



مقاله مروری پژوهشی

خط تماس سه‌فازی در ترشوندگی جزئی: نظریه‌ها، اندازه‌گیری‌های تجربی و رویکرد مقیاس نانو

فاطمه عسجدی<sup>۱</sup>، فرشاد اسمعیلیان<sup>۲</sup>، اسمعیل صلاحی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup>استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان، زنجان، ایران

<sup>۲</sup>کارشناس ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

<sup>۳</sup>استاد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

**چکیده** مفهوم خط تماس سه‌فازی از مباحث نادیده گرفته شده در ترشوندگی معمول است که امروزه، محور مطالعات علمی فراوانی قرار گرفته است. در این مقاله، پس از ارائه تعریف خط تماس سه‌فازی و ذکر اهمیت آن در مطالعات ترشوندگی، این مفهوم و روش‌های مشخصه‌یابی آن با فناوری‌های تجربی و محاسباتی دینامیک مولکولی مرور و بررسی شد. نخست، با کمک نظریه عمومی مویبگی، مدل مطلوب یانگ، اصلاح شد و کشش خطی، به‌منزله متغیری فیزیکی، به آن منصوب شد. از آنجاکه مدل‌های مطلوب دقیقاً نمی‌توانند علامت و اندازه کشش خطی را تعیین کنند، از تعریف سطوح واقعی و غیرمطلوب استفاده شد. سپس، محدوده تأثیر خط تماس، با کمک نتایج تحلیل ساختار لبه قطره، با میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی-محیطی بررسی شد. قانون قیاسی به‌دست‌آمده از روش اول، مقدار توانی بزرگ‌تر از  $0/66$  را نشان داد، اما همین عدد برای روش دوم، با وضوح بالا، همواره در حدود  $0/62$  بود. در مقابل، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان دادند که می‌توان به‌طور موضعی، فاصله صفر پتانسیل لنارد-جونز را عرض مؤثر خط تماس در نظر گرفت. در بخش پایانی، در خصوص مهم‌ترین برهم‌کنش خط تماس با محیط با عنوان پدیده گیرکردن بحث شد. از دیدگاه تجربی، مشخصه‌یابی نیرویی پدیده گیرکردن با تمرکز بر نیروی چسبندگی انجام می‌شود. این پدیده در مقیاس نانو، به‌دلیل مقدار زیاد انرژی جنبشی در دسترس، به‌منزله کاهش شدید در سرعت جابه‌جایی لبه قطره تعریف می‌گردد که کاملاً با دیدگاه ماکروسکوپی متفاوت است.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۸/۲۰

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۸/۲۶

کلیدواژه‌ها:

ترشوندگی جزئی، خط تماس سه‌فازی، کشش خطی، نانوقطره، نیروی گیرکردن

doi <https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251725.1139> URL: [https://www.jamt.ir/article\\_129293.html](https://www.jamt.ir/article_129293.html)

Review Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 9-23

**Triple-Phase Contact Line in Partial Wetting: Theories, Experimental Measurements, and Nanoscopic Approach**

Fateme Asjadi<sup>1</sup>, Farshad Esmaeilian<sup>2</sup>, Esmaeil Salahi<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran

<sup>2</sup> M. Sc., Department of Ceramics, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

<sup>3</sup> Professor, Department of Ceramics, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام نگار: [e-salahi@merc.ac.ir](mailto:e-salahi@merc.ac.ir)

Please cite this article as: Asjadi, F., Esmaeilian, F., Salahi, E., "Triple-phase contact line in partial wetting: Theories, experimental measurements, and nanoscopic approach", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 9-23. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251725.1139>).



**Paper History:**

Received: 2020-11-10

Revised in revised form: 2021-04-05

Accepted: 2021-11-17

**Keywords:**

Partial Wetting,  
Triple-Phase Contact Line,  
Line Tension,  
Nano Droplet,  
Pinning Force

**Abstract** One of the overlooked topics in classical wetting, which is the main subject of numerous recent researches, is the concept of the triple-phase contact line (TPCL). In this article, after defining the TPCL and emphasizing its significance in wetting studies, this concept and its characterization methods using experimental techniques and molecular dynamics simulations are reviewed and investigated. First, the ideal Young's model was revised based on the generalized theory of capillarity, and line tension,  $\Gamma$ , was assigned to TPCL as a defining physical parameter. Because ideal models cannot correctly determine the sign and value of  $\Gamma$ , real and non-ideal surfaces were used. Furthermore, the width of the TPCL was investigated by the obtained data from structural analysis of the droplet's edge using optical and environmental-scanning electron microscopy. The corresponding scaling law from the former lead to a power greater than 0.66, whereas the latter high-resolution method resulted in a value of  $\sim 0.62$ . Conversely, MD simulations have illustrated that it is possible to locally use the minimum particle distance for the Lennard-Jones potential as the effective width of the TPCL. In the final section, the most important interaction of the TPCL with its vicinity, known as pinning, was discussed. From the experimental perspective, the focus is on the adhesion force measurements which results in the force-based characterization of the pinning phenomenon. However, on the nanoscale, due to the available kinetic energy, this phenomenon is defined as the drastic slow-down of the motion of the TPCL, directly contradicting the macroscopic view.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.251725.1139>

