1.35}$$

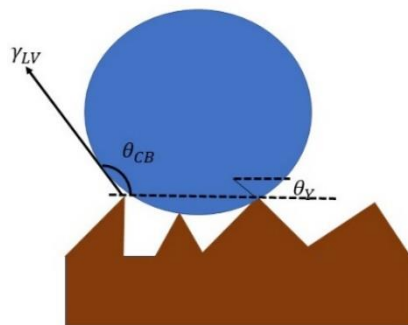
το οποίο έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τα παραδείγματα της Φύσης. Συνεπώς, η ισχύς της εξίσωσης του Wenzel είναι για μέτριες τιμές τραχύτητας κι όχι για πολύ μεγάλες<sup>35</sup>.

### 1.7.3 Μοντέλο Cassie-Baxter

Η έννοια της τραχύτητας επισημάνθηκε κι απ' τους Cassie-Baxter<sup>36</sup> το 1944 όπου εστίασαν τη μελέτη τους σε πορώδη μέσα και παρατήρησαν ότι σε πορώδεις επιφάνειες το υγρό δεν διείσδυσε στις αυλακώσεις (Εικόνα 1.24-1.25) αλλά αντιθέτως άφηνε κενά αέρα. Καθώς η τραχύτητα ή η υδροφοβικότητα μιας επιφάνειας αυξάνεται, καθίσταται ολοένα και πιο απίθανο, το νερό να ακολουθήσει πλήρως την τοπογραφία του στερεού υποστρώματος με αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας του συστήματος. Αυτή η μετασταθής κατάσταση ονομάζεται κατάσταση Cassie-Baxter και είναι η υπερυδροφόβη κατάσταση του συστήματος.



*Εικόνα 1.24: Γωνία επαφής που επικάθεται σε επιφάνεια με τραχύτητα βάσει του μοντέλου Cassie-Baxter*



*Εικόνα 1.25: Μακροσκοπική γωνία επαφής και μικροσκοπικής γωνίας Young*

Η φαινομενική γωνία επαφής για αυτή τη σύνθετη διεπαφή στερεού – υγρού-αερίου (Εικόνα 1.25) εξαρτάται από τις κλασματικές φάσεις της επιφάνειας και τις αντίστοιχες γωνίες Young που σχηματίζει η σταγόνα σ' αυτές τις φάσεις. Η ενέργεια των διεπιφανειών μαζί με τη σχέση του Young οδηγεί στη σχέση που εξήγαγαν οι Cassie-Baxter:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{Εξ. 1.36}$$

Όπου  $\theta_1, \theta_2$  οι γωνίες Young στα δύο υλικά και  $f_1, f_2$  τα επιφανειακά κλάσματα των δύο φάσεων. Υποθέτοντας ότι η γωνία Young στον αέρα είναι  $180^\circ$  και  $f_1 + f_2 = 1$ , τότε η Εξ.1.36 γίνεται:

$$\cos \theta_{CB} = f_1(1 + \cos \theta) - 1 \quad \text{Εξ. 1.37}$$

Να σημειώσουμε ξανά, ότι η φαινομενική γωνία είναι αυτή που παρατηρείται με γυμνό μάτι, είτε κάποιο μικροσκόπιο και για την επίτευξη μεγάλης τιμής χρειάζεται η συνεισφορά της στερεής φάσης να είναι όσο το δυνατόν λιγότερη<sup>37</sup>. Όσον αφορά τη μικροσκοπική γωνία Young (Εικόνα 1.25) εξαρτάται αποκλειστικά απ' τη δομή της επιφάνειας και εν γένει απ' το υλικό και εντοπίζεται στις τάξεις των nm το οποίο καθιστά εξαιρετικά δύσκολο την παρατήρηση της.

Η υστέρηση είναι γενικά χαμηλότερη σε κατάσταση Cassie, γι' αυτό είναι και η επιθυμητή κατάσταση για πολλές εφαρμογές.

#### 1.7.4 Υστέρηση

Η γωνία ισορροπίας μιας σταγόνας είναι δύσκολο να μετρηθεί επειδή η γραμμή συνεπαφής «αισθάνεται» μια τριβή ολίσθησης κατά την κίνηση της<sup>39</sup>. Όταν μια σταγόνα υγρού εναποτίθεται σε μια επιφάνεια, τότε εξαπλώνεται μέχρι να φτάσει σε μια θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση. Εάν προστεθεί κι άλλη ποσότητα υγρού τότε η γραμμή συνεπαφής αρχίζει κινείται και σταματάει<sup>38</sup>. Έτσι υπάρχει μια κρίσιμη μεγαλύτερη γωνία πριν αρχίσει να προχωράει η γραμμή συνεπαφής, η οποία καλείται **προϊούσα γωνία**  $\theta_{adv}$  (advancing) και είναι η γωνία που ακολουθεί η σταγόνα κατά την κίνηση της τη γραμμή συνεπαφής. Αντίστοιχα, όταν έχουμε μείωση του όγκου της σταγόνας, υπάρχει μία κρίσιμη μικρότερη γωνία κατά την οποία θα αρχίσει να υποχωρεί η γραμμή συνεπαφής και ονομάζεται **οπισθοχωρούσα γωνία**  $\theta_{rec}$  (receding) και είναι η γωνία που ακολουθεί η γραμμή συνεπαφής τη σταγόνα κατά την κίνηση της. Η διαφορά αυτών των γωνιών καλείται υστέρηση<sup>38-41</sup> και είναι ίση με:

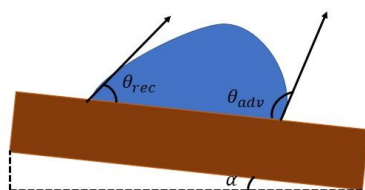
$$\Delta\theta_H = \theta_{adv} - \theta_{rec} \quad \text{Εξ. 1.38}$$

Η υστέρηση είναι μια ποσότητα που εξαρτάται απ' την τραχύτητα της επιφάνειας και καθορίζει πόσο εύκολα μπορεί να αφαιρεθεί μια σταγόνα από μια επιφάνεια, να ολισθήσει ή να κυλίσει.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια σταγόνα υγρού πάνω σε ένα κεκλιμένο επίπεδο γωνίας  $\alpha$  (Εικόνα 1.26). Τότε λόγω της βαρύτητας θα αυξηθεί ο όγκος του κάτω μέρους της σταγόνας και θα μειωθεί ο όγκος στο πάνω μέρος. Έτσι θα αρχίσει να αυξάνεται η γωνία στο κάτω μέρος να μειώνεται στο πάνω. Θα έχουμε ισορροπία έως ότου η τοπική γωνία Young στο κάτω μέρος και η τοπική γωνία Young στο πάνω μέρος είναι ίση με τη  $\theta_{adv}$  και  $\theta_{rec}$  αντίστοιχα. Η γωνία  $\alpha$  στην οποία αρχίζει η γραμμή συνεπαφής να κινείται καλείται γωνία κύλισης<sup>43</sup> και η δύναμη που ασκείται πάνω στη γραμμή συνεπαφής ονομάζεται δύναμη προσκόλλησης<sup>42</sup> (pinning force) και είναι περίπου ίση με:

$$F_p = \gamma l (\cos \theta_{rec} - \cos \theta_{adv}) \quad \text{Εξ. 1.39}$$

όπου  $l$  το πλάτος της σταγόνας κάθετα στη διεύθυνση κίνησης της και  $\gamma$  η επιφανειακής της τάση. Σε επιφάνειες με μικρή υστέρηση, χρειάζεται μικρή δύναμη για να κυλίσει ενώ αντίθετα σε επιφάνειες με μεγάλη υστέρηση χρειάζεται μεγάλη δύναμη προκειμένου να απομακρυνθεί η σταγόνα. Έτσι η υδροφοβικότητα μιας επιφάνειας δεν εξαρτάται αποκλειστικά απ' τη γωνία Young αλλά και απ' την τιμή της υστέρησης.



**Εικόνα 1.26:**  $\theta_{adv}$  και  $\theta_{rec}$  για μια σταγόνα υπό γωνία κύλισης  $\alpha$

Με βάση τα παραπάνω, διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

- 1) Υδρόφιλες επιφάνειες, όπου μια σταγόνα νερού σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $\theta < 90^\circ$ .
- 2) Υδρόφοβες επιφάνειες, όπου μια σταγόνα νερού σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $90^\circ < \theta < 150^\circ$ .
- 3) Υπερυδρόφοβες επιφάνειες, όπου μια σταγόνα νερού σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $\theta > 150^\circ$ , γωνία κύλισης μικρότερη των  $10^\circ$  και γωνία υστέρησης μικρότερη των  $5^\circ$ .
- 4) Ελαιόφιλες επιφάνειες, όπου μια σταγόνα ελαίου (μη πολικού υγρού) σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $\theta < 90^\circ$ .
- 5) Ελαιόφοβες επιφάνειες, όπου μια σταγόνα ελαίου (μη πολικού υγρού) σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $90^\circ < \theta < 150^\circ$ .
- 6) Υπερελαιόφοβες επιφάνειες όπου μια σταγόνα μη πολικού υγρού σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $\theta > 150^\circ$ , γωνία κύλισης μικρότερη των  $10^\circ$  και γωνία υστέρησης μικρότερη των  $5^\circ$ .
- 7) Υγρόφιλες επιφάνειες, όπου μια σταγόνα οποιουδήποτε υγρού σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $\theta < 90^\circ$ .
- 8) Υγρόφοβες επιφάνειες όπου μια σταγόνα οποιουδήποτε υγρού σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $90^\circ < \theta < 150^\circ$ .
- 9) Υπερυγρόφοβες επιφάνειες όπου μια σταγόνα οποιουδήποτε υγρού σχηματίζει γωνία συνεπαφής  $\theta > 150^\circ$ , γωνία κύλισης μικρότερη των  $10^\circ$  και γωνία υστέρησης μικρότερη των  $5^\circ$ .

## 1.8 Μηχανισμοί μετάβασης από την κατάσταση Cassie στην κατάσταση Wenzel

### 1.8.1 «Σακούλιασμα» (Sagging)

Για τη μετάβαση από Cassie σε Wenzel<sup>27</sup> υπάρχουν δύο μηχανισμοί που ενεργοποιούν τη μετάβαση που προκαλούνται απ' την ασκούμενη στο σύστημα πίεση. Ο πρώτος μηχανισμός λαμβάνει χώρα όταν η καμπυλότητα της σταγόνας φθάσει μία τιμή τέτοια ώστε το χαμηλότερο σημείο να αγγίξει το υπόστρωμα. Αυτός ο μηχανισμός (Εικόνα 1.27) ονομάζεται sagging<sup>44-46</sup> (σακούλιασμα) και το κριτήριο είναι γεωμετρικό. Για δισδιάστατες προεξοχές που σχηματίζουν ευθύγραμμα



κανάλια, το σχήμα της επιφάνειας του υγρού είναι κυλινδρικό. Θα πρέπει να ισχύει για το ύψος των προεξοχών<sup>45</sup>.

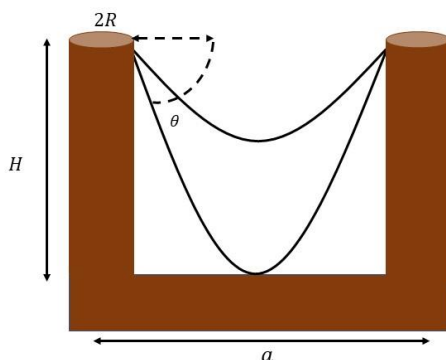
$$H < R \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{a^2}{4R^2}} \right) \quad \text{Εξ. 1.40}$$

Όπου  $H$  το ύψος των προεξοχών,  $R$  η ακτίνα της σταγόνας και  $a$  το πλάτος των καναλιών. Η ακτίνα της σταγόνας σχετίζεται άμεσα με την πίεση<sup>46</sup>.

$$P = \frac{4\gamma}{R} \quad \text{Εξ. 1.41}$$

Και η κρίσιμη πίεση είναι<sup>46</sup>:

$$P = \frac{8\gamma H}{a^2 + H^2} \quad \text{Εξ. 1.42}$$



**Εικόνα 1.27: Ο μηχανισμός του «σακουλιάσματος» (sagging) μήκος των καναλιών**

### 1.8.2 «Ξεκαρφίτσωμα» (Depinning)

Ένας άλλος μηχανισμός μετάβασης που παρατηρείται είναι αυτός του ξεκαρφιτσώματος (Εικόνα 1.28) (depinning). Σε μεγάλες πιέσεις η γωνία  $\theta$  που σχηματίζει η επιφάνεια του υγρού με το οριζόντιο επίπεδο (Εικόνα 1.27) αυξάνεται και μπορεί να υπερβεί τη μέγιστη τιμή της γωνίας  $\theta_{adv}$ . Θα εξετάσουμε την περίπτωση του μηχανισμού του ξεκαρφιτσώματος υπό το πρίσμα ενός συστήματος

συσσωματώματος σφαιρών γωνιακού ανοίγματος  $\beta^{46,48-50}$  (Εικόνα 1.28). Η κατακόρυφη συνιστώσα της τριχοειδικής δύναμης που ασκείται στη γραμμή συνεπαφής είναι ίση με:

$$F_c = 2\pi\gamma R \sin a \sin(\theta_{adv} - a) \quad \text{Εξ. 1.43}$$

Όπου  $a$  η γωνία που σχηματίζει η γραμμή συνεπαφής με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων και  $R$  η ακτίνα της σταγόνας. Η μέγιστη τριχοειδική δύναμη εμφανίζεται όταν<sup>46</sup>:

$$a = \frac{\theta_{adv}}{2} \quad \text{Εξ. 1.44}$$

Και ως εκ τούτου η τριχοειδική δύναμη γίνεται<sup>46</sup>:

$$F_c = 2\pi R\gamma \sin^2 \frac{\theta_{adv}}{2} \quad \text{Εξ. 1.45}$$

Σε συνθήκες ισορροπίας η τριχοειδική δύναμη θα πρέπει να είναι ίση με τις δυνάμεις πίεσης. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε εμβαδό  $A$ , τότε στο όριο για μεγάλες αποστάσεις στύλων  $R \ll a$  έχουμε ότι:

$$A = A_o = b^2 \quad \text{Εξ. 1.46}$$

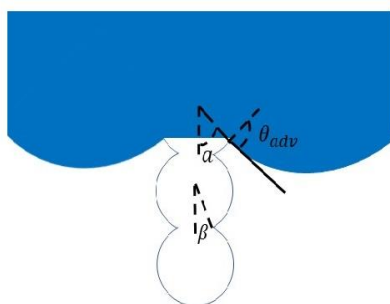
Δεδομένου ότι:

$$F_c = PA_o \quad \text{Εξ. 1.47}$$

Παίρνουμε το όριο για την πίεση να είναι:

$$P = \frac{2\pi\gamma R}{b^2} \sin^2 \frac{\theta_{adv}}{2} \quad \text{Εξ. 1.48}$$

Άρα η κρίσιμη πίεση αυξάνεται με το μέγεθος των προεξοχών και μειώνεται με την μεταξύ τους απόσταση.

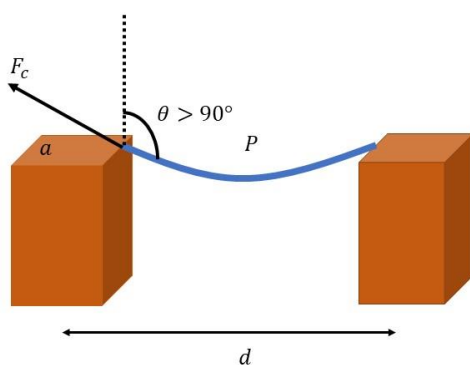


*Εικόνα 1.28: Ο μηχανισμός του «ξεκαρφισώματος» (deripinning) για ένα σύστημα συσσωματώματος νανοσωματιδίων.*

### 1.9 Αναστροφή καταστάσεων

Όπως έχει γίνει αντιληπτό, η υπερυγρόφοβη κατάσταση που χρειάζεται σε πολλές εφαρμογές είναι η κατάσταση Cassie, η οποία όμως δεν είναι πάντα θερμοδυναμικά σταθερή. Έτσι έχουν γίνει προσπάθειες<sup>51-59</sup> για να αναστραφεί η κατάσταση Wenzel. Στην κατάσταση Wenzel η σταγόνα ακολουθεί πλήρως τη μορφολογία της επιφάνειας και έχουμε ισχυρές δυνάμεις προσκόλλησης, ενώ αντίθετα στην κατάσταση Cassie έχουμε ασθενείς δυνάμεις προσκόλλησης και δημιουργία θυλάκων αέρα κάτω απ' τη σταγόνα. Για να προκαλέσουμε την αντίστροφη μετάβαση έχουν γίνει προσπάθειες με χρήση ηλεκτρικών πεδίων, θερμικών πεδίων, επιφάνειες με μεταβαλλόμενη μορφολογία κ.α<sup>51-59</sup>. Για να προκληθεί η αντίστροφη μετάβαση αρκεί να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα μεταξύ των δύο καταστάσεων.

Η κατάσταση που έχει τη μικρότερη ενέργεια δεν αρκεί για να είναι κι η τελική κατάσταση του συστήματος. Σε συστήματα που έχουμε υψηλές νανοδομημένες προεξοχές, η κατάσταση Cassie έχει μικρότερη ενέργεια ωστόσο η σταγόνα μένει σε κατάσταση Wenzel καθώς δεν μπορεί να ξεπεραστεί το φράγμα ενέργειας<sup>60-63</sup>. Η παράμετρος που κρίνει τη μετάβαση δεν είναι άλλη απ' την πίεση και την κρίσιμη τιμή της. Για να έχουμε μια ιδέα ας θεωρήσουμε τετραγωνικούς στύλους πλευράς  $a$ , πλεγματική σταθεράς  $d$  και σταγόνα επιφανειακής τάσης  $\gamma_{LV}$  (Εικόνα 1.29).



*Εικόνα 1.29: Η δύναμη στη γραμμή συνεπαφής κατά την επαφή της με τετραγωνικούς στύλους*

Η κατακόρυφη δύναμη που ασκείται στη γραμμή συνεπαφής θα ναι ίση με:

$$F \approx 4a\gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{Εξ. 1.49}$$

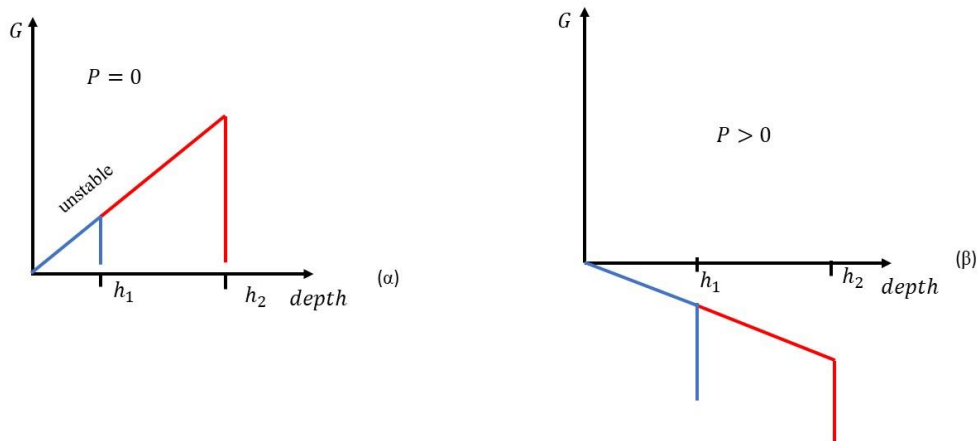
Στο όριο του ξεκαρφισώματος, έχουμε ότι  $\theta > \theta_{adv}$ , επομένως για την κρίσιμη πίεση σημαίνει ότι:

$$P_c \approx \frac{4a\gamma_{LV} \cos \theta}{d^2} \quad \text{Εξ. 1.50}$$

Η πίεση αυτή για την περίπτωση μιας σταγόνας νερού ακτίνας κάποιων nm αντιστοιχεί σε πίεση της τάξης των kPa και εδώ ακριβώς είναι το μείζον πρόβλημα

της μετάβασης, καθώς για μικρές πιέσεις έχουμε εύκολη μετάβαση σε κατάσταση Wenzel. Για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος ερευνάται η κατασκευή επιφανειών μεγάλης τάξεως τραχύτητας καθώς και χρήση κάποιων λιπαντικών αντι για θύλακες αέρα με σκοπό τη μείωση της γωνίας  $\theta$  κάτω απ' την  $\theta_{adv}$ .

Ενεργειακά μπορούμε να δούμε (Εικόνα 1.30) την ραγδαία αύξηση της ενέργειας Gibbs η οποία οφείλεται στην εκτόπιση των θυλάκων αέρα κατά τη διείσδυση της σταγόνας.



**Εικόνα 1.30:** (α) Η μετάβαση από Cassie (μπλε) γραμμή σε Wenzel (κόκκινη) απουσία πίεσης  $P$ , (β) Η μετάβαση παρουσία πίεσης  $P$

## Αναφορές

- (1) Papadopoulos, P.; Deng, X.; Mammen, L.; Drotlef, D.-M.; Battagliarin, G.; Li, C.; Müllen, K.; Landfester, K.; del Campo, A.; Butt, H.-J.; Vollmer, D. Wetting on the Microscale: Shape of a Liquid Drop on a Microstructured Surface at Different Length Scales. *Langmuir* **2012**, *28* (22), 8392–8398. <https://doi.org/10.1021/la300379u>.
- (2) 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* **2018**, *15* (2), 231–250. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-0011-x>.
- (3) Kota, A. K.; Kwon, G.; Tuteja, A. The Design and Applications of Superomniphobic Surfaces. *NPG Asia Mater* **2014**, *6* (7), e109–e109. <https://doi.org/10.1038/am.2014.34>.
- (4) de Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. *Capillarity and Wetting Phenomena*; Springer New York: New York, NY, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21656-0>.
- (5) Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta* **1997**, *202* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>.
- (6) Samaha, M.; Gad-el-Hak, M. Polymeric Slippery Coatings: Nature and Applications. *Polymers* **2014**, *6* (5), 1266–1311. <https://doi.org/10.3390/polym6051266>.
- (7) Kim, D.-H.; Kim, Y.; Kang, J.-W.; Hong, S. W.; Lee, D.; Cho, C.-R.; Kim, S.-H.; Lee, D.-W.; Kim, J.-M. Inclined-Wall Regular Micro-Pillar-Arrayed Surfaces Covered Entirely with an Alumina Nanowire Forest and Their Improved Superhydrophobicity. *J. Micromech. Microeng.* **2011**, *21* (7), 075024. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/7/075024>.
- (8) Byun, D.; Hong, J.; Saputra; Ko, J. H.; Lee, Y. J.; Park, H. C.; Byun, B.-K.; Lukes, J. R. Wetting Characteristics of Insect Wing Surfaces. *J Bionic Eng* **2009**, *6* (1), 63–70. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(08\)60092-X](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(08)60092-X).

- (9) Xiao, L.; Li, J.; Mieszkin, S.; Di Fino, A.; Clare, A. S.; Callow, M. E.; Callow, J. A.; Grunze, M.; Rosenhahn, A.; Levkin, P. A. Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces Showing Marine Antibiofouling Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (20), 10074–10080. <https://doi.org/10.1021/am402635p>.
- (10) Latthe, S. S.; Sutar, R. S.; Bhosale, A. K.; Nagappan, S.; Ha, C.-S.; Sadasivuni, K. K.; Liu, S.; Xing, R. Recent Developments in Air-Trapped Superhydrophobic and Liquid-Infused Slippery Surfaces for Anti-Icing Application. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *137*, 105373. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105373>.
- (11) Bohn, H. F.; Federle, W. Insect Aquaplaning: Nepenthes Pitcher Plants Capture Prey with the Peristome, a Fully Wettable Water-Lubricated Anisotropic Surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2004**, *101* (39), 14138–14143. <https://doi.org/10.1073/pnas.0405885101>.
- (12) Wang, L.; Zhou, Q. Surface Hydrophobicity of Slippery Zones in the Pitchers of Two Nepenthes Species and a Hybrid. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 19907. <https://doi.org/10.1038/srep19907>.
- (13) Wang, L.; Zhou, Q. Nepenthes Pitchers: Surface Structure, Physical Property, Anti-Attachment Function and Potential Application in Mechanical Controlling Plague Locust. *Chin. Sci. Bull.* **2014**, *59* (21), 2513–2523. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0383-6>.
- (14) Gundersen, H.; Leinaas, H. P.; Thaulow, C. Surface Structure and Wetting Characteristics of Collembola Cuticles. *PLoS ONE* **2014**, *9* (2), e86783. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0086783>.
- (15) Helbig, R.; Nickerl, J.; Neinhuis, C.; Werner, C. Smart Skin Patterns Protect Springtails. *PLoS ONE* **2011**, *6* (9), e25105. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0025105>.
- (16) Xu, L.-P.; Peng, J.; Liu, Y.; Wen, Y.; Zhang, X.; Jiang, L.; Wang, S. Nacre-Inspired Design of Mechanical Stable Coating with Underwater Superoleophobicity. *ACS Nano* **2013**, *7* (6), 5077–5083. <https://doi.org/10.1021/nn400650f>.

- (17) Míguez, J. M.; Piñeiro, M. M.; Moreno-Ventas Bravo, A. I.; Blas, F. J. On Interfacial Tension Calculation from the Test-Area Methodology in the Grand Canonical Ensemble. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136* (11), 114707. <https://doi.org/10.1063/1.3694533>.
- (18) Vafaei, S.; Wen, D. Modification of the Young–Laplace Equation and Prediction of Bubble Interface in the Presence of Nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* **2015**, *225*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.006>.
- (19) Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 376.
- (20) Giljean, S.; Bigerelle, M.; Anselme, K.; Haidara, H. New Insights on Contact Angle/Roughness Dependence on High Surface Energy Materials. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (22), 9631–9638. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.088>.
- (21) Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28* (8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- (22) Erbil, H. Y.; Cansoy, C. E. Range of Applicability of the Wenzel and Cassie–Baxter Equations for Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (24), 14135–14145. <https://doi.org/10.1021/la902098a>.
- (23) Wong, T.-S.; Kang, S. H.; Tang, S. K. Y.; Smythe, E. J.; Hatton, B. D.; Grinthal, A.; Aizenberg, J. Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity. *Nature* **2011**, *477* (7365), 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>.
- (24) Xiao, Z.; Zheng, R.; Liu, Y.; He, H.; Yuan, X.; Ji, Y.; Li, D.; Yin, H.; Zhang, Y.; Li, X.-M.; He, T. Slippery for Scaling Resistance in Membrane Distillation: A Novel Porous Micropillared Superhydrophobic Surface. *Water Research* **2019**, *155*, 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.036>.
- (25) Grinthal, A.; Aizenberg, J. Mobile Interfaces: Liquids as a Perfect Structural Material for Multifunctional, Antifouling Surfaces. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 698–708. <https://doi.org/10.1021/cm402364d>.
- (26) Epstein, A. K.; Wong, T.-S.; Belisle, R. A.; Boggs, E. M.; Aizenberg, J. Liquid-Infused Structured Surfaces with Exceptional Anti-Biofouling Performance.



*Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109* (33), 13182–13187.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1201973109>.

(27) Tretyakov, N.; Papadopoulos, P.; Vollmer, D.; Butt, H.-J.; Dünweg, B.; Daoulas, K. Ch. The Cassie-Wenzel Transition of Fluids on Nanostructured Substrates: Macroscopic Force Balance versus Microscopic Density-Functional Theory. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145* (13), 134703.  
<https://doi.org/10.1063/1.4963792>.

(28) Smith, J. D.; Dhiman, R.; Anand, S.; Reza-Garduno, E.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H.; Varanasi, K. K. Droplet Mobility on Lubricant-Impregnated Surfaces. *Soft Matter* **2013**, *9* (6), 1772–1780. <https://doi.org/10.1039/C2SM27032C>.

(29) Bormashenko, E. Young, Boruvka–Neumann, Wenzel and Cassie–Baxter Equations as the Transversality Conditions for the Variational Problem of Wetting. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2009**, *345* (1–3), 163–165. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.054>.

(30) 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. *Chemical Physics Letters* **2008**, *450* (4–6), 355–359.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.11.033>.

(31) Dezellus, O.; Eustathopoulos, N. Fundamental Issues of Reactive Wetting by Liquid Metals. *J Mater Sci* **2010**, *45* (16), 4256–4264. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4128-x>.

(32) Wang, Z.; Koratkar, N. Understanding and Controlling Wetting Phenomena at the Micro- and Nanoscales. In *Nanotechnologies for the Life Sciences*; Kumar, C. S. S. R., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2011; p ntl0188. <https://doi.org/10.1002/9783527610419.ntls0188>.

(33) Koishi, T.; Yasuoka, K.; Fujikawa, S.; Ebisuzaki, T.; Zeng, X. C. Coexistence and Transition between Cassie and Wenzel State on Pillared Hydrophobic Surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106* (21), 8435–8440.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0902027106>.

- (34) Wolansky, G.; Marmur, A. Apparent Contact Angles on Rough Surfaces: The Wenzel Equation Revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *156* (1–3), 381–388. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00098-9).
- (35) Quéré, D. Rough Ideas on Wetting. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2002**, *313* (1–2), 32–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)01033-6](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(02)01033-6).
- (36) Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>.
- (37) Cassie, A. B. D. Contact Angles. *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, *3*, 11. <https://doi.org/10.1039/df9480300011>.
- (38) Extrand, C. W. A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *207* (1), 11–19. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5743>.
- (39) Shirtcliffe, N.; Comanns, P.; Hamlett, C.; Roach, P.; Atherton, S. The Effect of Roughness Geometry on Superhydrophobicity and Related Phenomena. In *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*; Elsevier, 2019; pp 291–308. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10465-5>.
- (40) Eral, H. B.; 't Mannetje, D. J. C. M.; Oh, J. M. Contact Angle Hysteresis: A Review of Fundamentals and Applications. *Colloid Polym Sci* **2013**, *291* (2), 247–260. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2796-6>.
- (41) Semperebon, C.; McHale, G.; Kusumaatmaja, H. Apparent Contact Angle and Contact Angle Hysteresis on Liquid Infused Surfaces. *Soft Matter* **2017**, *13* (1), 101–110. <https://doi.org/10.1039/C6SM00920D>.
- (42) Dong, J.; Guo, Y.; Jiao, L.; Si, C.; Bian, Y.; Zhang, Z.; Hu, J. Which Is the Motion State of a Droplet on an Inclined Hydrophilic Rough Surface in Gravity: Pinned or Sliding? *Applied Sciences* **2021**, *11* (9), 3734. <https://doi.org/10.3390/app11093734>.
- (43) McHale, G.; Shirtcliffe, N. J.; Newton, M. I. Contact-Angle Hysteresis on Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2004**, *20* (23), 10146–10149. <https://doi.org/10.1021/la0486584>.
- (44) Reyssat, M.; Yeomans, J. M.; Quéré, D. Impalement of Fakir Drops. *Europhys. Lett.* **2008**, *81* (2), 26006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/81/26006>.

- (45) Patankar, N. A. Consolidation of Hydrophobic Transition Criteria by Using an Approximate Energy Minimization Approach. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8941–8945. <https://doi.org/10.1021/la9047424>.
- (46) Butt, H.-J.; Semprebon, C.; Papadopoulos, P.; Vollmer, D.; Brinkmann, M.; Ciccotti, M. Design Principles for Superamphiphobic Surfaces. *Soft Matter* **2013**, *9* (2), 418–428. <https://doi.org/10.1039/C2SM27016A>.
- (47) Scheludko, A.; Toshev, B. V.; Bojadjiev, D. T. Attachment of Particles to a Liquid Surface (Capillary Theory of Flotation). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1976**, *72* (0), 2815. <https://doi.org/10.1039/f19767202815>.
- (48) Preuss, M.; Butt, H.-J. Measuring the Contact Angle of Individual Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *208* (2), 468–477. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5833>.
- (49) Huh, C.; Mason, S. G. Sphere Tensiometry: An Evaluation and Critique. *Can. J. Chem.* **1976**, *54* (6), 969–978. <https://doi.org/10.1139/v76-139>.
- (50) Andrews, N. L. P.; Fan, J. Z.; Forward, R. L.; Chen, M. C.; Loock, H.-P. Determination of the Thermal, Oxidative and Photochemical Degradation Rates of Scintillator Liquid by Fluorescence EEM Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (1), 73–81. <https://doi.org/10.1039/C6CP06015C>.
- (51) 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.* **2011**, *106* (1), 014501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.014501>.
- (52) Vrancken, R. J.; Kusumaatmaja, H.; Hermans, K.; Prenen, A. M.; Pierre-Louis, O.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J. Fully Reversible Transition from Wenzel to Cassie–Baxter States on Corrugated Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26* (5), 3335–3341. <https://doi.org/10.1021/la903091s>.
- (53) 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* **2020**, *17* (5), 1009–1018. <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0080-x>.

- (54) 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.* **2015**, *17* (45), 30533–30539. <https://doi.org/10.1039/C5CP05045F>.
- (55) Zhang, B.; Chen, X.; Dobnikar, J.; Wang, Z.; Zhang, X. Spontaneous Wenzel to Cassie Dewetting Transition on Structured Surfaces. *Phys. Rev. Fluids* **2016**, *1* (7), 073904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.1.073904>.
- (56) Grigoryev, A.; Tokarev, I.; Kornev, K. G.; Luzinov, I.; Minko, S. Superomniphobic Magnetic Microtextures with Remote Wetting Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (31), 12916–12919. <https://doi.org/10.1021/ja305348n>.
- (57) 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* **2013**, *341* (6143), 253–257. <https://doi.org/10.1126/science.1233775>.
- (58) 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* **2011**, *27* (6), 2595–2600. <https://doi.org/10.1021/la104669k>.

## 2. Προηγούμενες Μελέτες

### 2.1 Διάγραμμα Φάσης

Σε πρόσφατη εργασία<sup>1</sup> μελετήθηκε η της αντιστροφή των καταστάσεων Cassie – Wenzel με την έκχυση λιπαντικού Krytox 100 σε δομές που κατασκευάστηκαν με την τεχνική της φωτολιθογραφίας και τη χρήση ρητίνης SU-8 από τη Gabriela Schafer του ινστιτούτου Mainz με τριγωνικές, κυλινδρικές και τετραγωνικές προεξοχές με σκοπό τη δημιουργία μανδύα του λιπαντικού Krytox το οποίο είναι μη αναμειξιμο με παράμετρο διαβροχής  $S > 0$  (δημιουργία μανδύα) και ως εκ τούτου τη μείωση της προιούσας ( $\theta_{adv}$ ) και συνεπώς την ανύψωση της. Η προσέγγιση που έγινε στην πειραματική αυτή διαδικασία είναι να υπολογιστεί το μέγιστο βάθος της σταγόνας εικάζοντας ότι η σταγόνα αποτελεί τμήμα έλλειψης (Εξ. 3.7). Ως εκ τούτου ισχύει:

$$\frac{x^2}{A} + \frac{z^2}{B} = 1 \quad \text{Εξ. 2.1}$$

Και με την καμπυλότητα να δίνεται ως

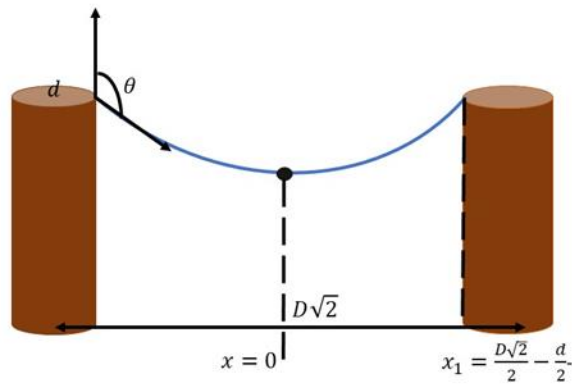
$$H = z(\ddot{0}) = \frac{B}{A^2} \quad \text{Εξ. 2.2}$$

Όμως η καμπυλότητα της σταγόνας εξισώνεται με την καμπυλότητα του  $z$  και ως έτσι έχουμε:

$$A = \frac{1}{2R_{drop}} \quad \text{Εξ. 2.3}$$

με το σημείο που έχουμε το μέγιστο βάθος να είναι σε απόσταση  $x_1$  από μια κυλινδρική δομή (Εικόνα 2.1)

$$x_1 = \frac{D\sqrt{2}}{2} - \frac{d}{2} \quad \text{Εξ. 2.4}$$



*Εικόνα 2.1: Το βαθύτερο σημείο της σταγόνας με την προσέγγιση της έλλειψης σε μια κυλινδρική δομή*

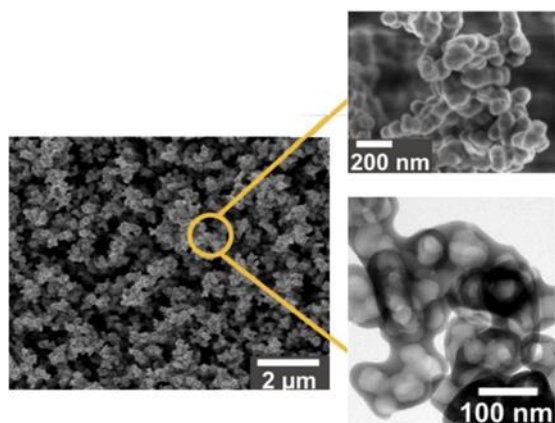
Με  $D$  το μήκος της κύριας διαγώνιου και  $d$  την διάμετρο των κυλίνδρων,  $x_1$  το κοντινότερο σημείο του κυλίνδρου στο βαθύτερο σημείο της σταγόνας  $x = 0$ . Ως εκ τούτου το βαθύτερο σημείο είναι μετά από λίγες πράξεις:

$$h_{sagg} = z(x_1) - z(x_0) = \frac{Hx_1^2}{1 + Hx_1 \tan \theta} \quad \text{Εξ. 2.5}$$

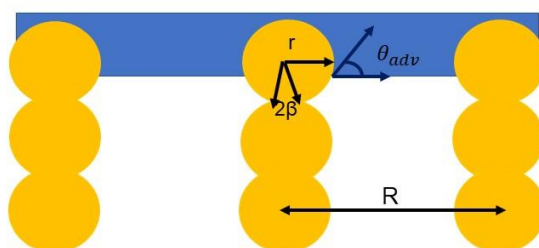
Ωστόσο η προσέγγιση της έλλειψης είναι αυθαίρετη και έτσι το μέγιστο βάθος υπολογίστηκε (και) με τον αλγόριθμο “steepest descent” και σ’ αυτή την εργασία θα δώσουμε διορθωμένα τα βάθη του χαμηλότερου σημείου της γραμμής συνεπαφής όπως και συγκεκριμένη θεωρητική σχέση που να το υπολογίζει.

## 2.2 Ενεργειακό φράγμα σε συμπυκνωμένα νανοσωματίδια

Τα συμπυκνωμένα νανοσωματίδια<sup>2</sup> είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την κατασκευή υπεραμφίφοβων επιφανειών, επιφάνειες δηλαδή που πολικά και μη πολικά υγρά παρουσιάζουν  $\theta > 150^\circ$  και γωνίες ολίσθησης μικρότερη από  $5^\circ$  και έως  $10^\circ$ . Η τυχαία δομή (Εικόνα 2.1) μπορεί να εξιδανικευτεί απ' το απλοποιημένο θεωρητικό μοντέλο της (Εικόνας 2.2) με  $\beta$  το γωνιακό άνοιγμα της σφαίρας και τη μία σφαίρα να απέχει απ' την αμέσως επόμενη  $2r \cos \beta$  και το ένα pillar σφαιρών απ' το άλλο  $R$ .

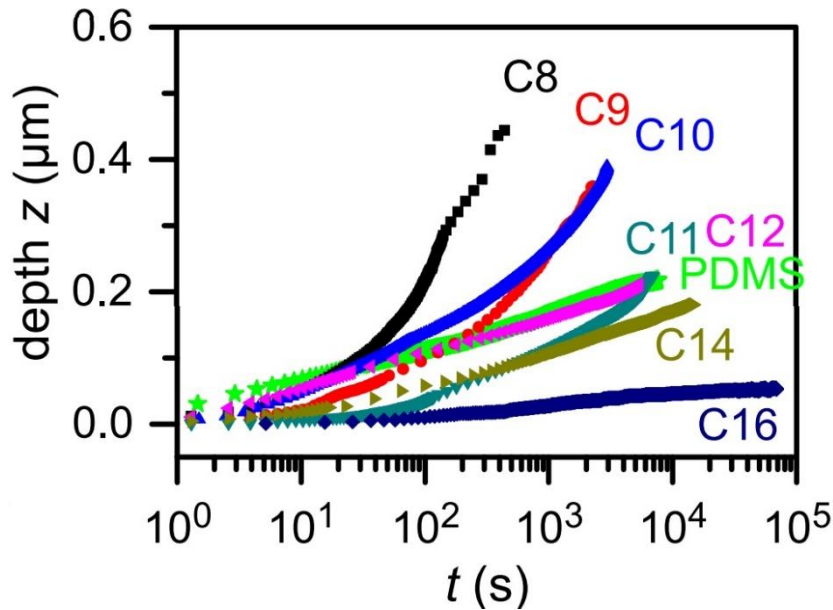


*Εικόνα 2.1: Εικόνα SEM νανοσωματιδίων με στρώμα πυριτίας, μεσαία εικόνα υψηλής ανάλυσης SEM αφού έχει γίνει κάυση του άνθρακα και χαμηλά εικόνα με το στρώμα πυριτίας αφού έχει καεί ο άνθρακας*



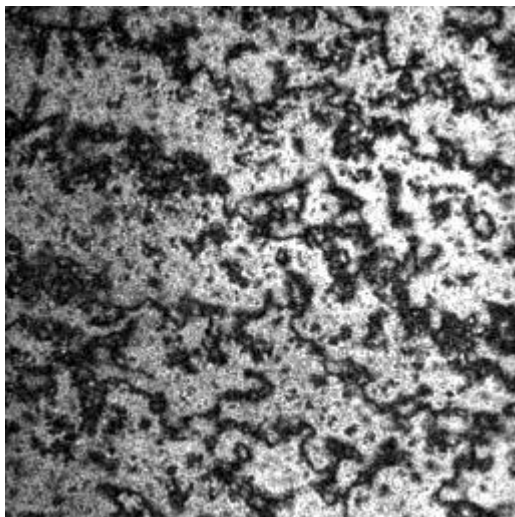
*Εικόνα 2.2 Απλοποιημένο θεωρητικό μοντέλο των συμπυκνωμένων σωματιδίων*

Παρόλα αυτά σε παλιότερη μελέτη<sup>3</sup> για αλκάνια μικρών επιφανειακών τάσεων παρατηρήθηκε εισχώρηση και μάλιστα όχι αμελητέα



*Διάγραμμα 2.1<sup>3</sup> Βάθος διείσδυσης συναρτήσει του χρόνου για αλκάνια σε τυχαία μικροδομή συμπυκνωμένων σφαιρών*

Αντίθετα για αλκάνια υψηλότερων επιφανειακών τάσεων βλέπουμε μικρότερη εισχώρηση στους ίδιους χρόνους όπως για παράδειγμα το δεκατετράνιο ( $C_{14}H_{30}$ ) στην Εικόνα 2.3 για χρονική κλίμακα 1 min μεμονωμένες αλλαγές στα σημεία που αλλάζουν από σκούρο σε άσπρο με τις αλλαγές να είναι ανάλογες του  $\lambda/4$  στο βάθος και ίσο περίπου με 100 nm.