URL: [https://www.jamt.ir/article\\_129293.html](https://www.jamt.ir/article_129293.html)

**۱- مقدمه**

غیرواکنشی نامیده می‌شود. حال زمانی که پیوند شامل پیوندهای قوی یونی یا اشتراکی است، برهم‌کنش از نوع ترشوندگی واکنشی است [۳]. از آنجاکه ترشوندگی در دمای محیط معمولاً از نوع غیرواکنشی است، در این مقاله، از این نوع ترشوندگی صحبت می‌شود [۳].

در پدیده پخش شدن آب روی سطحی جامد، در حضور یک فاز بخار، در آزمایشی ساده می‌توان دید که قطره پدیدآمده به راحتی روی برخی سطوح پخش می‌شود، ولی روی برخی سطوح، وضعیتی مشابه عرق‌چین<sup>۲</sup> را به خود می‌گیرد. بر این اساس، ترشوندگی در دو روند «پخش‌شوندگی»<sup>۳</sup> تعریف می‌شود. متغیر پخش‌شوندگی،  $S$ ، برای سنجش این دو روند، با استفاده از اختلاف انرژی سطحی بستر خشک و بستر تر تعریف می‌شود و به صورت معادله (۱) نوشته می‌شود [۶]:

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (1)$$

در این معادله،  $\gamma_{ij}$ ، معرف انرژی فصل مشترک میان دو فاز  $i$  و  $j$  از فازهای سامانه شامل جامد ( $S$ )، مایع ( $L$ )، و بخار ( $V$ ) است. در صورتی که پارامتر پخش‌شوندگی، مثبت باشد ( $S > 0$ )، قطره مایعی که روی سطح قرار گرفته است کاملاً پخش می‌شود. در این حالت، قطره، لایه بسیار نازکی را تشکیل می‌دهد که ضخامت آن، به رقابت میان نیروهای بین‌مولکولی و موین بستگی دارد؛ به عبارتی، رقابت میان نیروهای بین‌مولکولی و موین، ضخامت آن را تعیین می‌کند [۶]. در مقابل، اگر  $S < 0$  باشد، روند ترشوندگی جزئی<sup>۴</sup>، حاکم

علم سطح، درک و تنظیم عملکرد سطوح و فصل مشترک‌ها را بررسی می‌کند. این علم، به منزله مبحثی میان‌رشته‌ای، فیزیک، شیمی و مدل‌سازی ریاضی را برای تحلیل خواص مواد در فصل مشترک‌ها به کار می‌گیرد و آن‌ها را با مهندسی مواد، مهندسی مکانیک و مهندسی شیمی درهم می‌آمیزد تا در کاربردهای متنوعی از آن استفاده کنند. به دلیل همین دامنه گسترده نظریات و پژوهش‌هاست که علم سطح یکی از بنیان‌های اساسی علم و فناوری نانو را تشکیل می‌دهد [۱]. از اساسی‌ترین مباحث مورد بررسی در علم سطح، پدیده پخش شدن مایع روی سطح جامد یا ترشوندگی است [۲]. در واقع، ترشوندگی از مهم‌ترین ویژگی‌های سطوح جامد است. این پدیده در بسیاری از کاربردها نظیر لحیم‌کردن فلزات و سرامیک‌ها، انجماد مذاب فلزات در قالب سرامیکی، ساخت مواد مرکب زمینه‌فلزی با روش تزریق نفوذی فلز مذاب به داخل توده الیاف از پیش شکل‌داده شده<sup>۱</sup>، خودتمیزشونده‌ها، جوانه‌زنی ناهمگن، جذب آلاینده‌ها و موارد گوناگون دیگر اهمیت بسیار ویژه‌ای دارد [۳]. بنابراین، در زمینه‌های پژوهشی مختلف مانند فیزیک، زیست‌شناسی و محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی در خصوص ساخت سطوحی با خواص ترشوندگی ویژه، نظیر آب‌گریزی [۴] و آب‌دوستی [۵] انجام شده است.