*Εικόνα 2.3<sup>3</sup>: Μέτρηση βάθους εισχώρησης για C14 σε χρονική κλίμακα 1 min*

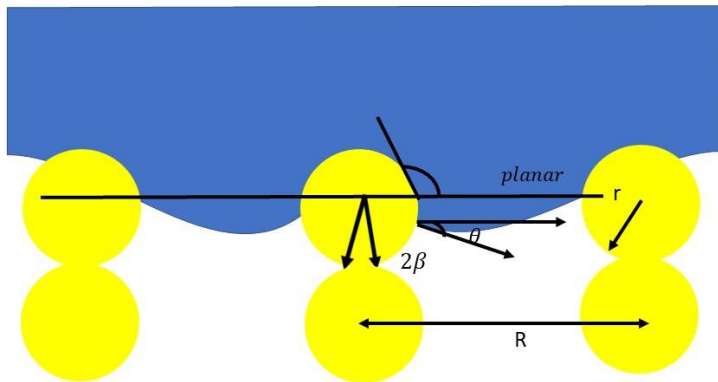
Το ενεργειακό φράγμα<sup>3</sup> όπου έχουμε μετάβαση είναι ίσο με :



$$\Delta E = \gamma_{int}\pi r^2(\cos \beta - \cos \theta_{adv})^2 \quad \text{Εξ. 2.6}$$

όπου  $\gamma_{int}$  η διεπιφανειακή τάση του συστήματος,  $r$  η ακτίνα των νανοσωματιδίων,  $\beta$  το γωνιακό άνοιγμα των σφαιρών και  $\theta_{adv}$  η προϊούσα γωνία της σταγόνας και τη διαφορά  $\cos \beta - \cos \theta_{adv}$  να έχει τετραγωνική εξάρτηση και να εξηγεί την αύξηση στο βάθος διείσδυσης για τα αλκάνια μικρότερων επιφανειακών τάσεων.

Σε παλιότερη μελέτη<sup>4</sup> που διεξήχθη στο εργαστήριο με σκοπό τον υπολογισμό του ενεργειακού φράγματος σε SLIPS επιφάνειες ( ίδια δομή με προσθήκη λιπαντικού) που χωρίζει την κατάσταση Cassie από την κατάσταση Wenzel, βρέθηκε ενεργειακό φράγμα μεγαλύτερων τάξεων του  $k_B T$  το οποίο δεν μπορεί να εξηγήσει τις αργές μεταβάσεις μέσω θερμικών διαταραχών. Η προσέγγιση που έγινε στη μελέτη θεωρώντας επίπεδη διεπιφάνεια ( $P = 0$ ) είναι καίριας σημασίας κι αυτή η εργασία θα προσπαθήσει να εκτιμήσει την εξάρτηση του ενεργειακού φράγματος λαμβάνοντας υπόψιν στην εξίσωση μη επίπεδη επιφάνεια ( $P \neq 0$ ) και ουσιαστικά τη συμβολή του όρου  $-PV$ .



*Εικόνα 2.4: Το θεωρητικό μοντέλο με την προσθήκη της πίεσης*

Με την προσθήκη της πίεσης (Εικόνα 2.4) γίνεται αντιληπτό ότι επηρεάζεται η θέση όπου σχηματίζεται η γωνία  $\theta$  του Young, καθώς η γραμμή συνεπαφής βρίσκεται σε χαμηλότερο σημείο απ' ότι βρισκόταν σε επίπεδη γραμμή διεπαφής και ένα απ' τα ζητήματα που πραγματεύεται η παρούσα εργασία είναι κατά πόσο συμβάλει η προσθήκη της πίεσης στην μείωση του ενεργειακού φράγματος.

## Αναφορές

- (1) D. Tzitzilis, I. Ntakoumis, C. Tsekeridis, P. Papadopoulos 2022 (in preparation)
- (2) Deng, X.; Mammen, L.; Butt, H.-J.; Vollmer, D. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science* **2012**, 335 (6064), 67–70. <https://doi.org/10.1126/science.1207115>
- (3) Papadopoulos, P.; Vollmer, D.; Butt, H.-J. Long-Term Repellency of Liquids by Superoleophobic Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, 117 (4), 046102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.046102>.
- (4) C. Tsekeridis, I. Ntakoumis, D. Tzitzilis, P. Papadopoulos 2022 (in preparation)

### 3. Σχήμα επιφανειών υγρών με πειραματικές και υπολογιστικές τεχνικές

Σε αυτό το κεφάλαιο θα δείξουμε τις βασικές πειραματικές τεχνικές που μπορούν να δώσουν το σχήμα επιφάνειας υγρού ανάμεσα σε προεξοχές συγκεκριμένης γεωμετρίας. Επίσης, θα δείξουμε την υπολογιστική προσέγγιση που ακολουθούμε εδώ για να βρεθεί το σχήμα σε συνθήκες ισορροπίας

#### 3.1 Πειραματικές Τεχνικές

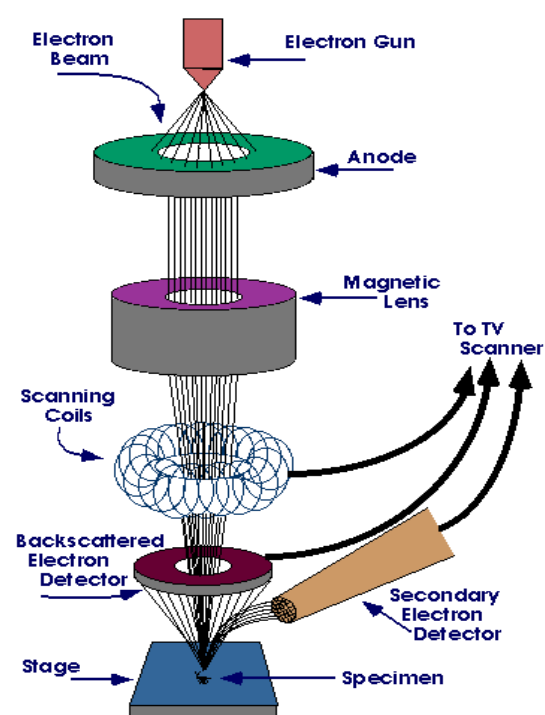
##### 3.1.1 SEM

Μία βασική τεχνική για τη μελέτη επιφανειών είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης ή ως γνωστόν με συντομογραφία SEM<sup>1,2,3</sup> απ' το Scanning Electron Microscopy (Max Knoll, 1935) όπου το δείγμα σαρώνεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων η οποία αλληλεπιδρά με τα άτομα του δείγματος. Με τη μικροσκοπία SEM (Εικόνα 3.1.1) χρησιμοποιούμε στην αρχή μια γεννήτρια ηλεκτρονίων (1-30 keV) στην κορυφή του μικροσκοπίου. Στη συνέχεια υπάρχει μια πλάκα ανόδου όπου ασκεί μια ελκτική δύναμη στα ηλεκτρόνια με σκοπό την δημιουργία δέσμης. Στην κάθοδο τους τα ηλεκτρόνια συναντάνε συγκεντρωτικούς-μαγνητικούς φακούς εξαιτίας της αδυναμίας των ηλεκτρονίων να διαπεράσουν το γυαλί. Με αυτούς τους φακούς καθορίζεται η ανάλυση της εικόνας μέσω του καθορισμού του μεγέθους της δέσμης και του αριθμού των ηλεκτρονίων σ αυτή. Οι σπείρες σάρωσης είναι αυτές που εκτρέπουν τη δέσμη σε  $x, y$  διεύθυνση έτσι ώστε να εστιάσουμε στην επιφάνεια. Το τελευταίο είδος φακών που μπορεί να συναντήσει κάποιος είναι αντικειμενικοί φακοί. Όσο πλησιέστεροι είναι στο δείγμα, τόσο καλύτερα εστιάζουν την ηλεκτρονική δέσμη στην περιοχή ενδιαφέροντος. Απ' την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφάνειας έχουμε 2 ειδών ηλεκτρόνια σκέδασης και ακτίνες X στο συνεχές του φάσματος. Το ένα είδος είναι τα ανακλώμενα ηλεκτρόνια της δέσμης που αλληλεπιδρούν μέσω ελαστικής σκέδασης με το δείγμα (Backscattered electrons), ενώ το δεύτερο είδος είναι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons)  $\sim 50\text{eV}$  και προέρχονται απ' το δείγμα ως αποτέλεσμα ανελαστικής σκέδασης. Τα μεν backscattered electrons προέρχονται από ενδότερες περιοχές του δείγματος ενώ τα δευτερογενή απ' τα επιφανειακά άτομα και είναι αυτά που διαμορφώνουν την τελική εικόνα. Οι ακτίνες X προέρχονται από μεταπήδηση υψηλού ενεργειακά ηλεκτρονίου

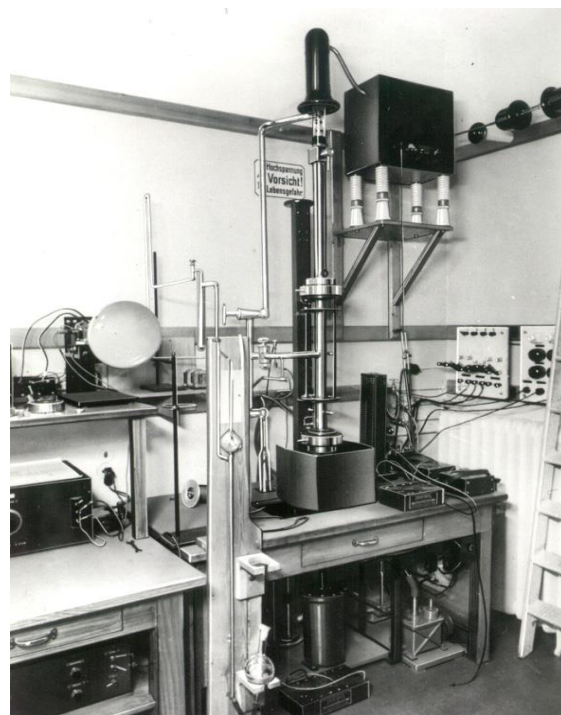
σε μικρότερης ενέργειας στοιβάδα και είναι αυτές που θα μας χαρτογραφήσουν το υλικό

Με το SEM είναι πιο εύκολο να μελετήσουμε ηλεκτρικά αγώγιμα δείγματα που ως επί το πλείστον είναι και θερμικά αγώγιμα και έτσι μειώνεται κι η πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης αλλά και αποτρέπεται η ηλεκτροστατική συσσώρευση. Εάν θέλουμε να μελετήσουμε μη αγώγιμα υλικά, απαιτείται επικάλυψη με στρώμα χρυσού, πλατίνας, βολφραμίου ή γραφίτη. Τέλος, η όλη διαδικασία εκτελείται σε συνθήκες κενού για να προστατευτεί η πηγή ηλεκτρονίων από θορύβους και δονήσεις. Τα πιο σύγχρονα SEM μπορούν να φτάσουν κάτω από 1 nm ανάλυση και η χρήση του απαντάται στη Βιολογία, Γεωλογία, Ιατρική και την Επιστήμη Υλικών.

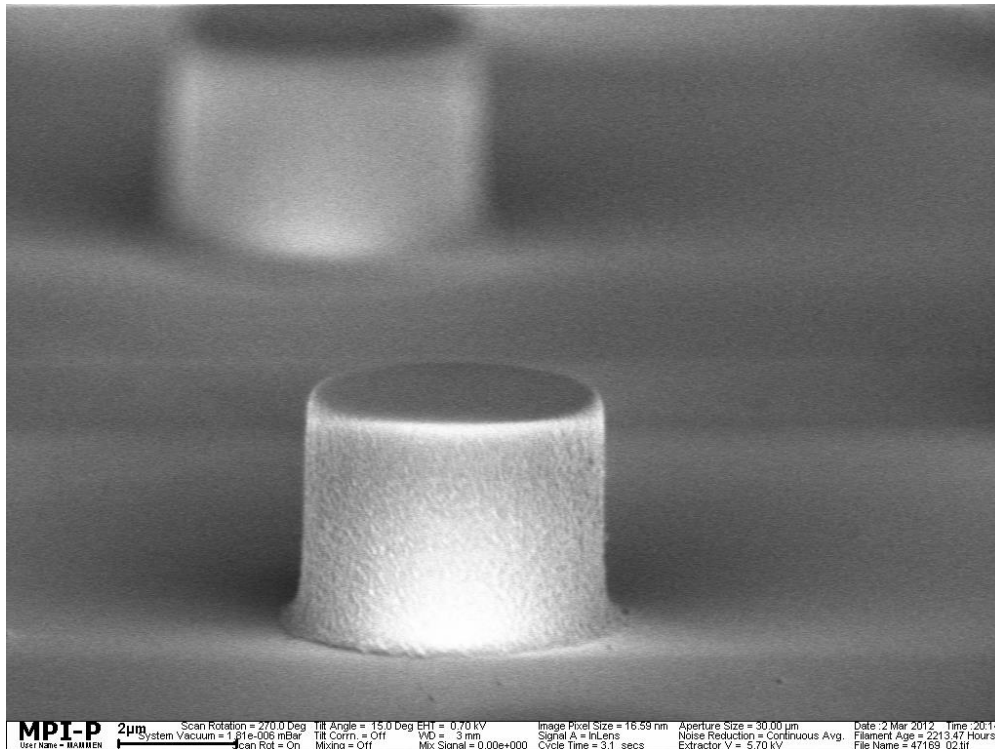
Στην παρούσα εργασία το SEM χρησιμοποιήθηκε για την απεικόνιση της μικροδομημένης επιφάνειας χωρίς σταγόνα υγρού (Εικόνα 3.1.2)



Εικόνα 3.1.1<sup>3</sup> α) Βασικά μέρη ενός SEM



Εικόνα 3.1.1<sup>2</sup> β) Το πρώτο SEM που αναπτύχθηκε του M.Von Ardenne (1937)



**Εικόνα 3.1.2**

### 3.1.2 Συνεστιακή Μικροσκοπία Σάρωσης

Μια σημαντική τεχνική για την τρισδιάστατη απεικόνιση δομών με ορατό φως είναι η συνεστιακή μικροσκοπία. Το 1846, Ο Carl Zeiss ως ένας κατασκευαστής φακών σε συνεργασία με τον Ernst Abbe ο οποίος βοήθησε με τη θεωρητική σχέση της περίθλασης του φωτός, μελέτησαν μια δημοσιευμένη θεωρία του George Biddell Airy<sup>4</sup>. Απέδειξαν ότι η περίθλαση του φωτός από έναν αντικειμενικό φακό, είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας στη διακριτική ικανότητα<sup>5</sup>. Επίσης απεδείχθη ότι η περίθλαση φέρει εξάρτηση απ' το γωνιακό άνοιγμα  $\alpha$  της προσπίπτουσας δέσμης μετά το φακό αλλά και από τον δείκτη διάθλαση  $n$  του μέσου που βρίσκεται ανάμεσα στο δείγμα και τον φακό. Το αριθμητικό άνοιγμα  $NA$  διατυπώθηκε ως εξής

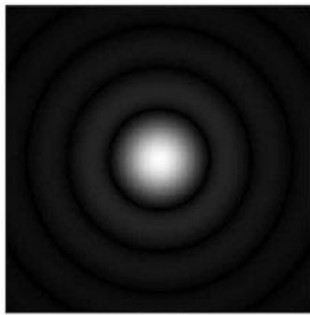
$$NA = n * \sin \alpha \quad \text{Εξ. 3.1.1}$$

Ο Abbe μαζί με τον Hermann von Helmholtz περιέγραψαν την μικρότερη απόσταση στην οποία τα αντικείμενα θα μπορούσαν να αναλυθούν ως:

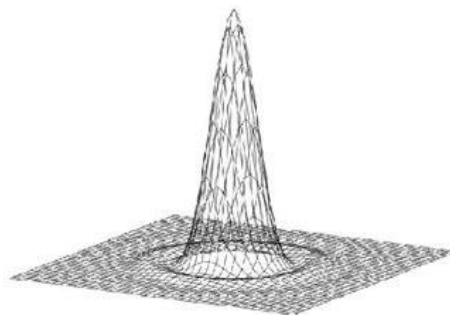
$$\Delta r = \frac{\lambda}{2 * NA} \quad \text{Eξ. 3.1.2}$$

Ο Rayleigh στην προσπάθεια του να απεικονίσει ιδανικά ένα αντικείμενο σε δισδιάστατο χώρο του οποίου κατέληξε ότι η ένταση του σήματος περιγράφεται από τη συνάρτηση διασποράς σημείου ή αλλιώς δίσκος Airy (Εικόνα 3.1.3). Το κριτήριο του Airy ήταν ότι η ελάχιστη απόσταση  $\Delta r$  όπου μπορούν να αναλυθούν δύο σημεία είναι ίσης με την απόσταση απ' το κέντρο του δίσκου Airy μέχρι στο πρώτο του ελάχιστο και δίνεται ως:

$$\Delta r = \frac{0.61 * \lambda}{NA} \quad \text{Eξ. 3.1.3}$$



A

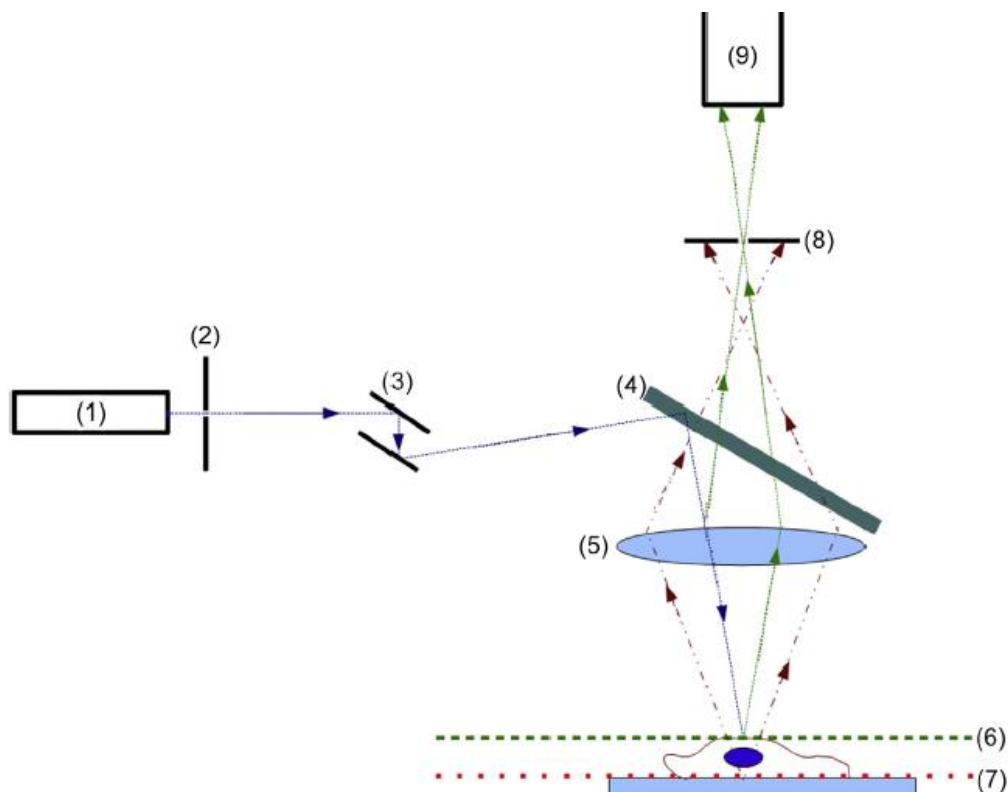


B

*Εικόνα 3.1.3<sup>8</sup> A) Ο δίσκος Airy B) Η ανάλυση που διαμορφώνει το αντικείμενο*