ترشوندگی، به دو دسته واکنشی و غیرواکنشی، تقسیم می‌شود [۳]. هنگامی که پیوند بین مایع و جامد زیرین، ضعیف و واندروالسی باشد، برهم‌کنش به حداقل می‌رسد و ترشوندگی

<sup>2</sup> Spherical Cap

<sup>3</sup> Spreading

<sup>4</sup> Partial Wetting

<sup>1</sup> Preform

مقیاس کوچک جانبی باعث انحنای موضعی زیادی در خط سه‌فازی می‌شود [۷]. همچنین، پژوهشگران، بازده چگالش قطره‌ای<sup>۲</sup> را به ترشوندگی سطح چگالنده<sup>۳</sup> یا به بیان دقیق‌تر، به زاویه تماس سطح چگالنده نسبت داده‌اند [۸]. کشش خطی مثبت قطره چسبیده<sup>۴</sup> روی سطح چگالنده باعث کاهش طول خط سه‌فازی و در نتیجه افزایش زاویه تماس و جداسدن آسان‌تر قطره از سطح می‌شود و بازده چگالنده را افزایش می‌دهد [۸]. خط سه‌فازی در زمینه مواد زیستی نیز در چسبیدن سلول‌ها به غشاها اهمیت دارد؛ از جمله این موارد می‌توان به چسبیدن سلول‌ها به غشاها اشاره کرد. با در نظر گرفتن مقیاس کوچک این عملیات، اگر سطح تماس به اندازه کافی کوچک باشد، خط سه‌فازی و در نتیجه زاویه تماس، در برقراری چسبندگی خوب سلول‌ها به پلیمرهای زیستی، نقش مهمی بازی می‌کنند [۹].

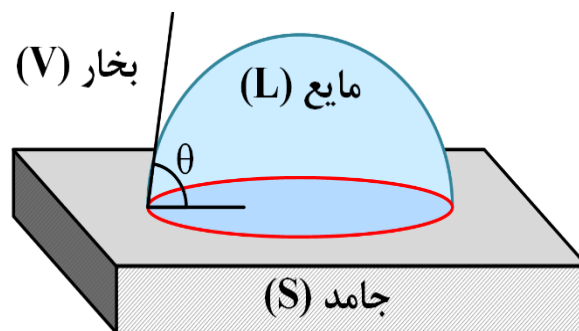
در این مقاله، مفهوم خط تماس سه‌فازی از منظر نظری، تجربی و نانو بررسی می‌شود. مفاهیم نظری، بر مبنای ترمودینامیک سطح و ترشوندگی، بسط داده خواهند شد. راهکارهای تجربی نیز، بر مبنای روش‌های نوینی که برای تحلیل مدل‌های ارائه‌شده کاربرد دارند، معرفی می‌شوند. در بررسی این پدیده، در مقیاس نانو، از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی استفاده می‌شود و نتایج مطالعه ترشوندگی جزئی مجموعه‌ای از مولکول‌های آب در این مقیاس ارائه می‌گردد. علاوه بر این، تلاش شده است متن حاضر حاوی اصلی‌ترین مسائل مرتبط با خط تماس سه‌فازی از جمله کشش خطی، اثر آن بر زاویه تماس و گیرکردن خط سه‌فاز آن باشد.

## ۲- بنیان نظری

هرچند مفهوم خط سه‌فاز اولین بار، توسط گیسیس [۱۰]، در نظریه موینگی<sup>۵</sup> مطرح شد، مطالعات دقیق‌تر و جامع‌تر، صد سال بعد آغاز شد و تاکنون ادامه دارد. گیسیس درباره خطوط سه‌فاز در یک پاورقی نوشت که چنین خطوطی می‌توانند دقیقاً نظیر روش بررسی سطوح جداکننده تحلیل شوند و می‌توان

می‌شود. در این حالت، مایع، شمایی شبیه عدسی با زاویه محدود  $\theta$  را می‌سازد که به زاویه تماس مشهور است و در شکل ۱ نمایش داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، در پدیده ترشوندگی جزئی، سه فاز جامد، مایع و بخار توده و فصل مشترک‌های بین فازی آن‌ها در این پدیده حضور دارند. سامانه سه‌بعدی حاضر، سامانه‌ای است که بین هر دو فاز آن، فصل مشترک صفحه‌ای وجود دارد. در این صورت، خط سه‌فاز، فصل مشترک بین سه فاز خواهد بود. هرچند، فصل مشترک دو فاز در سامانه دوبعدی نیز خطی است، که از بحث این مقاله خارج است [۷].