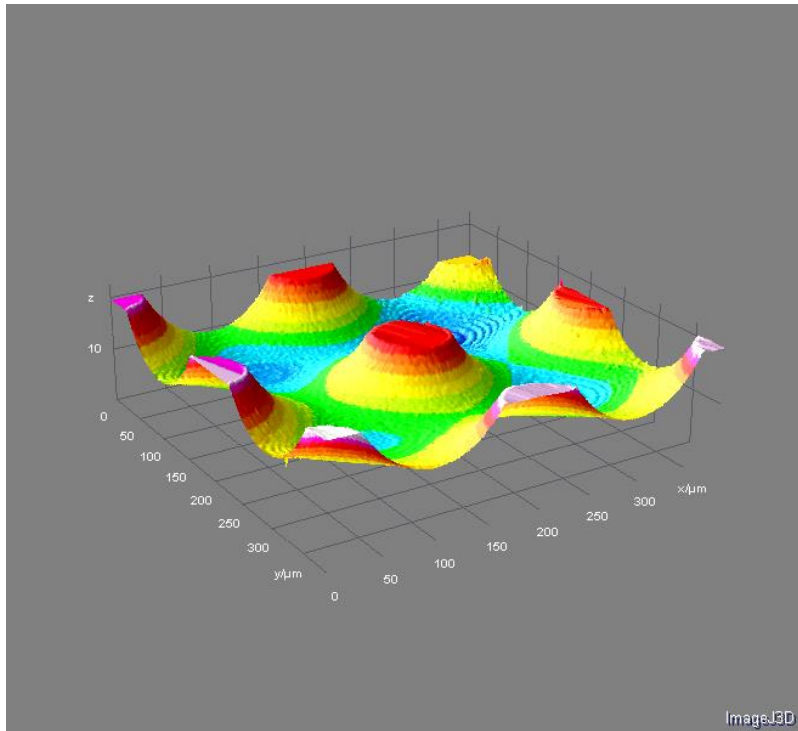
Το 1950 ο Αμερικανός μαθηματικός Marvin Minsky στην προσπάθεια του να μελετήσει τον ιστό του ανθρώπινου εγκεφάλου συνάντησε δυσκολίες με τα συμβατικά μικροσκόπια φωτός. Έτσι σκέφτηκε ότι ο φωτισμός όλου του δείγματος έπρεπε να αλλάξει σε φωτισμό σημείου προς σημείο. Επινόησε έτσι να επικαλύψει το εστιασμένο σημείο με την περιοχή ενδιαφέροντος και τον ανιχνευτή. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση Pinhole όπου αποκόπτει το φως εκτός εστίασης και τους θορύβους και ως αποτέλεσμα πέτυχε εκπληκτική αύξηση του contrast. Από εδώ προκύπτει και η συν-εστίαση. Αυτή η ιδέα του χάρισε και το βραβείο ευρεσιτεχνίας το 1961<sup>6</sup>. Η εικόνα προκύπτει αποκλειστικά απ' το εστιακό επίπεδο και μόνο. Στο

παρακάτω σχεδιάγραμμα βλέπουμε την πορεία που διανύει η δέσμη του Laser μέχρι να πάρουμε την τελική εικόνα<sup>7</sup>.

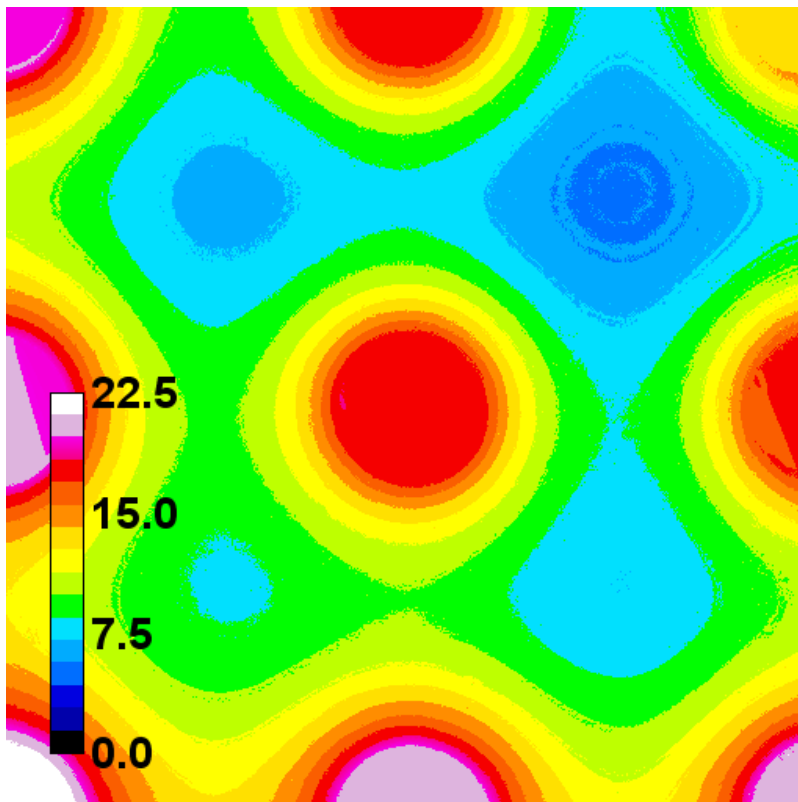


*Εικόνα 3.1.4<sup>7</sup> : 1) laser. 2) Φίλτρο. 3) διχρωικός καθρέφτης. 4) Ανακλαστήρας δέσμης. 5) αντικειμενικός φακός που εστιάζει τη δέσμη στο δείγμα. 6) το φως επανεκπέμπεται σε μεγαλύτερο μήκος κύματος. 7) το φως απ' την περιοχή εκτός εστίασης του δείγματος διαχέεται όταν φτάσει στο pinhole. 8) Το pinhole επιλέγει το φως απ' το εστιασμένα σημεία του δείγματος. 9) Ανιχνευτής*

Στο εργαστήριό μας χρησιμοποιήσαμε την τεχνική σε λειτουργία ανάκλασης για απεικόνιση της επιφάνειας σταγόνων ανάμεσα σε προεξοχές. Παρακάτω ακολουθούν εικόνες της θέσης της επιφάνειας, όπως προέκυψαν από ανάλυση σειρών εικόνων συνεστιακής μικροσκοπίας. Δείχνουν μια σταγόνα σε κατάσταση Cassie όπου το σχήμα δεν είναι σφαιρικό και ότι το βάθος παρουσιάζει περιοδικότητα και είναι στη μέση της κύριας διαγωνίου των στύλων.



*Εικόνα 3.1.5: 3D απεικόνιση της επιφάνειας μιας σταγόνας νερού σε κατάσταση Cassie*



*Εικόνα 3.1.6: 2D απεικόνιση της Εικόνας 3.1.5 εντοπίζοντας εδώ επιπλέον την περιοχή με το βαθύτερο σημείο πάνω και δεξιά στη μέση των στύλων*



## 3.2 Υπολογισμοί γεωμετρίας επιφανειών

### 3.2.1 Ο αλγόριθμος Steepest Descent

Το σχήμα μιας επιφάνειας σταγόνας συγκεκριμένου όγκου, προκύπτει απ' την ελαχιστοποίηση της επιφάνειας αν είναι αμελητέες δυνάμεις όγκου, όπως η βαρύτητα. Αν όμως το σχήμα της στερεάς επιφάνειας είναι πολύπλοκο π.χ. με μεγάλο αριθμό προεξοχών, δεν συμφέρει να γίνει ολική ελαχιστοποίηση. Οι σταγόνες που χρησιμοποιούνται στα πειράματα είναι γενικά πολύ μεγαλύτερες απ' τις αποστάσεις μεταξύ των προεξοχών της στερεάς επιφάνειας. Όπως δείχνουν κι οι εικόνες συνεστιακού μικροσκοπίου το σχήμα της επιφάνειας είναι περιοδικό σε 2 διαστάσεις. Άρα είναι αρκετό να μελετηθεί μια μοναδιαία κυψελίδα του περιοδικού πλέγματος που σχηματίζουν οι προεξοχές. Η ποσότητα που πρέπει να ελαχιστοποιηθεί εξαρτάται απ' το αν το πείραμα γίνεται υπό σταθερό όγκο ή πίεση. Σε κάθε περίπτωση όμως χρειάζεται το σχήμα της επιφάνειας. Οι υπολογισμοί γίνονται με δικό μας κώδικα σε C++.

Ο αλγόριθμος Steepest Descent είναι ένας 1<sup>ης</sup> τάξης επαναληπτικός αλγόριθμος βελτιστοποίησης για την εύρεση τοπικών ελαχίστων μιας παραγωγίσιμης συνάρτησης  $F$  και αποδίδεται στον Cauchy<sup>9</sup> το 1847. Η ιδέα είναι να επαναλάβουμε βήματα στην αντίθετη κατεύθυνση της κλίσης μιας συνάρτησης σε ένα δοσμένο σημείο, επειδή αυτή είναι η κατεύθυνση της πιο «απότομης κατάβασης»(Εικόνα 3.2.1).

Δοθείσης μιας συνάρτησης  $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  όπου είναι παραγωγίσιμη στο  $x_0$ , τότε η κατεύθυνση της πιο «απότομης κατάβασης» είναι το διάνυσμα  $-\nabla f(x_0)$ .

#### Απόδειξη<sup>10</sup>

Θεωρούμε μια συνάρτηση

$$\varphi(\gamma) = f(x_0 + \gamma\hat{u})$$

Όπου  $\hat{u}$  ένα μοναδιαίο διάνυσμα,  $\|\hat{u}\| = 1$ ,  $\gamma$  το βήμα της επανάληψης και  $x_0$  ένα αρχικό σημείο της επιλογής μας. Τότε απ' τον κανόνα της αλυσίδας έχουμε:

$$\begin{aligned}
\varphi'(\gamma) &= \frac{\partial f}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial \gamma} + \dots + \dots \frac{\partial f}{\partial x_n} \frac{\partial x_n}{\partial \gamma} \\
&= \frac{\partial f}{\partial x_1} u_1 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} u_n \\
&= \nabla f(x_0 + \gamma \hat{u}) \cdot \hat{u}
\end{aligned}$$

Για  $\gamma = 0$  έχουμε:

$$\varphi'(\gamma) = \nabla f(x_0) \cdot u = \|\nabla f(x_0)\| \cos \theta$$

Όπου  $\theta$  η γωνία μεταξύ  $\nabla f(x_0)$  και του  $u$ . Ελάχιστο έχουμε όταν  $\theta = \pi$ . Άρα:

$$\hat{u} = -\frac{\nabla f(x_0)}{\|\nabla f(x_0)\|}, \quad \varphi'(0) = -\|\nabla f(x_0)\|$$

Άρα αρκεί να βρούμε την τιμή του  $\gamma > 0$  τέτοια ώστε:

$$\varphi_0(\gamma) = f(x_0 - \gamma \nabla f(x_0))$$

Αφού βρούμε την τιμή  $\gamma_0$ , τότε μπορούμε να ισχυριστούμε για το επόμενο σημείο ότι ισχύει:

$$x_1 = x_0 - \gamma_0 \nabla f(x_0)$$

Ξεκινώντας από ένα αρχικό σημείο  $x_0$  για να κινηθούμε προς κάποιο τοπικό ελάχιστο προς τα ακόλουθα σημεία  $x_1, x_2, x_3 \dots$  ως εξής:

$$x_{n+1} = x_n - \gamma \nabla F(x_n), \quad n \geq 0 \quad \text{Εξ. 3.2.1}$$

Όπου  $\gamma$  είναι ένα αρκετά μικρό βήμα όπου σε κάθε επανάληψη δύναται να είναι διαφορετικό και έχουμε μια μονότονη ακολουθία

$$F(x_0) \geq F(x_1) \geq F(x_2) \geq \dots$$

Για να είμαστε σίγουροι ότι ο αλγόριθμος συγκλίνει<sup>3,4</sup> προς ένα τοπικό ελάχιστο το  $\gamma$  μπορεί να επιλεγεί σε κάθε βήμα να είναι ίσο με:

$$\gamma_n = \frac{|(x_n - x_{n-1})^T [\nabla F(x_n) - \nabla F(x_{n-1})]|}{\|\nabla F(x_n) - \nabla F(x_{n-1})\|^2} \quad \text{Εξ. 3.2.2}$$

### Παράδειγμα

Εφαρμογή της μεθόδου Steepest Descent για τη συνάρτηση

$$f(x, y) = 4x^2 - 4xy + 2y^2$$

με αρχικό σημείο το  $x_0 = (2,3)$

Πρώτα υπολογίζουμε την κλίση της συνάρτησης, η οποία είναι:

$$\nabla f(x, y) = \left( \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y} \right) = (8x - 4y, 4y - 4x)$$

$$\nabla f(2,3) = (4,4)$$

Τότε για να ελαχιστοποιήσουμε τη συνάρτηση, θα θεωρήσουμε τη συνάρτηση  $\varphi(\gamma)$  όπου  $\gamma$  το βήμα της επανάληψης και θα έχουμε:

$$\varphi(\gamma) = f((2,3) - \gamma(4,4)) = f(2 - 4\gamma, 3 - 4\gamma)$$

Υπολογίζοντας την παράγωγο ως προς  $\gamma$  έχουμε

$$\begin{aligned}\varphi'(\gamma) &= -\nabla f(2 - 4\gamma, 3 - 4\gamma) \cdot (4,4) \\ &= -(8(2 - 4\gamma) - 4(3 - 4\gamma), 4(3 - 4\gamma) - 4(2 - 4\gamma)) \cdot (4,4) \\ &= -(16 - 32\gamma - 12 + 16\gamma, 12 - 16\gamma - 8 + 16\gamma) \cdot (4,4) \\ &= -(-16\gamma + 4, 4) \cdot (4,4) = 64\gamma - 32\end{aligned}$$

Για να έχουμε ελάχιστο θα πρέπει:

$$\varphi'(\gamma) = 0 \Rightarrow \gamma = \frac{1}{2}$$

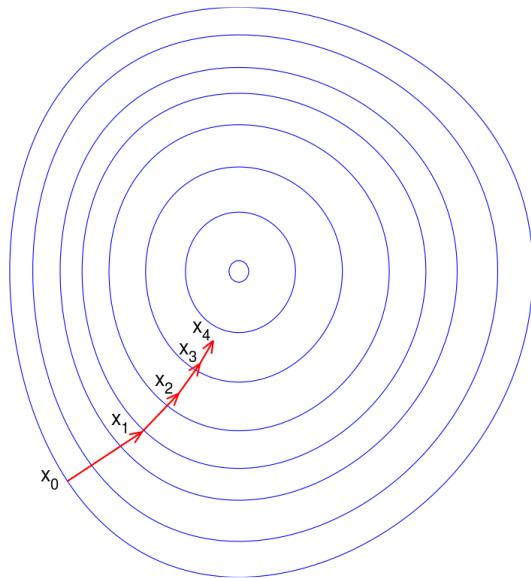
Επίσης θα πρέπει να ισχύει:

$$\varphi''(\gamma) > 0$$

το οποίο ισχύει αφού  $\varphi''(\gamma) = 64$

Άρα

$$x_1 = x_0 - \frac{1}{2}\nabla f(x_0) = (2,3) - \frac{1}{2}(4,4) = (0,1)$$



**Εικόνα 3.2.17<sup>10</sup> :** Απεικόνιση της μεθόδου *steepest descent*<sup>5</sup>

### 3.2.2 Η θερμοδυναμική μιας σταγόνας

Επειδή δεν μελετάμε ολόκληρη τη σταγόνα, αλλά το σχήμα της επιφάνειας σε μια μοναδιαία κυψελίδα του πλέγματος, δεν αρκεί να ελαχιστοποιήσουμε το εμβαδόν. Ο όγκος του υγρού στην κυψελίδα σε σχέση με τον ολικό είναι αμελητέος. Αυτό έχει σαν συνέπεια το μακροσκοπικό σχήμα της σταγόνας, πάνω από τις προεξοχές, να είναι σχεδόν σταθερό κατά τη διάρκεια του πειράματος. Επομένως η πίεση Laplace είναι σχεδόν σταθερή και η ελαχιστοποίηση πρέπει να γίνει υπό σταθερή πίεση. Η σταγόνα δρα σαν *reservoir* που μπορεί να ανταλλάσσει υγρό με το χώρο μεταξύ των προεξοχών. Άρα το σύστημα του τμήματος της σταγόνας μεταξύ των προεξοχών είναι ανοιχτό και η ποσότητα που θα χρειαστεί να ελαχιστοποιήσουμε είναι η ελεύθερη ενέργεια που προέρχεται απ' το μεγαλο-κανονικό στατιστικό σύνολο και είναι η εξής

$$\Omega = \sum \gamma A - PV \quad \text{Εξ. 3.2.3}$$

Η επιφάνεια μοντελοποιείται ως πλέγμα αποτελούμενο από τρίγωνα με σταθερές συντεταγμένες  $x, y$ . Η ελαχιστοποίηση θα γίνει ως προς τη μεταβλητή  $z$  και τα σημεία θα παραχθούν απ' τον ελεύθερο κώδικα -γεννήτρια σημείων triangle.<sup>12,13</sup>

Σημειώνουμε εδώ, ότι σε παλαιότερη μελέτη<sup>18</sup> η προσέγγιση ήταν πιο γεωμετρική, ορίζοντας σταθερή καμπυλότητα σε όλη την επιφάνεια. Η δική μας προσέγγιση είναι υπολογιστικά οικονομικότερη και δίνει τη δυνατότητα να συμπεριληφθούν κι άλλες δυνάμεις όπως π.χ. η βαρύτητα.

Η παράγωγος της ενέργειας ως προς τα σημεία  $z_1, z_2$  και  $z_3$  απεικονίζεται στο παρακάτω τμήμα κώδικα.

```

//determinants

double detXY,detYZ,detZX;

detXY=x1*(y2-y3)-x2*(y1-y3)+x3*(y1-y2);

detYZ=y1*(z2-z3)-y2*(z1-z3)+y3*(z1-z2);

detZX=z1*(x2-x3)-z2*(x1-x3)+z3*(x1-x2);

//triangle area

double area =
0.5*sqrt((detXY*detXY)+(detYZ*detYZ)+(detZX*detZX));

//volume under triangle

double volume = (z1+z2+z3)*(x1*y2-x2*y1+x2*y3-
x3*y2+x3*y1-x1*y3)/6.;

double gradA1 = (detYZ*(y3-y2) + detZX*(x2-
x3))/(4.*area);

double gradA2 = (detYZ*(y1-y3) + detZX*(x3-
x1))/(4.*area);

double gradA3 = (detYZ*(y2-y1) + detZX*(x1-
x2))/(4.*area);

double gradV1 = detXY/6.;

double gradV2 = detXY/6.;

double gradV3 = detXY/6.;

gradZ[index1] += uG*gradA1*uA - uP*gradV1*uV;

gradZ[index2] += uG*gradA2*uA - uP*gradV2*uV;

gradZ[index3] += uG*gradA3*uA - uP*gradV3*uV;

```

### 3.2.3 Το πρόγραμμα Triangle

Για την ανάπτυξη του αλγορίθμου χρησιμοποιήσαμε τον ελεύθερο κώδικα Triangle ώστε να απεικονίσουμε την επιφάνεια του υγρού. Το Triangle δέχεται σας είσοδο τις συντεταγμένες κόμβων και τμημάτων ορίων (boundaries) και δημιουργεί σημεία στο χώρο (Εικόνα 3.2.3 (α) ) και μετά με εσωτερικό αλγόριθμο κάνει τριγωνισμούς (Delaunay Triangulation Εικόνα 3.3.1 (β)) μεταξύ των σημείων αυτών.