شکل ۱. وضعیت سه فاز موجود در رژیم ترشوندگی جزئی (فصل مشترک تماس سه‌فازی با خط قرمز رنگ مجزا شده است)

با فرض آن‌که قطره، شکل عرق‌چین کروی به‌خود بگیرد، سطح تماسی دایره‌ای، بین قطره و سطح جامدی که قطره روی آن پخش شده است به‌وجود خواهد آمد. محیط این دایره، شامل خط تماس سه‌فازی در محل تلاقی این فازهاست که در شکل ۱، با خط قرمز رنگ به‌نمایش درآمده است. در سال‌های اخیر، به‌دلیل پیشرفت فرایند و حرکت به‌سوی سامانه‌های کوچک‌تر، پدیده ترشوندگی، بیش‌ازپیش مطرح شده است. با ظهور سامانه‌های میکروسیال و نانوسیال، ترشوندگی در مقیاس کوچک در حد میکرو و نانو اهمیت یافته است. خط مشترک سه‌فازی از مهم‌ترین عوامل مؤثر در ترشوندگی، در این مقیاس از ترشوندگی است. برای مثال، در مدارهای باز یا بسته میکروسیال، از سطوح طرح‌دار<sup>۱</sup> برای واپایش ترشوندگی سطح استفاده شده است [۷]. در این حالت،

<sup>2</sup> Dropwise Condensation

<sup>3</sup> Condenser

<sup>4</sup> Sessile Drop

<sup>5</sup> Capillarity Theory

<sup>1</sup> Patterned Surfaces

قطره‌ای به شعاع  $r$  که در شکل ۱ نمایش داده شده و حالت عرق‌چین کروی دارد، کوچک‌ترین جابه‌جایی در محل خط تماس که به پخش یا جمع شدن بسیار محدود قطره منجر شود، می‌تواند با تغییر انرژی آزاد گیبس سطح تعریف شود. در شرایطی که تغییرات فشار و دما ثابت در نظر گرفته شود، تغییر انرژی آزاد گیبس سامانه می‌تواند با کار غیرحجمی برابر گرفته شود [۳]. برای سامانه نمایش داده‌شده در شکل ۱، این کار غیرانبساطی، شامل کار ناشی از تغییر مساحت فصل مشترک و طول خط تماس سه‌فازی است که به‌ازای تغییری جزئی برابر خواهد بود با:

$$dG = \gamma_{SV}dA_{SV} + \gamma_{SL}dA_{SL} + \gamma_{LV}dA_{LV} + \Gamma dL_{SLV} \quad (2)$$

با فرض اینکه چنین قطره‌ای در تمامی جهات، به‌طور یکنواخت پخش می‌شود، تعادل سیستم در  $\frac{dG}{dr} = 0$  رخ می‌دهد [۳]. به این ترتیب، برای قطره‌ای که به شکل عرق‌چین کروی است می‌توان به رابطه اصلاح‌شده یانگ رسید [۱۱]:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} - \frac{\Gamma}{r\gamma_{LV}} \quad (3)$$

در معادله ۳، رابطه اول در سمت راست، معادله کلاسیک یانگ است، که با عبارت معروف بروکا- نیومن تکمیل می‌شود [۱۴].  $1/r$  را با  $K$  نیز نشان می‌دهند و «انحنای مکانی خط سه‌فازی» می‌نامند [۷]. در حالتی که انحنای خط سه‌فاز زیاد باشد، به متغیرهای دیگری نیز در رابطه نیاز است. با در نظر گرفتن این معادله، اهمیت کشش خطی و علامت آن روی زاویه تماس مشخص می‌شود. بزرگ‌تر شدن کشش خطی با علامت مثبت، مانع پخش شدن قطره می‌شود. اگر علامت کشش خطی منفی باشد و قدر مطلق آن افزایش یابد، پخش‌شوندگی قطره روی سطح بیشتر می‌شود [۷]. نکته‌ای که باید در نظر گرفت این است که اگر مقدار کشش خطی در حد کوچکی مانند  $10^{-12}$  ژول بر متر باشد، فقط در سامانه‌هایی در مقیاس میکروسکوپی اهمیت پیدا می‌کند و اهمیت کاربردی آن نیز کاهش می‌یابد. ولی اگر اندازه کشش خطی چند برابر بزرگ‌تر باشد، در سامانه‌های تجربی نیز تأثیرگذار خواهد بود. همان‌طور که اشاره شد، مقدار و علامت کشش خطی، یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های خط سه‌فاز است که در

مقادیر ویژه خطی برای انرژی، انتروپی و بسیاری خواص دیگر و همچنین، کشش خطی برای آن در نظر گرفت [۱۰]. بروکا و نیومن، با ارائه نظریه عمومی مویینگی، منطقه تلاقی سه‌فاز را در نظر گرفتند و تعریفی ترمودینامیکی از کشش خطی ارائه کردند تا خط سه‌فاز را براساس تفکر گیبس، مدل‌سازی کنند. بر مبنای این نگرش، خواص هر سطح جداکننده که توسط روابط بنیادی ترمودینامیکی بیان می‌شود، در تمام نقاط سطح و تا رسیدن به خط جداکننده، برقرار است. به عبارتی، خواص سطح جداکننده، در تمام نقاط سطح و تا رسیدن به خود خط، برقرار است و با کمک روابط بنیادی تعیین می‌شود [۱۱]. به بیان دقیق‌تر، متغیرهایی نظیر انرژی داخلی، انتروپی و مقدار ماده در خط جداکننده، به‌صورت جزئی، توسط برون‌یابی از مقادیر ویژه حجمی، مقادیر ویژه سطحی و در نهایت، آنچه به‌شکل مازاد خط باقی می‌ماند تعیین می‌شود. بنابراین، کشش خطی در نظریه عمومی مویینگی، جزء لازم، ضروری و اجتناب‌ناپذیر تحلیل سامانه با انحنای مرزی چندفازی، به‌شمار می‌آید [۱۲].