#### Παράδειγμα

```
8 2 1 0
```

Αρχικά σημεία/x,y/z/αριθμός πρωτεύον (0) ή δευτερεύον πλέγμα/τος (1)

```
1 1.0 1.0 0.0
2 -1.0 1.0 0.0
3 -1.0 -1.0 0.0
4 1.0 -1.0 0.0
5 0.1 0.1 1.0
6 -0.1 0.1 1.0
7 -0.1 -0.1 1.0
8 0.1 -0.1 1.0
```

```
8 0
```

Αριθμός ευθύγραμμων τμημάτων / αριθμός πρωτεύον (0) ή δευτερεύον πλέγματος (1)

```
1 4 1
2 1 2
3 2 3
4 3 4
5 8 5
6 5 6
7 6 7
8 7 8
```

```
1
```

Αριθμός «οπών» (δεν περιέχονται σημεία μέσα στις οπές)

```
1 0.0 0. (συντεταγμένες οπής)
```

Αφού επεξεργαστεί ο κώδικας triangle το παραπάνω αρχείο θα μας δημιουργήσει το πλέγμα με δευτερεύουσα σημεία και τους τριγωνισμούς **16 2 1 1**

Σύνολο σημείων/x,y/z/(0) ανήκει σε ενδιάμεσο ευθύγραμμο τμήμα ή (1) σε αρχικό τμήμα

```
1 1 1 0 1
```

```
2 -1 1 0 1
```

```
3 -1 -1 0 1
```

```
4 1 -1 0 1
```

```
5 0.1 0.1 1 1
```

```
6 -0.1 0.1 1 1
```

```
7 -0.1 -0.1 1 1
```



8	0.1	-0.1	1	1
9	-1	0	0	1
10	0	1	0	1
11	0	-1	0	1
12	1	0	0	1
13	-0.544	0	0.506	0
14	0	0.544	0.506	0
15	0	-0.544	0.506	0
16	0.544	0	0.506	0

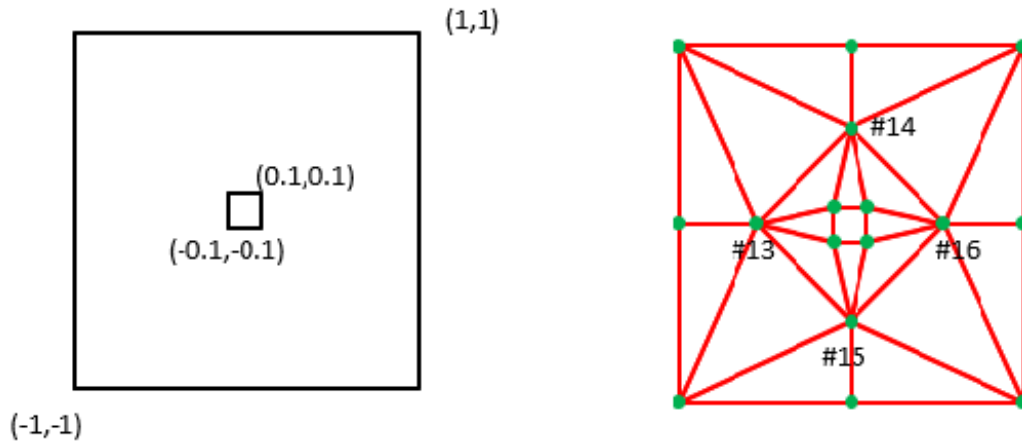
Επίσης, παράγεται κι ένα αρχείο με τη λίστα των τριγώνων που δημιουργήθηκαν

20 3 0

Αριθμός τριγώνων / Σύνολο σημείων

1	7	6	13
2	16	4	12
3	6	5	14
4	15	3	11
5	2	9	13
6	1	10	14
7	14	16	1
8	8	7	15
9	13	14	2
10	5	8	16
11	16	15	4
12	6	14	13
13	3	13	9
14	15	13	3
15	5	16	14
16	14	10	2
17	13	15	7
18	4	15	11

19	15	16	8
20	16	12	1



Εικόνα 3.2.3 α) Αρχικά σημεία απ' τη γεννήτρια σημείων και τριγωνισμού Triangle β) Τρίγωνα και σημεία που δημιουργήθηκαν μετά την επεξεργασία των αρχικών σημείων

### 3.2.4 Επιφάνεια και όγκος τριγώνου

Εφόσον χρησιμοποιούμε τρίγωνα θα χρειαστούμε και τις συναρτήσεις που υπολογίζουν το εμβαδό<sup>15</sup> και τον όγκο<sup>16</sup> των τριγώνων .

Για 3 γενικά σημεία (A,B,C) στο χώρο, το εμβαδόν που ορίζει ένα τρίγωνο είναι ίσο με:

$$T = \frac{1}{2} \sqrt{\begin{vmatrix} x_A & x_B & x_C \\ y_A & y_B & y_C \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} y_A & y_B & y_C \\ z_A & z_B & z_C \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} z_A & z_B & z_C \\ x_A & x_B & x_C \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}^2} \quad \text{Εξ. 3.2.4}$$

Όσον αφορά τον όγκο κάτω απ' ένα τρίγωνο έχουμε ότι:

$$V = (z_A + z_B + z_C) \cdot \frac{(x_A y_B - x_B y_A + x_B y_C - x_C y_B + x_C y_A - x_A y_C)}{6} \quad \text{Εξ. 3.2.5}$$

Παρακάτω παρουσιάζεται τμήμα του κώδικα που αναπτύχθηκε όπου ουσιαστικά γίνεται σάρωση στα τρίγωνα και υπολογίζεται η παράγωγος των σημείων ως προς κάθε z των τριγώνων για το εμβαδόν και τον όγκο. Τα σημεία nPoints είναι το

σύνολο των σημείων που προκύπτουν μετά τον τριγωνισμό των αρχικών σημείων του πλέγματος. Το ίδιο συμβαίνει και με τον αριθμό των τριγώνων. Και τα δύο αυτά δεδομένα αποθηκεύονται σε δυναμικούς πίνακες με το όνομα `out.numberofpoints` και `out.numberoftriangles`. Η επιφανειακή τάση θα είναι ίση με  $1 \text{ N/m}$  κατά τη διάρκεια των υπολογισμών.

```

bool Interface::gradientZ(const std::vector<double> &z, std::vector<double>
&gradZ) {

    int nPoints = out.numberofpoints;

    assert(z.size() == nPoints);

    assert(gradZ.size() == nPoints);

    for(int i=0;i<nPoints;i++)

    {

        gradZ[i] = 0.;

    }

    int nTriangles = out.numberoftriangles;

    //loop over triangles

    for(int i=0; i<nTriangles; i++)

    {

        int index1,index2,index3;

        double x1,y1,z1,x2,y2,z2,x3,y3,z3;

        index1 = out.trianglelist[i * out.numberofcorners + 0];

        x1 = out.pointlist[2*index1];

        y1 = out.pointlist[2*index1+1];

        z1 = z[index1];

        index2 = out.trianglelist[i * out.numberofcorners + 1];

        x2 = out.pointlist[2*index2];

        y2 = out.pointlist[2*index2+1];

        z2 = z[index2];

        index3 = out.trianglelist[i * out.numberofcorners + 2];

        x3 = out.pointlist[2*index3];

        y3 = out.pointlist[2*index3+1];

        z3 = z[index3];

```

```

//determinants

double detXY,detYZ,detZX;

detXY=x1*(y2-y3)-x2*(y1-y3)+x3*(y1-y2);

detYZ=y1*(z2-z3)-y2*(z1-z3)+y3*(z1-z2);

detZX=z1*(x2-x3)-z2*(x1-x3)+z3*(x1-x2);

//triangle area

double area =
0.5*sqrt((detXY*detXY)+(detYZ*detYZ)+(detZX*detZX));

//volume under triangle

double volume = (z1+z2+z3)*(x1*y2-x2*y1+x2*y3-x3*y2+x3*y1-
x1*y3)/6.;

double gradA1 = (detYZ*(y3-y2) + detZX*(x2-x3))/(4.*area);
double gradA2 = (detYZ*(y1-y3) + detZX*(x3-x1))/(4.*area);
double gradA3 = (detYZ*(y2-y1) + detZX*(x1-x2))/(4.*area);

double gradV1 = detXY/6.;
double gradV2 = detXY/6.;
double gradV3 = detXY/6.;

gradZ[index1] += gradA1 - uP*gradV1;
gradZ[index2] += gradA2 - uP*gradV2;
gradZ[index3] += gradA3 - uP*gradV3;

```

### 3.3 Περιοδικές οριακές συνθήκες

Στους αριθμητικούς υπολογισμούς και στα μαθηματικά μοντέλα, χρησιμοποιούμε συχνά τις περιοδικές οριακές συνθήκες. για προσομοιώσουμε μια μοναδιαία κυψελίδα. Όταν ένα σημείο φτάνει να περάσει τα όρια της μοναδιαίας κυψελίδας τότε εμφανίζεται να είναι το σημείο της αντίθετης πλευράς της μοναδιαίας κυψελίδας.

```
//create lists for periodic boundary conditions

    pbcCorners.push_back(0);

    pbcCorners.push_back(nSegments);

    pbcCorners.push_back(2*nSegments);

    pbcCorners.push_back(3*nSegments);

//side "a"

pbcEdges.push_back(-1); //corner

for(int i=1; i<nSegments; i++){

    pbcEdges.push_back(3*nSegments-i);

}

//side "b"

pbcEdges.push_back(-1); //corner

for(int i=1; i<nSegments; i++){

    pbcEdges.push_back(4*nSegments-i);

}
```

```

void Interface::setBoundaryConditions(std::vector<double> &a){

    int nPoints = out.numberofpoints;

    assert(a.size() == nPoints);

    for(int i=0; i<nPoints; i++){

        if(out.pointmarkerlist[i] > 1){ //fixed boundary point of a hole

            a[i] = 0.;

        }

    }

    if(pbcCorners.size() != 0){ //periodic boundary conditions

        double sum = a[pbcCorners[0]] + a[pbcCorners[1]] + a[pbcCorners[2]]
+ a[pbcCorners[3]]; //always 4 corners

        a[pbcCorners[0]] = a[pbcCorners[1]] = a[pbcCorners[2]] =
a[pbcCorners[3]] = sum;

        int n=pbcEdges.size();

        //elements with value -1 are ignored, they are the corners

        for(int i=0; i<n; i++){

            int i2 = pbcEdges[i];

            if(i2 >= i){ //do this only once

                double sum = a[i] + a[i2];

                a[i] = a[i2] = sum;

            }

        }

    }

}

```

```
else { //fixed boundary

    for(int i=0; i<nPoints; i++){

        if(out.pointmarkerlist[i] == -1){ //fixed boundary point
of the frame

            a[i] = 0.;

        }

    }

}
```

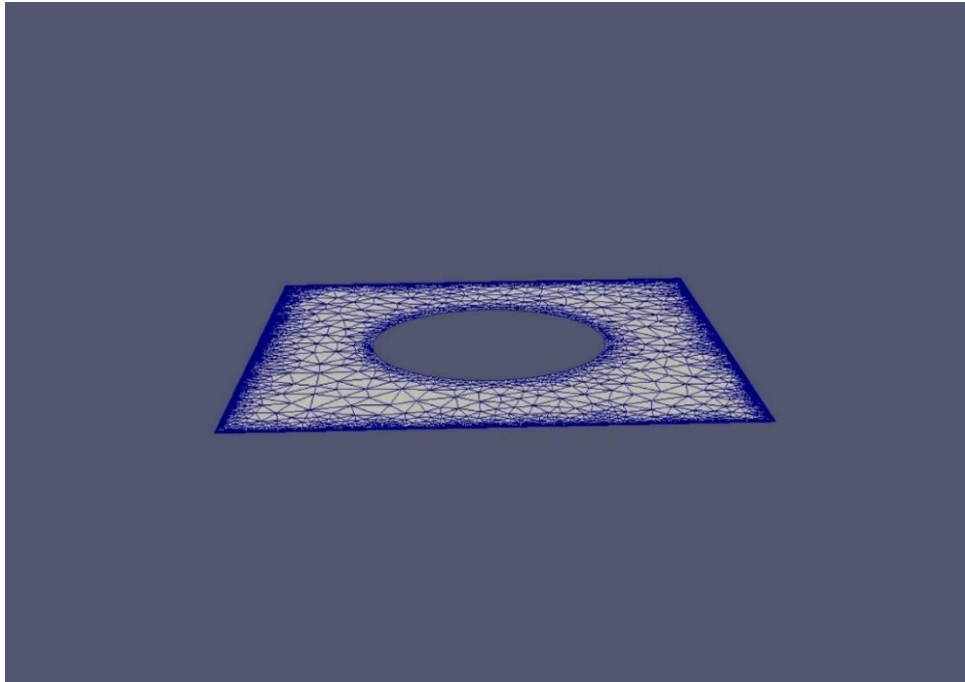


### 3.4 Διαδικασία εκτέλεσης και εξαγωγή εικόνας

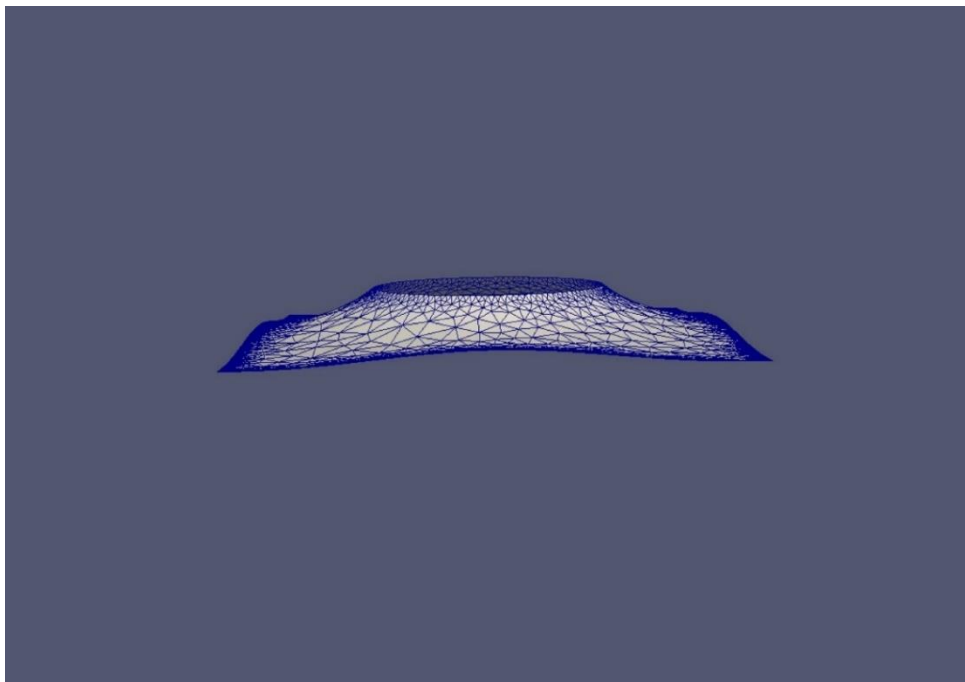
Τα βήματα λοιπόν έχουν ως εξής:

- 1) Κατασκευή πλέγματος Bravais, με βάση το πλέγμα μικροστύλων.
- 2) Επιλέγουμε τις συντεταγμένες για τις «οπές» τα οποία για εμάς θα αντιπροσωπεύουν το σχήμα των στύλων (κύλινδροι, τετράγωνα, τρίγωνα, πολύγωνα). Τα όρια των οπών αντιπροσωπεύουν την καρφιτσωμένη γραμμή συνεπαφής.
- 3) Τριγωνισμοί. Δημιουργούνται σημεία εντός του πλέγματος τα οποία και τριγωνίζονται.
- 4) Ο κώδικας δέχεται ως είσοδο την τιμή της πίεσης.
- 5) Εκτελείται ο αλγόριθμος όπου θα ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια
- 6) Δημιουργία αρχείου των σημείων  $z$  που προκύπτουν σε κάθε βήμα επανάληψης του αλγορίθμου Steepest Descent.
- 7) Εκτύπωση αποτελεσμάτων με υπολογισμό ενέργειας, γωνίας που σχηματίζει η επιφάνεια με τον ορίζοντα κατά μήκος της γραμμής συνεπαφής και του βάθους.

Οι παρακάτω εικόνες αντιστοιχούν σε ελαχιστοποιημένες επιφάνειες για  $P = 0$  όπου βλέπουμε επίπεδη την ελαχιστοποιημένη επιφάνεια (Εικόνα 3.4.1)  $\theta_\gamma = 0$ , ενώ βλέπουμε την άλλη ελαχιστοποιημένη επιφάνεια (Εικόνα 3.4.2) όπου η πίεση είναι  $P > 0$  και η επιφάνεια παρουσιάζει γωνία ( $\theta_\gamma > 0$ ) και βάθος σε σχέση με το επίπεδο.



*Εικόνα 3.4.1: Η ελαχιστοποιημένη επιφάνεια αποτελούμενη από τρίγωνα για  $P=0$*



*Εικόνα 3.4.2: Η ελαχιστοποιημένη επιφάνεια για  $P>0$*

Όσον αφορά την παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ως προς τη μεταβλητή  $z_i$  έχουμε ότι:

$$\frac{dG}{dz_i} = \gamma \partial_i A - P \partial_i V \quad \text{Εξ. 3.4}$$

Όπου  $\partial_i = \frac{\partial}{\partial z_i}$

## Αναφορές

- (1) <https://www.scimed.co.uk/education/sem-scanning-electron-microscopy/>
- (2) [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope)
- (3) <https://www.enfo.hu/en/node/3236>
- (4) Abbe1873\_Article\_BeiträgeZurTheorieDesMikroskop.pdf
- (5) Rayleigh1879.Pdf.
- (6) Minsky, M. Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope: Memoir on Inventing the Confocal Scanning Microscope. *Scanning* **1988**, *10* (4), 128–138. <https://doi.org/10.1002/sca.4950100403>.
- (7) Canette, A.; Briandet, R. MICROSCOPY | Confocal Laser Scanning Microscopy. In *Encyclopedia of Food Microbiology*; Elsevier, 2014; pp 676–683. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384730-0.00214-7>
- (8) Schmolze, D. B.; Standley, C.; Fogarty, K. E.; Fischer, A. H. Advances in Microscopy Techniques. *Archives of Pathology & Laboratory Medicine* **2011**, *135* (2), 255–263. <https://doi.org/10.5858/135.2.255>
- (9) Cauchy, M. A. Méthode Générale Pour La Résolution Des Systèmes d'équations Simultanées. 3.
- (10) lecture10.pdf
- (11) [https://en.wikipedia.org/wiki/Gradient\\_descent](https://en.wikipedia.org/wiki/Gradient_descent)
- (12) Shewchuk, J. R. Triangle: Engineering a 2D Quality Mesh Generator and Delaunay Triangulator. In *Applied Computational Geometry Towards Geometric Engineering*; Lin, M. C., Manocha, D., Eds.; Goos, G., Hartmanis, J., van Leeuwen, J., Series Eds.; Lecture Notes in Computer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1996; Vol. 1148, pp 203–222. <https://doi.org/10.1007/BFb0014497>
- (13) Shewchuk, J. R. Delaunay Refinement Algorithms for Triangular Mesh Generation. *Computational Geometry* **2002**, *22* (1–3), 21–74. [https://doi.org/10.1016/S0925-7721\(01\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0925-7721(01)00047-5)

- (14) Shewchuk, J. R. Delaunay Refinement Algorithms for Triangular Mesh Generation. *Computational Geometry* **2002**, 22 (1–3), 21–74. [https://doi.org/10.1016/S0925-7721\(01\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0925-7721(01)00047-5)
- (15) <https://en.wikipedia.org/wiki/Triangle>
- (16) <https://www.mathpages.com/home/kmath393.htm>
- (17) Ahrens, J.; Geveci, B.; Law, C. ParaView: An End-User Tool for Large-Data Visualization. In *Visualization Handbook*; Elsevier, 2005; pp 717–731. <https://doi.org/10.1016/B978-012387582-2/50038-1>
- (18) Lobaton, E. J.; Salamon, T. R. Computation of Constant Mean Curvature Surfaces: Application to the Gas–Liquid Interface of a Pressurized Fluid on a Superhydrophobic Surface. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 314 (1), 184–198. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.059>.

#### 4.Ανάλυση-Αποτελέσματα

Ένα απ' τα κίνητρα της εργασίας ήταν η μελέτη της αντίστροφης μετάβασης Wenzel σε Cassie σε σειρές μικροστύλων με κυλινδρικές, τετραγωνικές και τριγωνικές προεξοχές. Συγκεκριμένα, θέλουμε ακριβέστερες παραμέτρους για τη γωνία συνεπαφής στις ακμές καθώς και για την θέση του χαμηλότερου σημείου της ελεύθερης επιφάνειας του υγρού, για το οποίο δεν υπάρχει αναλυτική σχέση. Τέλος, όσον αφορά τους μικροστύλους τίθεται το ερώτημα εάν η μετάβαση Cassie σε Wenzel είναι όχι μόνο αναγκαία αλλά και ικανή για να συμβεί η αντίστροφη.

Η μελέτη επίσης διερευνά σε σύστημα συμπυκνωμένων νανοσωματιδίων την ολική ενέργεια και την ύπαρξη ενεργειακού φράγματος μεταξύ της κατάστασης Cassie και Wenzel. Τέλος, διερευνάται η εξάρτηση του ενεργειακού φράγματος από παραμέτρους όπως η πίεση, η απόσταση  $R$  μεταξύ των κέντρων των σφαιρών, από τη θέση  $z_0$  που αφήνουμε το σύστημα να ισορροπήσει καθώς κι απ' το γωνιακό άνοιγμα των σφαιρών  $\beta$ .