## ۱-۲- ترشوندگی جزئی روی سطح مطلوب و معرفی کشش خطی خط سه‌فاز

توماس یانگ [۱۳]، برای اولین بار، ترشدن جامد توسط مایع را از نظر کیفی بررسی کرد و معادله معروف خود را ارائه داد. برای به‌دست‌آوردن معادله یانگ، باید پیش‌فرض‌هایی مطرح شود. نخستین مورد، غیرواکنشی بودن شرایط ترشوندگی است. دومین مورد، صاف بودن، همگن، همسانگرد و تغییرشکل‌ناپذیر بودن سطح است. سطوحی که این شرایط را دارند معمولاً «سطوح مطلوب» می‌نامند [۱۳]. بنابراین، با کمک رابطه یانگ، می‌توان حالت سامانه را در شکل ۱ توصیف کرد. با وجود این که معادله یانگ، رابطه بین کشش سطحی فصل مشترک‌های صفحه‌ای و زاویه تماس را ارائه می‌کند، اثر خط سه‌فاز را در نظر نمی‌گیرد. این اثر ناشی از کشش خطی این خط است.

برای این که اثر کشش خطی در تحلیل یانگ وارد شود، می‌توان از یک تحلیل ترمودینامیکی ساده استفاده کرد. برای

اندازه قطره، تأثیر بیشتری بر خط تماس می‌گذارد. بنابراین، زمینه اولی که برای بررسی تأثیر خط تماس سه‌فازی بر زاویه تماس مورد نظر قرار می‌گیرد، با اندازه‌گیری زاویه تماس قطراتی با اندازه‌های مختلف، انجام می‌شود. بنابر معادله ۳، مقدار کشش خطی را می‌توان با کمک برازش و استخراج شیب منحنی  $\cos(\theta)$  بر حسب  $1/r$  به دست آورد.

با وجود این که روش اندازه‌گیری کشش خطی مشخص و نسبتاً ساده به نظر می‌رسد، در عمل، اعداد به دست آمده برای آن، محدوده وسیعی از مقادیر بین  $10^{-11}$  تا  $10^{-5}$  ژول بر متر را شامل می‌شوند [۷]. در مطالعات نظری، مقدار محاسبه شده به حد پایین مطالعات تجربی نزدیک‌تر است و از نظر علامت، ممکن است مثبت یا منفی باشد. به این ترتیب، مقدار کشش خطی می‌تواند به قدری اندک باشد که بر زاویه تماس تأثیر نگذارد. از طرف دیگر، کشش خطی گزارش شده شامل اعداد منفی و مثبت بوده است و بنابراین، علامت این متغیر نیز پیچیدگی‌هایی را بر این موضوع افزوده است. به همین دلیل، بین دانشمندان مختلف، در خصوص اندازه و علامت کشش خطی، توافقی وجود ندارد.

### ۲-۳- کشش خطی در مقیاس نانو

روش ارائه شده در آزمایش‌های تجربی، برای بررسی کشش خطی، در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نیز به کار می‌رود. اما در اینجا نوعی پیچیدگی اساسی وجود دارد. این پیچیدگی، در تعریف کشش خطی و از دیدگاه دینامیک مولکولی، به خوبی توسط جون ژانگ و همکاران [۱۸] مدنظر قرار گرفته است. این پژوهشگران اشاره می‌کنند که با توجه به نحوه تعریف فصل مشترک جامد-مایع، مقدار به دست آمده برای کشش خطی، متفاوت است [۱۸]. علت این امر آن است که به عقیده آن‌ها، تازمانی که نگرش گیس بر فصل مشترک میان دو فاز حکم فرماست، می‌بایست عرض محدوده فصل مشترک نیز به درستی تعریف شود. این عرض در مباحث نظری معمولاً با کمک طول تالمن<sup>۲</sup> و در تحلیل ویرالی<sup>۳</sup> لحاظ می‌شود [۱۹]. به منظور آشنایی بیشتر با مفهوم طول تالمن و کاربرد آن در تعریف انرژی فصل مشترک سطوح خمیده، به