#### 4.1 Γωνία συνεπαφής

Για τον υπολογισμό της γωνίας συνεπαφής γύρω απ' τους στύλους με την προσεγγιστική εξίσωση<sup>1</sup>

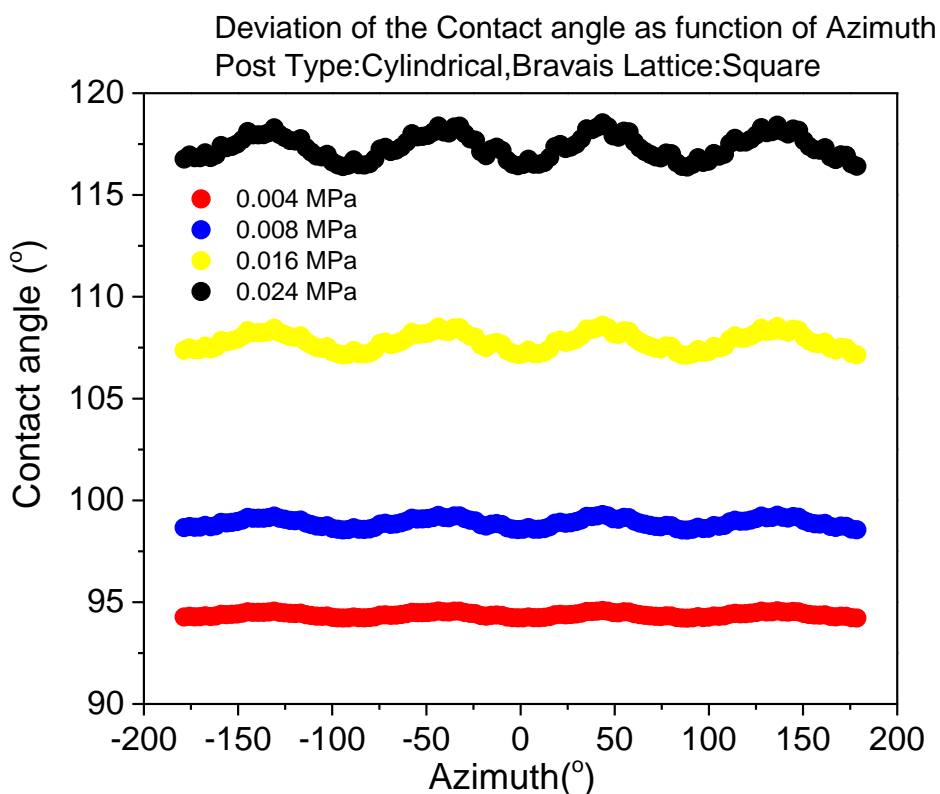
$$F_c = 2\pi R\gamma \sin(\theta_\alpha - \alpha) \quad \text{Εξ. 4.1.1}$$

υποθέτουμε ότι γραμμή συνεπαφής έχει περιστροφική συμμετρία γύρω από τους κυλινδρικούς στύλους (Εικόνα 3.4.2) και θέτουμε  $\alpha = \pi/2$  για να είμαστε στην περίπτωση του κυλίνδρου.

$$F_c = 2\pi R\gamma \cos|\theta_\alpha| \quad \text{Εξ. 4.1.2}$$

Αυτό θα πρέπει να αντικατοπτρίζεται και κάτω απ' τις αλλαγές πίεσης καθώς η πίεση εξαρτάται εξ ορισμού απ' την δύναμη.

$$P_c = \frac{2\pi R\gamma \cos|\theta_\alpha|}{\alpha^2 - \pi R^2} \quad \text{Εξ. 4.1.3}$$



Διάγραμμα 4.1.1 : Γωνία συνεπαφής συναρτήσει της αζιμουθιακής γωνίας γύρω από κυλινδρικό στύλο

Απ' το Διάγραμμα 4.1.1 βλέπουμε ότι η γωνία συνεπαφής παρουσιάζει αμελητέες μεταβολές σε αύξηση της πίεσης επιβεβαιώνοντας τον ισχυρισμό μας σχετικά με την συμμετρία της γραμμής συνεπαφής γύρω απ' τους κυλινδρικούς στύλους.

## 4.2 Ακριβή τιμή βάθους διείσδυσης σε δομές μικροστύλων

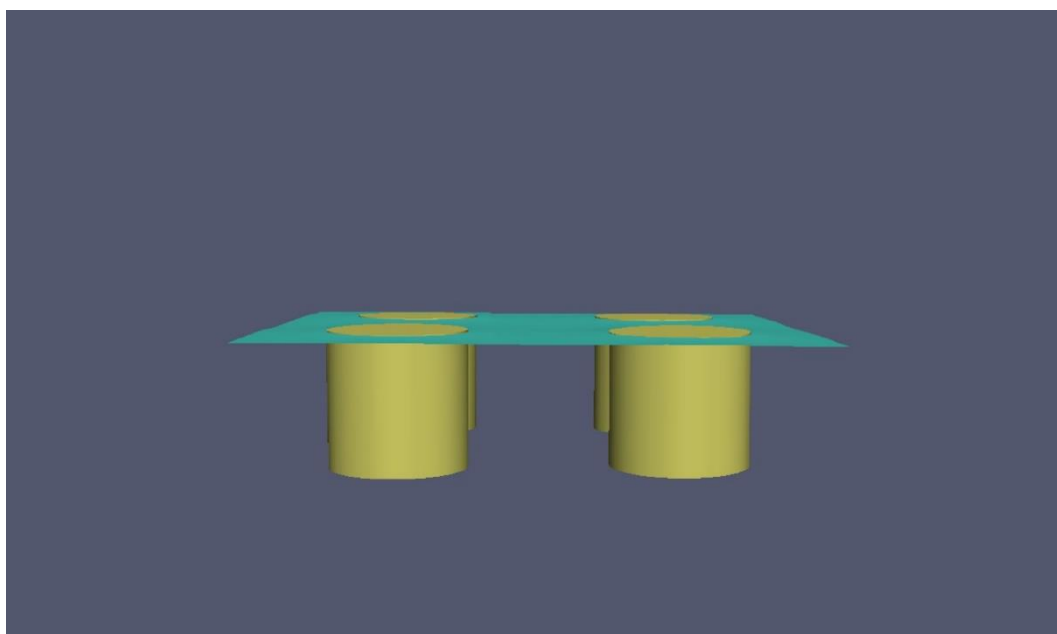
Για τη μελέτη της γωνίας συνεπαφής και του βάθους συναρτήσεως της πίεσης χρησιμοποιήθηκαν δομές μικροστύλων του εργαστηρίου. Οι αριθμητικοί υπολογισμοί είχαν ως σκοπό να εξετάσουν την ισχύ της Εξίσωσης 1.50 και να βρουν το μέγιστο βάθος για το οποίο δεν υπάρχει ούτε προσεγγιστική σχέση. Οι υπολογισμοί γίνονται για σταγόνες ίδιων διαστάσεων με αυτές των πειραμάτων. Η καμπυλότητα εξαρτάται μόνο απ' το σφαιρικό τμήμα της σταγόνας γι' αυτό οι υπολογισμοί ισχύουν ανεξάρτητα απ' την τιμή της επιφανειακής τάσης. Για απλότητα θέσαμε  $\gamma=1 \text{ N/m}$ . Οι πιέσεις που αναφέρονται παρακάτω μπορούν να μετατραπούν σε «πραγματικές» πολλαπλασιάζονται επί την τιμή του  $\gamma$  στο SI. Ειδικά για την πίεση Laplace της σταγόνας πάρθηκε ως δεδομένο η ακτίνα της σταγόνας που χρησιμοποιήθηκε σε παλιότερο πείραμα και είναι ίση με  $R = 0.5 \text{ mm}$ . Έτσι η πίεση Laplace είναι:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Εξ. 4.2.1}$$

Θέτοντας την επιφανειακή τάση  $\gamma = 1 \text{ N/m}$  και την ακτίνα  $R = 0.5 \text{ mm}$ , προκύπτει η πίεση αυτή να εκφράζεται σε  $\text{MPa}$  και να είναι :

$$\Delta P = 0.004 \text{ MPa}$$

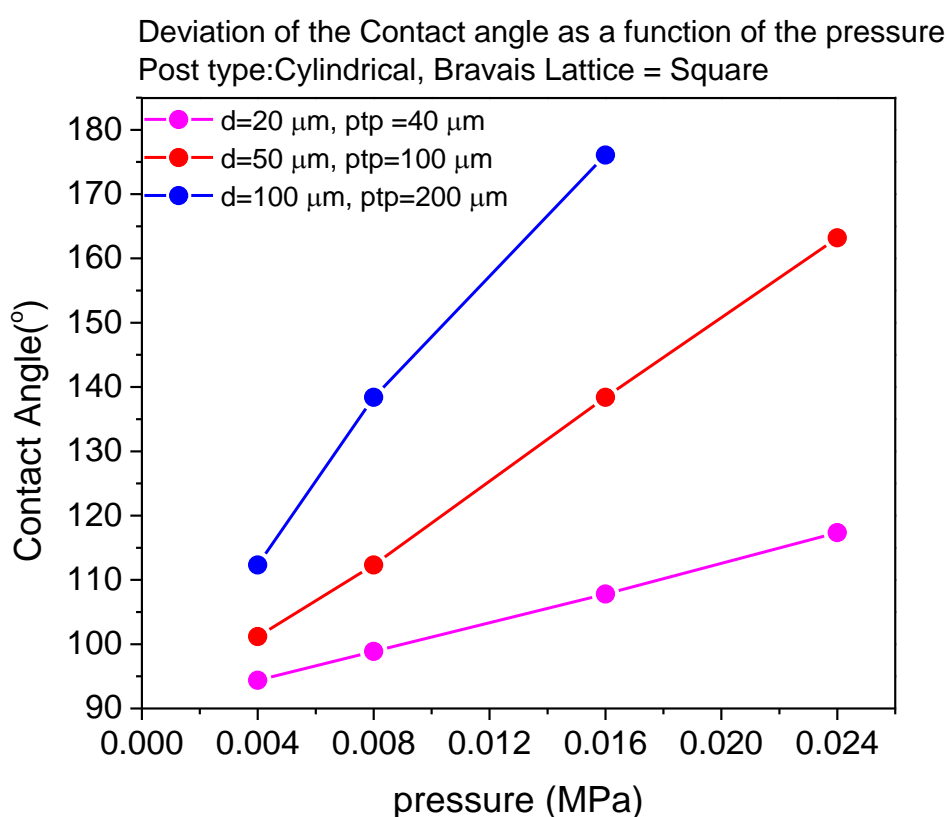
**Εικόνα 4.2.1:** Η δομή ( $d=20 \mu\text{m}$ ,  $p_{tp}=40\mu\text{m}$ ) σε  $P=0.004 \text{ MPa}$





Η πίεση αυτή μεταβάλλεται κατά της εξάτμιση της σταγόνας και εξετάζεται η μεταβολή της γωνίας συνεπαφής με την πίεση, η μεταβολή του μέγιστου βάθους με την πίεση και το μέγιστο βάθος με την πίεση για 2 ακραίες δομές κυλινδρικών μικροστύλων του εργαστηρίου, η μία με  $d = 20 \mu m$ ,  $post\ to\ post = 40 \mu m$ , και η άλλη με  $d = 100 \mu m$ ,  $post\ to\ post = 200 \mu m$ .

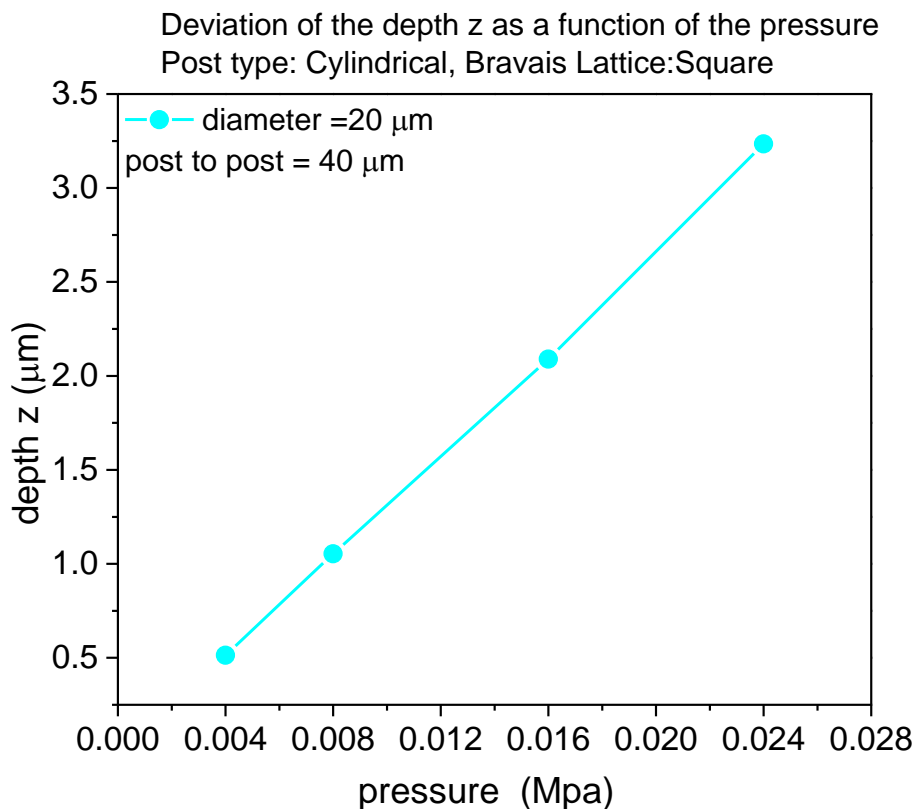
Υπολογίζουμε πρώτα τη μεταβολή της γωνίας συνεπαφής σε σχέση με την κατακόρυφη πλευρική επιφάνεια των στύλων όπου παρατηρείται μεγαλύτερη αλλαγή στη γωνία συνεπαφής για τις ίδιες πιέσεις για δομές μεγαλύτερης κλίμακας απόστασης στύλου με στύλου (ptp) (Διάγραμμα 4.2.1).



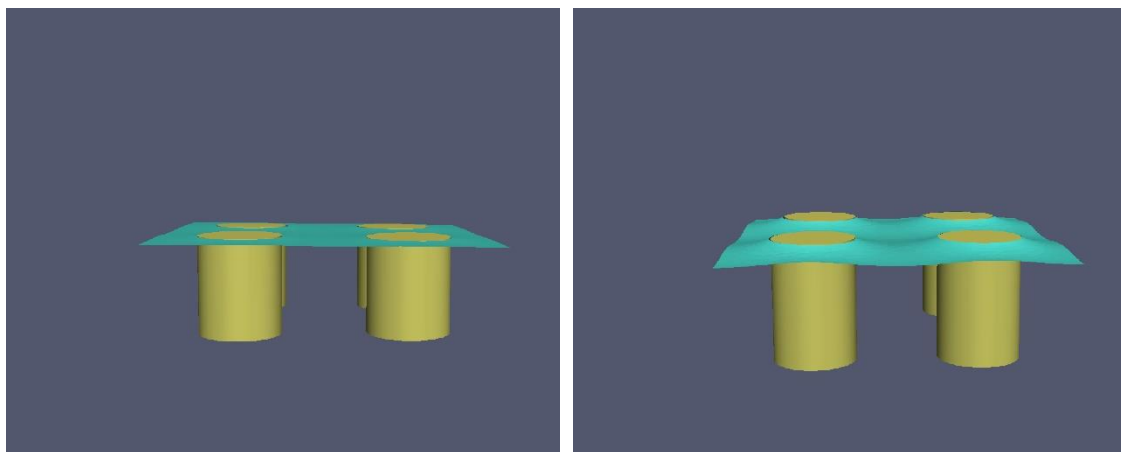
*Διάγραμμα 4.2.1: Μεταβολή της γωνίας συνεπαφής συναρτήσει της πίεσης. Η δομή είναι κυλινδρικά pillar, με  $d$  συμβολίζεται η διάμετρος και  $ptp$  είναι η απόσταση στύλου με στύλου.*

Επειδή παρατηρούμε ήδη απ' τις πρώτες πιέσεις διαφορά στην γωνία συνεπαφής θέλουμε να δούμε για κάθε δομή πόσο έχει εισχωρήσει η ελεύθερη επιφάνεια κάτω απ' την αλλαγή της πίεσης.

Για τη δομή στύλου με στύλου απόστασης 40 μm παρατηρούμε διείσδυση  $z=0.5 \mu m$  (Διάγραμμα 4.2.2, Εικόνα 4.2.3)



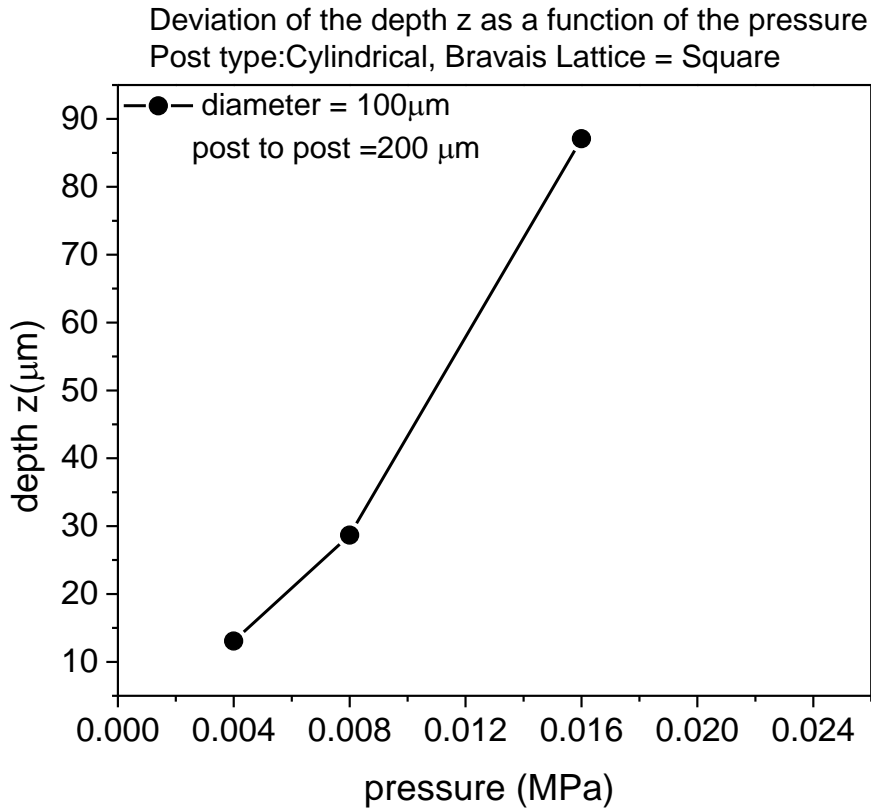
*Διάγραμμα 4.2.2: Μεταβολή του απόλυτου βάθους διείσδυσης  $z$  με την πίεση  $P$*



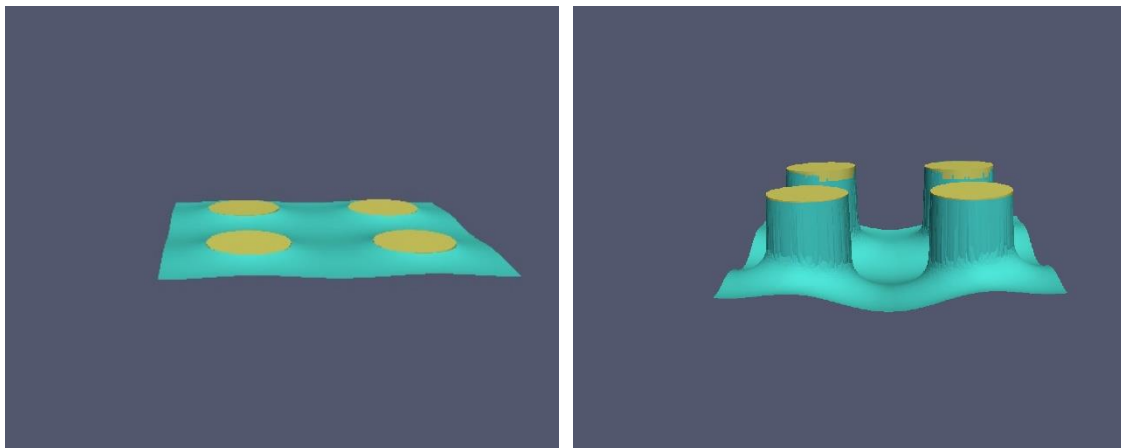
*Εικόνα 4.2.2 α) το βάθος διείσδυσης για πίεση 0.004 MPa για δομή διαμέτρου 20 $\mu\text{m}$  και απόστασης στύλου με στύλου 40  $\mu\text{m}$*

*Εικόνα 4.2.2 β) Το βάθος διείσδυσης για πίεση 0.024MPa για δομή διαμέτρου 20 $\mu\text{m}$  και απόστασης στύλου με στύλου 40 $\mu\text{m}$*

Ενώ για τη δομή μεγαλύτερης κλίμακας απόστασης στύλου με στύλου 200  $\mu\text{m}$  παρατηρείται το βάθος να είναι μεγαλύτερο κάτω απ' τις ίδιες πιέσεις (Διάγραμμα 4.2.3)



*Διάγραμμα 4.2.3: Μεταβολή του απόλυτου βάθους διείσδυσης  $z$  με την πίεση  $P$*



*Εικόνα 4.2.3 α) το βάθος διείσδυσης για πίεση 0.004 MPa για δομή διαμέτρου 100 $\mu\text{m}$  και απόστασης στύλου με στύλου 200  $\mu\text{m}$*

*Εικόνα 4.2.3 β) το βάθος διείσδυσης για πίεση 0.024 MPa για δομή διαμέτρου 100 $\mu\text{m}$  και απόστασης στύλου με στύλου 200  $\mu\text{m}$*

Με συνδυασμό των Διαγραμμάτων 4.2.1 , 4.2.2, 4.2.3 αλλά και απ' τις Εικόνες 4.2.2,4.2.3 βλέπουμε ότι στη πίεση  $P=0.024$  MPa ο αλγόριθμος αποκλίνει καθώς η γωνία φαίνεται να πλησιάζει τις  $180^\circ$  (μπλε καμπύλη , διάγραμμα 4.2.1). Αυτό πιστοποιείται και από την Εικόνα 4.2.3 (β) όπου βλέπουμε την επιφάνεια να είναι παράλληλη με τους στύλους, πράγμα που σημαίνει ότι είμαστε σε κατάσταση

Wenzel. Αυτό υπολογιστικά, σημαίνει ότι δεν βρίσκουμε ελάχιστο με τους περιορισμούς που έχουμε θέση (πίεση, σταθερά μοναδιαίας κυψελίδας) και η ενέργεια συνεχώς μειώνεται χωρίς να φτάσουμε σε ελάχιστο.