ترشوندگی اهمیت فراوانی دارد. کشش خطی، در واقع، نمودی از عدم تعادل نیروهای بین مولکولی است که بر مولکول‌های موجود روی خط سه‌گانه و یا اطراف آن، وارد می‌شود [۱۵]. در این زمینه، تلاش‌های چشمگیری انجام شده است. یکی از روابط مورد استفاده در محاسبه کشش خطی، برای سامانه‌های مایع-جامد-بخار، توسط مرمور<sup>۱</sup> [۱۶]، در سال ۱۹۹۷، پیشنهاد شده است. وی قطره مایع قرار گرفته روی سطح جامدی را که در تعادل با بخار بود بررسی کرد. او، در این بررسی، از لایه نازک مایع که روی جامد تشکیل می‌شود، صرف‌نظر کرده است. البته، این فرض برای حالتی که کشش خطی کوچک است منطقی به نظر می‌رسد. با در نظر گرفتن کار چسبندگی، مرمور به رابطه زیر دست یافت [۱۶]:

$$\Gamma = 4\delta\sqrt{\gamma_S\gamma_{LC}\cot(\theta)} \quad (4)$$

در این رابطه،  $\Gamma$ ، کشش خطی،  $\delta$ ، فاصله متوسط بین مولکول‌های مایع و جامد،  $\gamma$ ، انرژی سطحی و  $\theta$ ، زاویه تماس را نشان می‌دهند. وی، برای زاویه تماس‌های کمتر از ۹۰ درجه، مقدار بیشینه  $5 \times 10^{-9}$  ژول بر متر را با علامت مثبت و برای زوایای تماس بالای ۹۰ درجه، مقدار منفی را پیشنهاد داد. هر چند مرمور دقت این رابطه را قابل قبول می‌خواند، انتقادهایی بر فرض‌ها و روش استخراج آن وجود دارد. گفته شده است این معادله، قابلیت استفاده در زوایای تماس پایین و نزدیک به ۹۰ درجه را ندارد [۱۶]. ضمن این که دلیل واضحی برای پیشنهاد تغییر علامت کشش خطی با گذر از زاویه ۹۰ درجه ارائه نشده است [۱۶]. پس از پیشنهاد این معادله، مرمور [۱۷] بیان کرد که کشش خطی، علاوه بر زاویه تماس، به انحناى سطح جامد نیز بستگی دارد و درحقیقت، تغییر علامت کشش خطی به همین انحناى سطح وابسته است.

### ۲-۲- کشش خطی در اندازه‌گیری‌های تجربی

به دلیل فرض‌های ساده‌کننده و اختلاف در سامانه‌های مورد بحث بین نظریه‌پردازان، توافقی کلی در خصوص کشش خطی وجود ندارد [۷]. براساس آنچه برای ترشوندگی جزئی سطوح مطلوب توصیف شد، کشش خطی، با کوچک شدن

<sup>2</sup> Tolman Length

<sup>3</sup> Virial

<sup>1</sup> Marmur

است، برای اثر میکروسکوپی، عجیب به نظر می‌رسد. اما این تعریف می‌تواند پسماند زاویه تماس برای سیستم‌های ماکروسکوپی را زیر سؤال ببرد. البته، تأیید صحت این رابطه مستلزم انجام پژوهش‌های بیشتری است. هرچند روش‌های نوین تحلیل مسئله خط تماس در دینامیک مولکولی که بر ترشوندگی نانوقطره استوار نیستند، می‌توانند جایگزین مناسب‌تری برای این دیدگاه باشند [۲۸].

### ۳- ترشوندگی جزئی سطح غیرمطلوب

فارغ از پیچیدگی تحلیل مولکولی مدنظر کندوچ و شیمله، یکی از نکاتی که برای توجیه اختلاف در مقادیر گزارش‌شده تجربی مطرح شد، کیفیت سطوحی است که اندازه‌گیری زاویه تماس روی آن‌ها انجام می‌شود. به این ترتیب، به نظر می‌رسد که وجود ناهمگنی‌های سطحی به راحتی مقدار کشش خطی را تحت تأثیر قرار داده و منجر به استخراج نتایجی بسیار متفاوت با پیش‌بینی‌های نظری می‌شود [۷]. پژوهشگران تجربی، برای این‌که مشکل اختلاف پدیدآمده میان نظریات مبتنی بر ترمودینامیک تعادلی سطح مطلوب با اندازه‌گیری‌های تجربی را رفع کنند، از مفهوم زاویه تماس ظاهری استفاده کردند [۲۹]. به زبانی ساده، زاویه تماس ظاهری، زاویه تماس اندازه‌گیری شده برای ترشوندگی جزئی در آزمایش‌های تجربی است [۳۰]. برای آن‌که بتوان زاویه تماس ظاهری را در ترشوندگی جزئی تعریف کرد، از مدل‌های گوناگونی استفاده شده است. اولین مدل، مدل ونزل<sup>۵</sup> [۳۱] است که وضعیت آن در شکل ۲(الف) مشاهده می‌شود. مدل ونزل، به جز شرط صاف بودن سطح، سایر پیش‌شرط‌های رابطه یانگ را دارد. در واقع، رابطه ونزل برای سطوح ناهمواری که در مقابل مایع نفوذپذیرند ولی اثرات موینگی ندارند، به دست آمده است. این رابطه به صورت زیر بیان می‌شود [۳۱]:

$$\cos(\theta^W) = r_f \cos(\theta^Y) \quad (6)$$

در این رابطه،  $r_f$  ضریب ناهمواری و  $\theta^Y$ ، زاویه تماس تعادلی بستر، در حالت مطلوب است. مدل کسبی-بکستر<sup>۶</sup>

منابع [۲۰ و ۲۱] مراجعه شود. با این حال، این پژوهشگران، مبنای مشخصی را برای انتخاب محدوده انتخاب‌شده با کمک طول تالمن ارائه ندادند. درحالی‌که در دینامیک مولکولی، امکان اندازه‌گیری متغیرهایی نظیر چگالی عددی، به خوبی می‌تواند در معرفی محدوده فصل مشترک نقش آفرینی کند [۲۲ و ۲۳].

مسیری که در تعریف کشش خطی در دینامیک مولکولی وجود دارد با آزمایش‌های تجربی سازگار است. در آزمایش‌های تجربی، به منظور رفع مسئله غیرمطلوب بودن سطح، زاویه تماس تعادلی به سوی زاویه تماس ظاهری<sup>۱</sup> سوق داده شده است. بر همین اساس، جون ژانگ و همکاران [۱۸] از عبارت کشش خطی ظاهری برای تعریف پارامتر بروکا-نیومن در معادله ۳ استفاده کردند [۱۸] این راهکار توسط پژوهشگران دیگر نیز توصیه شده است. کندوچ<sup>۲</sup> [۲۴] نیز در پژوهشی که در خصوص قطرات استوانه‌ای، با کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام داد، به این نکته اشاره کرد که براساس تعریف قطرات استوانه‌ای، زاویه تماس باید مستقل از کشش خطی باشد. وی در نهایت، مقدار عددی ۵ آنگستروم را برای تعیین طول تالمن در فصل مشترک میان نانوقطره و محیط پیشنهاد کرد [۲۵]. این پژوهشگران، مسئله کشش خطی و تأثیر آن بر زاویه تماس را بیشتر بسط دادند و براساس نگرش شیمله و دیتریج [۲۶]، اثر خط تماس بر زاویه تماس قطرات بسیار کوچک را شامل دو قسمت دانستند. کندوچ [۲۴]، کشش خطی را نخست، براساس بسط تیلور، مطرح کرد. دو جمله اول این بسط در معادله زیر آمده است:

$$\Gamma(\theta) = \Gamma_0 + \Gamma_1(\theta - \theta^{app}) \quad (5)$$

او، بخش اول این رابطه ( $\Gamma_0$ ) را که کاملاً مستقل از محل سطح جدایش گیبس است، به نام خط تماس مطلق<sup>۳</sup> ( $\Gamma_0$ ) و بخشی دیگر ( $\Gamma_1$ ) را که به اندازه فصل مشترک وابسته است، به منزله چقرمگی خط تماس<sup>۴</sup> ( $\Gamma_1$ ) تعریف کرد [۲۵ و ۲۷]. باید توجه داشت که در نگاه اول، چنین تعریفی از کشش خطی که به زاویه تماس ظاهری قطرات ماکروسکوپی ( $\theta^{app}$ )، وابسته

<sup>1</sup> Apparent Contact Angle

<sup>2</sup> Matej Kanduč

<sup>3</sup> Pure Line Tension

<sup>4</sup> Line Tension Stiffness

<sup>5</sup> Wenzel

<sup>6</sup> Cassie-Baxter

خط سه‌فازی مرتبطانند [۳۵]. این نکته، به‌ویژه در تحلیل پدیده پسماند زاویه تماس، به‌خوبی قابل مشاهده است [۳۶ و ۳۷]. اما نکته اساسی که پییز به آن اشاره می‌کند، آن است که اگر کار چسبندگی به‌درستی مبنا قرار داده شود، مقادیر حداقل و حداکثر میانگین کار چسبندگی، تعیین‌کننده وضعیت قطره روی سطح خواهند بود. به‌این‌ترتیب، محاسبه میانگین کار چسبندگی، وضع قطره را تعیین خواهد کرد. درحالی‌که نگرش‌های ارائه‌شده توسط وزنل و کُسی [۳۸] بیشتر نوعی محاسبه میانگین برای زوایای تماس ناهمگنی‌ها بود.