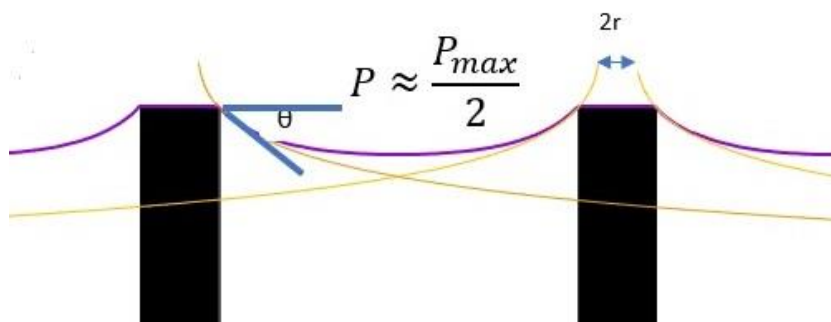
Όπως γίνεται αντιληπτό, πιο σταθερό θερμοδυναμικά σύστημα είναι αυτό με τη μικρότερη κλίμακα απόσταση μεταξύ στύλων με στύλων καθώς παρουσιάζει μικρότερα βάθη αλλά και μικρότερες γωνίες συνεπαφής.

### 4.3 Προσέγγιση μέγιστου βάθους

Οι αριθμητικοί υπολογισμοί δίνουν ακριβή αποτελέσματα αλλά παρόλα αυτά είναι χρήσιμη και η εξαγωγή εμπειρικής σχέσης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε γρήγορους ημι-ποσοτικούς υπολογισμούς για διάφορες δομές.

Κοντά στους στύλους (Εικόνα 4.3.1), το ύψος της επιφάνειας (μωβ γραμμή) μπορεί να προσεγγιστεί απ' την αλυσοειδή καμπύλη (πορτοκαλί γραμμή), η οποία είναι ακριβής λύση για κυλινδρικά συμμετρική επιφάνεια σε  $P=0$ . Επειδή η ακτίνα καμπυλότητας της σταγόνας είναι πολύ μεγάλη, απ' το πλάι βλέπουμε ότι:

$$z = z_0 + ra \cosh \frac{x}{r} \quad \text{Εξ. 4.3.1}$$



*Εικόνα 4.3.1: Προσέγγιση μέγιστου βάθους στη μέση της κύριας διαγώνιου*

Όπου  $r$  η ακτίνα του λαιμού και  $z_0$  η κατακόρυφη θέση του λαιμού. Η επιφάνεια σε μέγιστη πίεση γίνεται κατακόρυφη οπότε  $r = R$  και  $z_0 = 0$ . Για μικρότερες πιέσεις απ' την μέγιστη ο λαιμός είναι μετατοπισμένος προς τα πάνω και στενότερος. Για τον υπολογισμό πρέπει να υπολογίσουμε τη γωνία  $\theta$  που σχηματίζει η γραμμή συνεπαφής με την οριζόντια γραμμή που συνδέει τους στύλους. Το συνημίτονο αυτής της γωνίας είναι ίσο με:

$$\sin \theta = \frac{P}{P_{max}} \quad \text{Eξ. 4.3.2}$$

Απ' την τριγωνομετρία ξέρουμε ότι

$$\tan \theta = -\frac{dz}{dx_{x=R}} = -\frac{1}{\sinh\left(\frac{z_0}{r}\right)} \quad \text{Eξ. 4.3.3}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\tan^2 \theta}{1 + \tan^2 \theta} \Rightarrow \cosh\left(\frac{z_0}{r}\right) = \frac{1}{\sin \theta} \Rightarrow R = r \cosh\left(\frac{z_0}{r}\right) = \frac{r}{\sin \theta} = \quad \text{Eξ. 4.3.4}$$

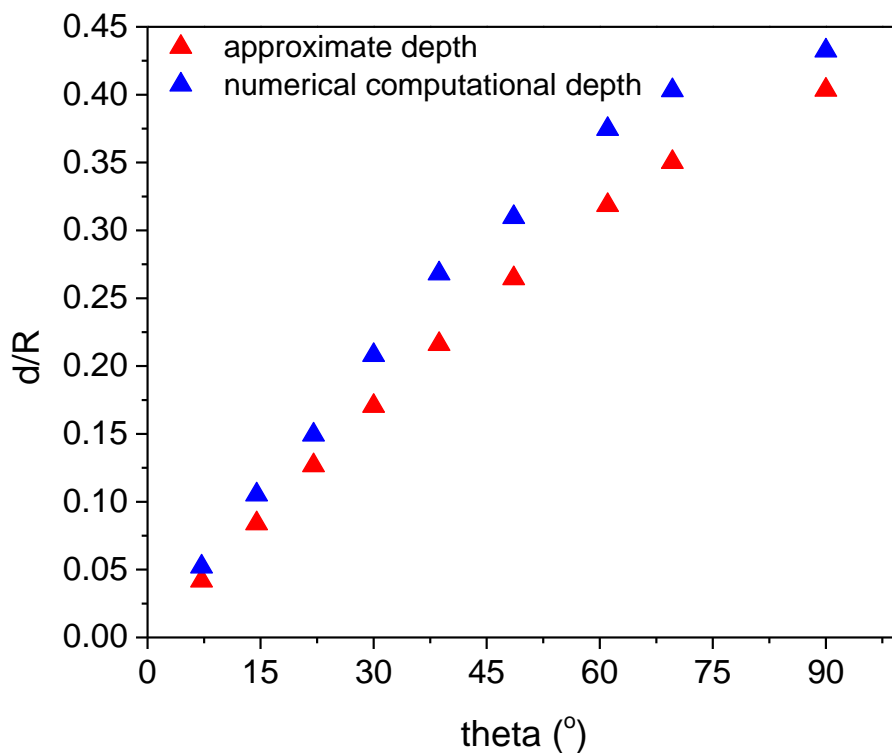
Για να έχουμε αρνητικό  $z_0$

$$z_0 = -R \sin \theta \operatorname{asinh}\left(\frac{1}{\sin \theta}\right) \quad \text{Eξ. 4.3.5}$$

Με όλα τα προαναφερθέντα, το μέγιστο βάθος στη θέση  $x = L$  στο μέσο της κύριας διαγώνιου είναι:

$$d = z_0 + r \operatorname{acosh}\left(\frac{L}{r}\right) = R \sin \theta \left( \operatorname{acosh}\left(\frac{L}{R \sin \theta}\right) - \operatorname{acosh}\left(\frac{1}{\sin \theta}\right) \right) \quad \text{Eξ. 4.3.6}$$

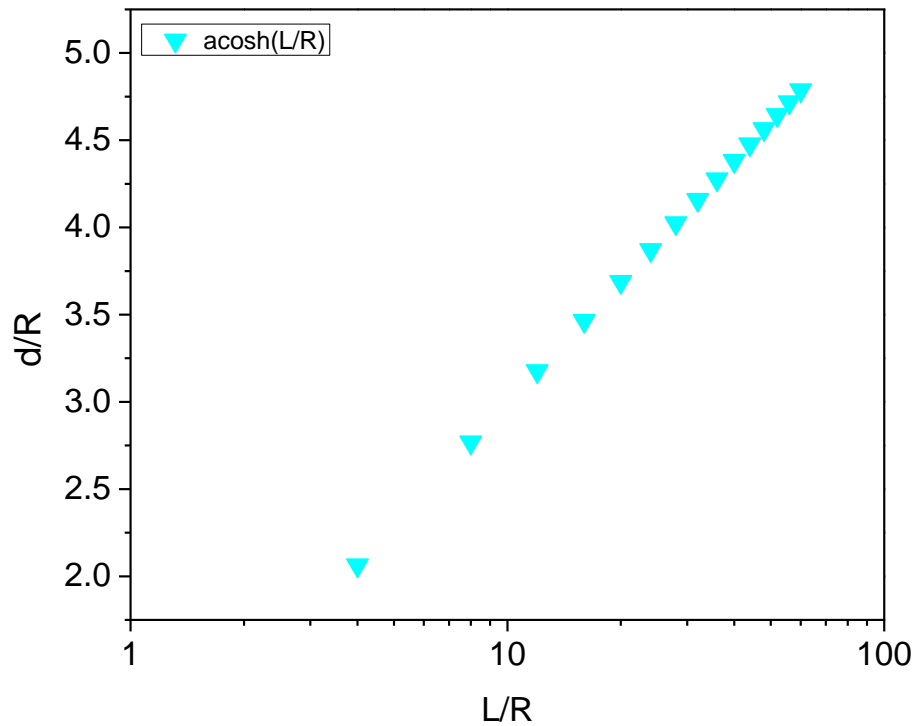
Για τη δομή που έγινε ο υπολογισμός του θεωρητικού βάθους και υπολογιστικού βάθους είναι κυλινδρικός στύλος  $R = 20 \mu\text{m}$  και διάσταση μοναδιαίας κυψελίδας  $a = 40 \mu\text{m}$  και προκύπτει πως για  $L = a \frac{\sqrt{2}}{2} R$  έχουμε το παρακάτω Διάγραμμα 4.3.1, όπου το θεωρητικό βάθος είναι παρόμοιο με αυτό που προέκυψε υπολογιστικά και επιπλέον, βλέπουμε και σχεδόν γραμμική εξάρτηση του βάθους με τη γωνία.



*Διάγραμμα 4.3.1: Σύγκριση του προσεγγιστικού θεωρητικά βάθους με του υπολογιστικού*

Επίσης προβλέπεται και λογαριθμική εξασθένηση του μέγιστου βάθους με την απόσταση  $L$  το οποίο βλέπουμε στο Διάγραμμα 4.3.2 και ουσιαστικά επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό μας:

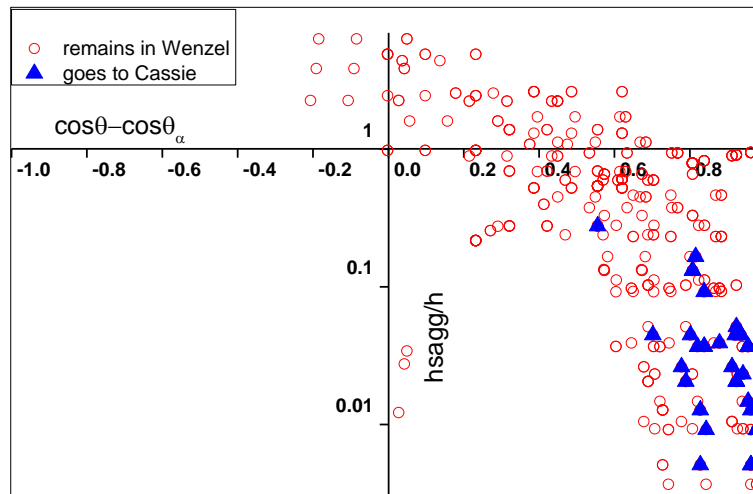
$$d_{max} = Ra \cosh\left(\frac{L}{R}\right) \quad \text{Εξ. 4.3.7}$$



*Διάγραμμα 4.3.2: Λογαριθμική εξάρτηση του μέγιστου βάθους με την απόσταση  $L$*

Το μέγιστο βάθος έχει σχεδόν γραμμική εξάρτηση απ' τη γωνία  $\theta$ , η οποία προκύπτει σχετικά απλά απ' την Εξίσωση 1.50

#### 4.4 Διάγραμμα γεωμετριών που επιτρέπουν την αντίστροφη μετάβαση Wenzel-Cassie



*Διάγραμμα 4.4.1: Διάγραμμα Φάσεων με υπολογισμό του βάθους χρησιμοποιώντας την ελαχιστοποίηση της ενέργειας*

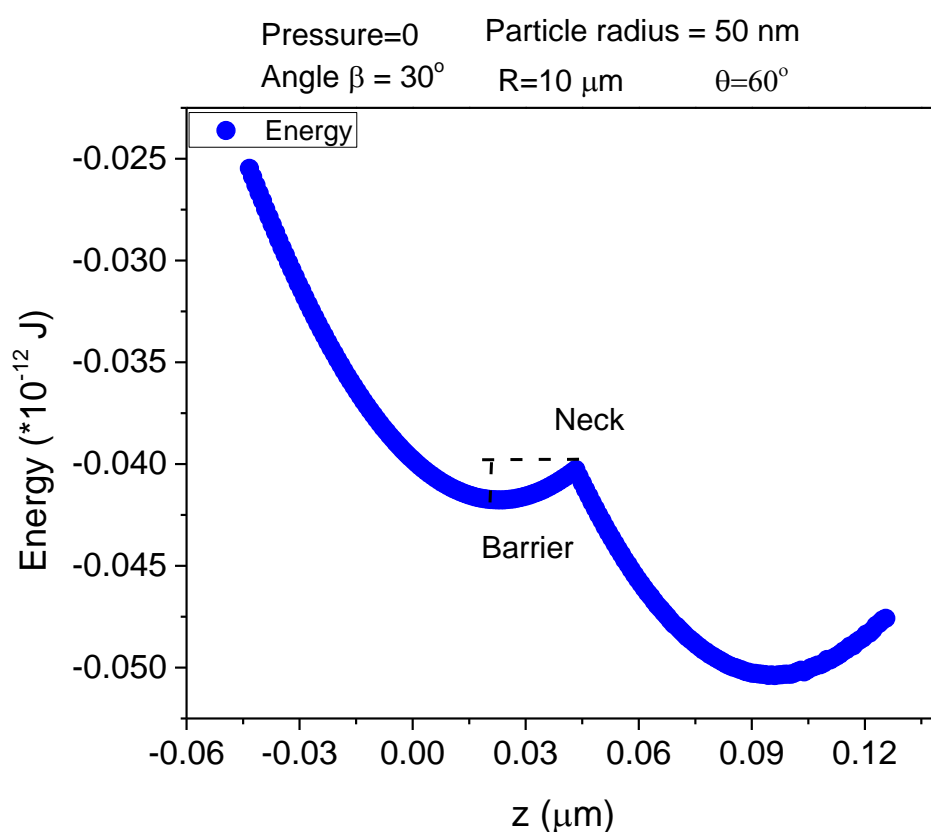
Στο Διάγραμμα φάσεων 4.4.1 συνοψίζονται οι μετρήσεις σταγόνων<sup>2</sup> που ήταν αρχικά σε κατάσταση Wenzel και στις οποίες προστέθηκε λιπαντικό ώστε να αλλάξει η γωνία συνεπαφής. Έχουμε δύο κάθετους άξονες, έναν για κάθε τρόπο μετάβασης από Cassie σε Wenzel όπου στον οριζόντιο(απ' τη μέση κι αριστερά) έχουμε τον μηχανισμό του ξεκαρφισώματος και στον κατακόρυφο (απ' τη μέση και πάνω) τον μηχανισμό του σακουλιάσματος. Οι μεν κύκλοι αναφέρονται στα συστήματα που παρέμειναν σε Wenzel ενώ τα τρίγωνα είναι συστήματα που μετέβησαν σε κατάσταση Cassie. Στο πρώτο τεταρτημόριο έχουμε  $\theta < \theta_{adv}$  και  $\frac{h_{sagg}}{h} > 1$ . Συνεπώς είναι τα συστήματα που πήγαν σε κατάσταση Wenzel με το μηχανισμό sagging. Στο δεύτερο τεταρτημόριο ισχύει και πάλι η συνθήκη για το sagging αλλά αυτή τη φορά έχουμε και  $\theta > \theta_{adv}$ . Ως εκ τούτου έχουμε συστήματα που κατέληξαν σε κατάσταση Wenzel και με τους δύο μηχανισμούς. Το τρίτο τεταρτημόριο αναφέρεται σε συστήματα που μετέβησαν σε Wenzel μέσω του μηχανισμού depinning και το 4<sup>ο</sup> αφορά συστήματα που βρίσκονται σε κατάσταση Cassie για τον λόγο ότι  $\theta < \theta_{adv}$  και  $\frac{h_{sagg}}{h} < 1$ . Παρατηρείται ότι υπάρχουν συστήματα που τηρούν τις προϋποθέσεις



να βρίσκονται σε κατάσταση Cassie ενώ με την αντίστροφη μετάβαση δεν πηγαίνουν σ αυτήν (κύκλοι στο 4<sup>ο</sup> τεταρτημόριο). Η εξήγηση είναι ότι η αντίστροφη μετάβαση δεν αντιστρέφει και τους αντίστοιχους μηχανισμούς. Η κατάσταση Cassie είναι αναγκαία συνθήκη για να πάει κάποιο σύστημα από τη Wenzel σ' αυτή, αλλά όχι ικανή.

#### 4.5 Ενεργειακό φράγμα σε σύστημα νανοσωματιδίων

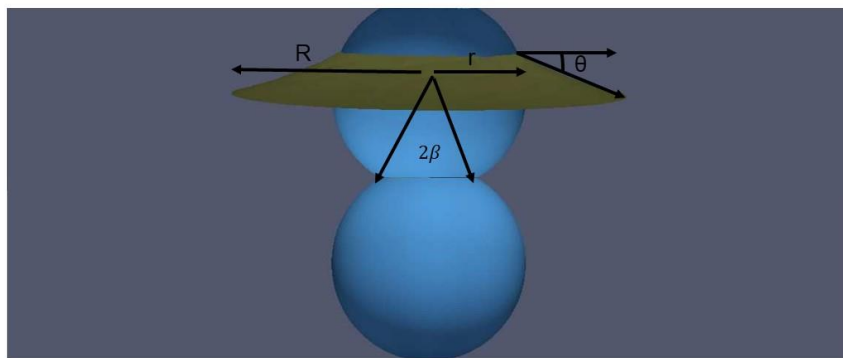
Στο σύστημα νανοσωματιδίων<sup>3</sup> θέτουμε συγκεκριμένη τομή της δομής με οριζόντιο επίπεδο στο z για τη γραμμή συνεπαφής και αφήνουμε την ελεύθερη επιφάνεια να ισορροπήσει με τις περιοδικές συνθήκες εδώ να είναι ένας καρφίτσωμένος κύκλος ακτίνας R. Επαναλαμβάνουμε και γι' άλλες θέσεις z και κατασκευάζουμε την γραφική παράσταση της ενέργειας με το βάθος διείσδυσης z (Διάγραμμα 4.5.1) της ελεύθερης επιφάνειας.



*Διάγραμμα 4.5.1: Ενέργεια σε σύστημα 2 συμπυκνωμένων νανοσωματιδίων γωνιακού ανοίγματος  $\beta$*

Στο Διάγραμμα 4.5.1 βλέπουμε την ενέργεια σε συνάρτηση του βάθους z για P=0 σε σύστημα νανοσωματιδίων ολοένα και να μειώνεται λόγω του υδρόφιλου υλικού (60°) και παρατηρούμε δυο διαδοχικά ελάχιστα τα σημεία όπου η γωνία είναι ίση με τη

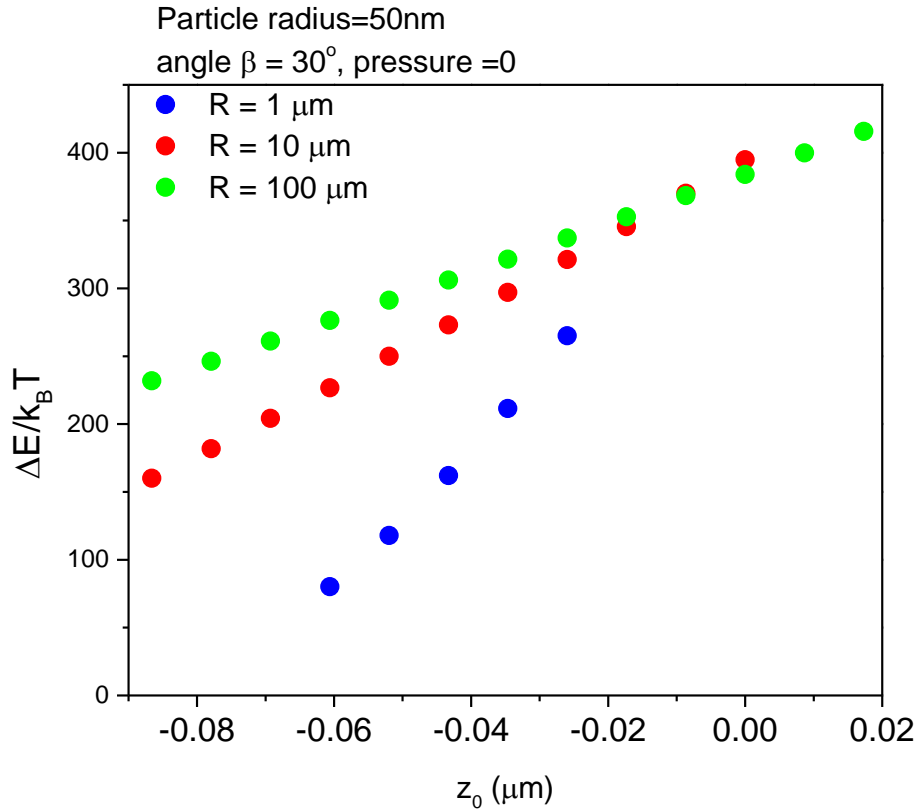
γωνία Young ( $60^\circ$ ) αλλά και ενδιάμεσα ένα τοπικό μέγιστο στο λαιμό (Εικόνα 4.5.1) να χωρίζονται από ένα ενεργειακό φράγμα<sup>4,5</sup> ΔΕ. Απουσία πίεσης αναμένεται το σύστημα να μείνει στο πρώτο ελάχιστο. Η πίεση όμως θα δούμε παρακάτω ότι ελαττώνει το φράγμα ολοένα και σε πιο χαμηλές τιμές. Τα διαδοχικά ελάχιστα δείχνουν ότι η κατάσταση Cassie είναι μετασταθής και ότι το σύστημα περνάει από διαδοχικές μετασταθής καταστάσεις Cassie μέχρι να φτάσει στη Wenzel



*Εικόνα 4.3.1 Τοπικό ελάχιστο πάνω στη σφαίρα. Η τοπική γωνία είναι η γωνία Young*

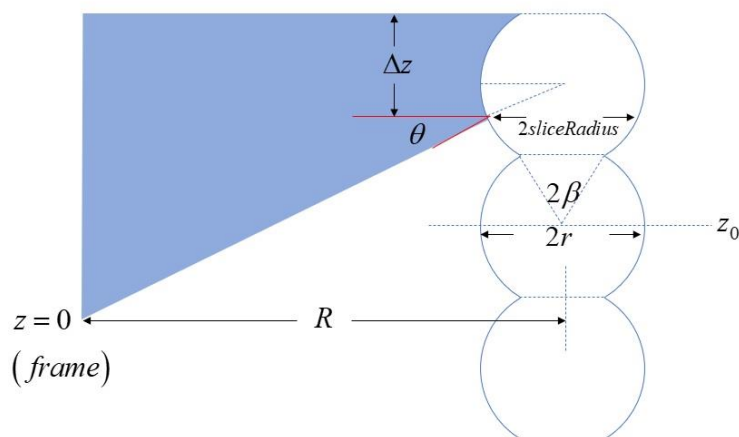
- Γωνιακό άνοιγμα  $\beta=30^\circ$ , Πίεση  $P=0$ ,  $r=50\text{nm}$

Μεταβάλλουμε την απόσταση από  $R=1\ \mu\text{m}$  έως  $R=100\ \mu\text{m}$  και βλέπουμε την αλλαγή στο ενεργειακό φράγμα ως συνάρτηση διαφορετικών θέσεων του λαιμού  $z_0$  ως προς κλάσμα του  $k_B T = 4 * 10^{-21} J$



*Διάγραμμα 4.5.2 Φράγμα συναρτήσει των θέσεων του λαιμού για διαφορετικά  $R$*

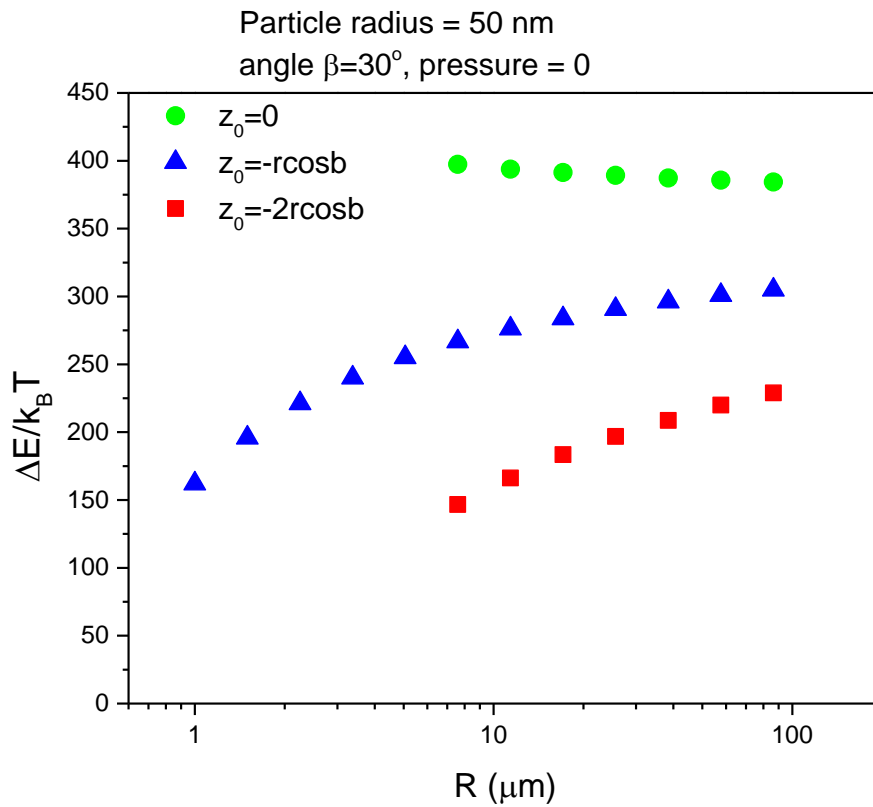
Από αριστερά προς δεξιά στον άξονα  $z_0$  κατεβάζουμε τον λαιμό προς τα κάτω. Το φράγμα αυξάνεται για όλες τις αποστάσεις μεταξύ των κέντρων των νανοσωματιδίων κι αυτό συμβαίνει διότι με τη μεταβολή του λαιμού προς τα κάτω, τα εξωτερικά όρια των νανοσωματιδίων «τραβάνε» τη σταγόνα προς τα πάνω εξαιτίας του γεγονότος ότι αλλάζει το σημείο πάνω στη σφαίρα όπου σχηματίζεται η γωνία Young (Εικόνα 4.3.1). Οι τιμές που λείπουν είναι διότι σ αυτές η σταγόνα ακουμπάει 2 φορές τη σφαίρα πράγμα το οποίο σημαίνει ότι έχει ήδη διαβρέξει τη δομή



*Εικόνα 4.3.1 Μεταβολή της θέσης του λαιμού σε χαμηλότερες θέσεις*

- Γωνιακό άνοιγμα  $\beta=30^\circ$ , Πίεση  $P=0$ ,  $r=50\text{nm}$

Αφήνουμε τη γραμμή συνεπαφής σε συγκεκριμένη θέση και μεταβάλλουμε την απόσταση λογαριθμικά μεταξύ των σφαιρών, για διαφορετικές θέσεις του λαιμού  $z_0$ .

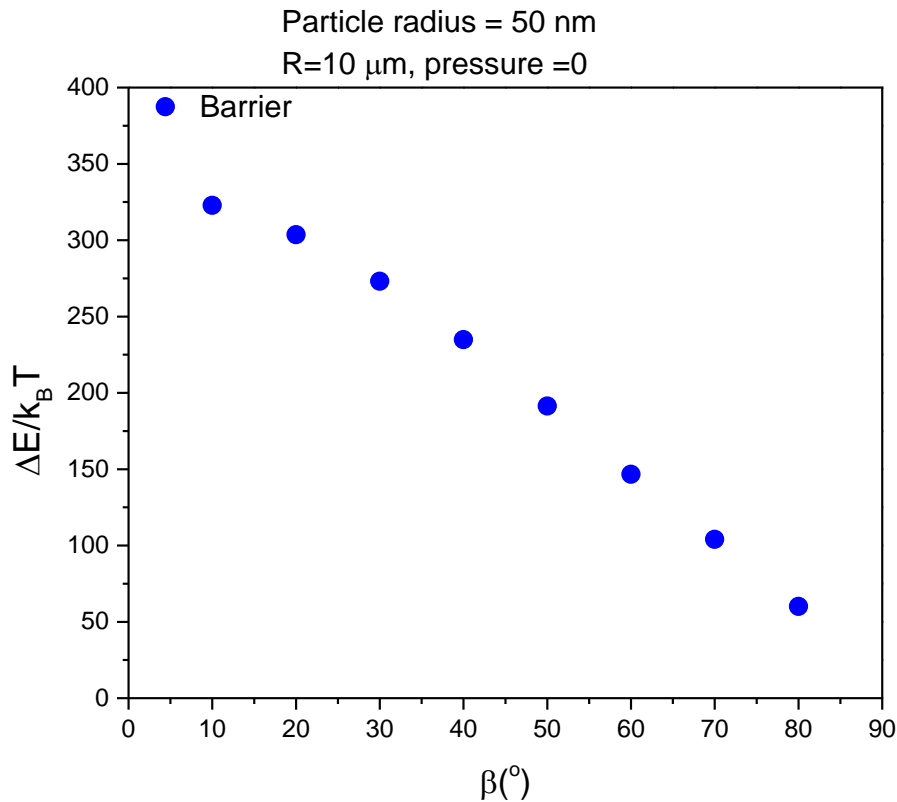


*Διάγραμμα 4.5.3 Μεταβολή του ενεργειακού φράγματος για διαφορετική θέση του λαιμού  $z_0$  για διαφορετικές αποστάσεις  $R$*

Όσο υψηλότερες είναι οι θέσεις του λαιμού βλέπουμε το φράγμα να τείνει να σταθεροποιηθεί, κι αυτό γιατί όσο αυξάνουμε την απόσταση, τόσο τείνει να γίνει ολόενα και πιο οριζόντια η γραμμή συνεπαφής. Χαρακτηριστικά για  $z_0 = 0$  δεν βλέπουμε μεγάλη αλλαγή στο ενεργειακό φράγμα.

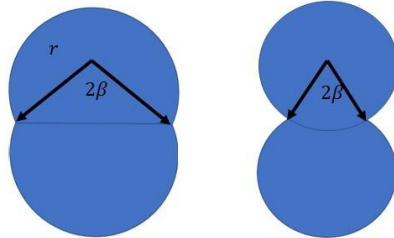
- $R=10\ \mu\text{m}$ , Πίεση  $P=0$ ,  $r=50\text{nm}$

Παρακάτω στο διάγραμμα 4.5.4 κρατήσαμε σταθερή την απόσταση μεταξύ των σφαιρών  $R$  με μηδενική πίεση και μεταβάλλουμε το γωνιακό άνοιγμα  $\beta$ .



*Διάγραμμα 4.5.4 Μεταβολή του ενεργειακού φράγματος αλλάζοντας το γωνιακό άνοιγμα  $\beta$*

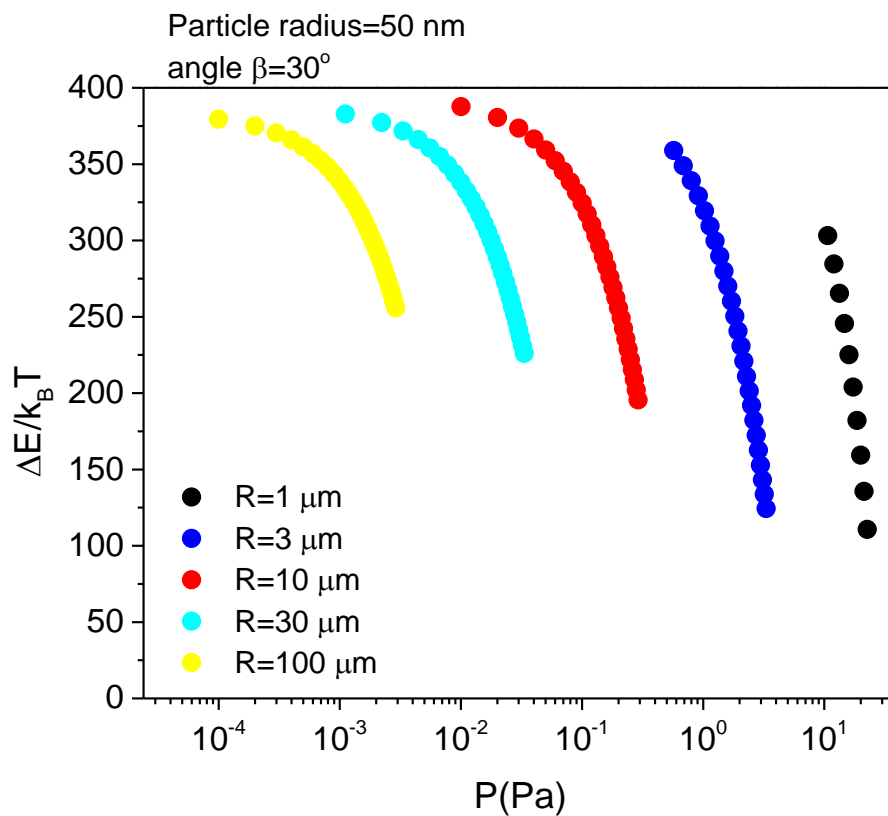
Απ' το διάγραμμα 4.5.4 βλέπουμε ότι το ενεργειακό φράγμα μειώνεται όσο αυξάνεται το γωνιακό άνοιγμα  $\beta$  (Εικόνα 4.3.2) έως ότου και μηδενίζεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο αυξάνεται το γωνιακό άνοιγμα, τόσο η δομή τείνει να γίνεται κάθετη και ουσιαστικά κύλινδρος, οπότε το ενεργειακό φράγμα ολοένα και μειώνεται μέχρι να μηδενιστεί. Και όντως για  $\beta=90^{\circ}$  το ενεργειακό φράγμα έχει μηδενιστεί.



Εικόνα 4.3.2 Γωνιακό άνοιγμα που τείνει να κάνει κάθετη τη δομή των νανοσωματιδίων

Τέλος έγινε εκτίμηση του ενεργειακού φράγματος μετάβασης παρουσία πίεσης

- Γωνιακό άνοιγμα  $\beta=30^\circ$ ,  $r=50$  nm



Διάγραμμα 4.5.5 Ενεργειακό φράγμα παρουσία πίεσης  $P$  για διαφορετικές αποστάσεις  $R$  μεταξύ των νανοσωματιδίων

Απ' το διάγραμμα 4.5.5 βλέπουμε τη μεταβολή του ενεργειακού φράγματος μετάβασης παρουσία πίεσης. Βλέπουμε ότι συμφωνεί ποιοτικά με την απλή εκτίμηση προηγούμενης εργασίας όπου είχε αγνοηθεί η καμπύλωση της επιφάνειας του υγρού. Στο ενεργειακό φράγμα που θα υπήρχε απουσία πίεσης, θα έπρεπε να αφαιρεθεί η ποσότητα  $P\Delta V$ , όπου  $\Delta V$  η αύξηση του όγκου του υγρού που βρίσκεται ανάμεσα στις προεξοχές. Δηλαδή

$$\Delta E \approx \gamma \pi r^2 (\cos\beta - \cos\theta_{adv})^2 - P\Delta V$$

Όπου  $\Delta V$  ο όγκος της σταγόνας απ' τη θέση που σχηματίζεται η γωνία συνεπαφής Young μέχρι και το λαιμό. Το ενεργειακό φράγμα μηδενίζεται για όλες τις αποστάσεις  $R$ . Όσο ανεβαίνουμε σε κλίμακα στην απόσταση  $R$  σε ολόένα και μικρότερες πιέσεις μηδενίζεται το φράγμα. Επίσης, για τις αποστάσεις  $R=1 \mu\text{m}$  και  $R=3 \mu\text{m}$  δεν ξεκινάμε απ' το ίδιο ύψος γιατί δεν ευνοείτε ο σχηματισμός της γωνίας Young σε μικρές πιέσεις για τις δομές αυτές.

#### 4.6. Συμπεράσματα

Από την παρούσα εργασία γίνεται αντιληπτός ο κρίσιμος ρόλος της πίεσης στις μεταβάσεις σε υπερυδροφικές επιφάνειες. Η κυλινδρική δομή μικρότερης σταθεράς μοναδιαίας κυψελίδας παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα σε μεταβολές πίεσης καθώς καθυστερεί τη μετάβαση σε Wenzel σε σχέση με την κυλινδρική μεγαλύτερης σταθεράς μοναδιαίας κυψελίδας. Όσον αφορά το φασικό διάγραμμα για τις γεωμετρίες που επιτρέπουν την αντίστροφη μετάβαση η προσομοίωση δίνει διορθωμένα βάθη διείδυσης σε σχέση με την προσέγγιση της έλλειψης. Επιβεβαιώνουμε ότι παρόλο που η μετάβαση από Cassie σε Wenzel είναι αναγκαία συνθήκη για την αντίστροφη μετάβαση, δεν είναι και ικανή. Αυτό αφήνει περαιτέρω δρόμο για περισσότερη μελέτη της αντίστροφης μετάβασης. Όσον αφορά το μέγιστο βάθος η προσέγγιση της αλυσοειδούς καμπύλης δίνει αποτελέσματα πολύ κοντά στο βάθος που υπολογίσαμε με ελαχιστοποίηση της ενέργειας καθιστώντας τη σχέση που βρήκαμε αξιόπιστη, με το βάθος να παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση με τη γωνία. Τέλος, αναδεικνύεται στο σύστημα συμπυκνωμένων σωματιδίων ότι η τοπική γεωμετρία στο τυχαίο συσσωμάτωμα σωματιδίων παίζει καθοριστικό ρόλο στο ενεργειακό φράγμα μετάβασης όπου φαίνεται να έχει πολύπλοκη εξάρτηση και

μπορεί να μεταβληθεί μεταβάλλοντας την απόσταση μεταξύ των κέντρων των νανοσωματιδίων, αλλάζοντας τη θέση του λαιμού  $z_0$  αλλά και τη γωνία  $\beta$  που καθορίζει το βαθμό συγκόλλησης των σφαιρών. Επίσης για μεγάλες αποστάσεις τη μεγαλύτερη συνεισφορά στη μείωση του ενεργειακού φράγματος έχει η πίεση της σταγόνας. Σ' όλες τα αποτελέσματα υπάρχουν τιμές όλων των παραμέτρων όπου μηδενίζουν το φράγμα.

Τέλος, επιθυμητή είναι για μελλοντικούς υπολογισμούς η προσέγγιση της τυχαίας δομής για πιο ακριβέστερα αποτελέσματα και σε πειραματικό επίπεδο πειράματα με πιο ελεγχόμενη πίεση.



## Αναφορές

- (1) Butt, H.-J.; Semprebon, C.; Papadopoulos, P.; Vollmer, D.; Brinkmann, M.; Ciccotti, M. Design Principles for Superamphiphobic Surfaces. *Soft Matter* **2013**, *9* (2), 418–428. <https://doi.org/10.1039/C2SM27016A>
- (2) D. Tzitzilis, I. Ntakoumis, C. Tsekeridis, P. Papadopoulos 2022 (in preparation)
- (3) Deng, X.; Mammen, L.; Butt, H.-J.; Vollmer, D. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. *Science* **2012**, *335* (6064), 67–70. <https://doi.org/10.1126/science.1207115>
- (4) Papadopoulos, P.; Vollmer, D.; Butt, H.-J. Long-Term Repellency of Liquids by Superoleophobic Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117* (4), 046102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.046102>.
- (5) C. Tsekeridis, I. Ntakoumis, D. Tzitzilis, P. Papadopoulos 2022 (in preparation)