مفهوم ارائه‌شده پییز، چند دهه، مورد توجه بیشتر دانشمندان نبود و آن‌ها، به‌منظور آن‌که مبنایی نظری به پژوهش‌های خود بیخشند، از معادلات وزنل و کُسی برای مدل‌سازی سامانه‌های مد نظر خود بهره می‌بردند. اما در سال ۲۰۰۲، اکسترند<sup>۴</sup> [۳۹]، با آزمایشی، توجه پژوهشگران را مجدداً به مسئله صحت این معادلات جلب کرد. در روشی که توسط اکسترند ارائه و سپس به‌وسیله گائو و مک کارتی<sup>۵</sup> بسط داده شد، قطره‌ای روی ناحیه‌ای دایره‌ای‌شکل که ترشوندگی متفاوتی در مقایسه با محیط اطراف خود دارد، قرار داده می‌شود [۴۰]، سپس، با کمک تزریق مایع، قطره بزرگ‌تر شده و تغییر زاویه تماس ظاهری آن، در اثر گذر از ناحیه میانی به بستر محیطی مرز ناهمگنی، اندازه‌گیری می‌شود. این پژوهشگران در نتایج خود، افزون بر این‌که نشان دادند پسماند، متغیر بهتری برای مشخصه‌یابی ترشوندگی یک سطح است، به‌دلیل عدم تطابق نتایج تجربی با معادلات وزنل و کُسی، این معادلات را نیز به‌چالش کشیدند [۳۹ و ۴۰]. اربیل<sup>۶</sup> [۷]، در مروری بر این جدل علمی، به‌خوبی تلاش پژوهشگران مختلف برای اثبات یا رد این معادلات را به‌نمایش گذاشت. اما نکته‌ای که در این بحث‌ها، مدت‌ها، از نظرها دور بود، در سال ۲۰۰۷، توسط مک هیل<sup>۷</sup> [۴۱] مطرح شد. وی در یک بررسی نظری نشان داد که نکته‌ای در خصوص معادلات وزنل و کُسی جا افتاده است و آن فرضیه‌های نانوخته‌ای بود که به استخراج این معادلات منجر شد. در اثبات معادلات وزنل و کُسی - بکستر، بیشتر به جابه‌جایی بی‌نهایت کوچک در ناحیه خط سه‌فازی

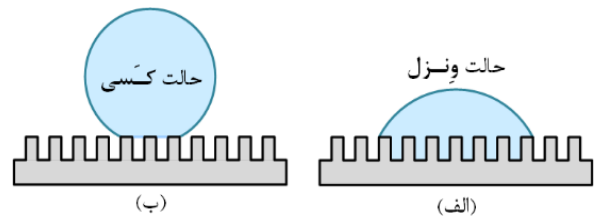
[۳۲]، که در شکل ۲(ب) نمایش داده شده، برای سطح صاف ناهمگن چندفازی جامد، به‌صورت زیر تعریف می‌شود [۳۲]:

$$\cos(\theta^{CB}) = \sum_i f_i \cos\theta_i^Y \quad (7)$$

در این معادله،  $f_i$  برابر با کسر مساحت سطح متشکل از فاز  $i$  است. می‌توان سطح ناهموار را سطحی متشکل از دو فاز هوا و جامد در نظر گرفت. اگر  $\theta_{air}^Y = 180^\circ$  باشد، حالت خاص سطوح ناهموار، به‌صورت زیر، تعریف می‌شود [۳۳]:

$$\cos(\theta^C) = f_S(\cos(\theta_S^Y) + 1) - 1 \quad (8)$$

این دو مدل، رفتاری مخالف یکدیگر را برای سطوح ناهموار در نظر می‌گیرند. معادله وزنل بیان می‌کند که ناهمواری سطح، خواص ترشوندگی سطح را برجسته‌تر می‌کند. به عبارتی، آب‌دوستی و آب‌گریزی سطح، در حضور ناهمواری‌ها، تشدید می‌شود. اما معادله کُسی نشان می‌دهد که وجود ناهمواری موجب به‌دام‌افتادن هوا در زیر قطره می‌شود و در نتیجه، زاویه تماس ظاهری را افزایش می‌دهد.



شکل ۲. وضعیت قطره در حالت‌های (الف) وزنل و (ب) کُسی

### ۳-۱- اثر خط تماس بر زاویه تماس ظاهری

با این‌که استخراج معادلات کُسی و وزنل، به‌منظور بسط معادله یانگ برای سطوح ناهمگن بوده است، برخی پژوهشگران، چند دهه است که چنین معادلاتی را زیر سؤال برده‌اند [۳۴]. در سال ۱۹۴۵، نخستین‌بار، پییز<sup>۱</sup> استدلال کرد که در میان انواع زاویه‌های تماس تعادلی، پس‌روی<sup>۲</sup> و پیش‌روی<sup>۳</sup>، دو زاویه آخر، بر سطوح غیرمطلوب با کار چسبندگی در ناحیه

<sup>4</sup> Extrand

<sup>5</sup> Gao and McCarthy

<sup>6</sup> Erbil

<sup>7</sup> McHale

<sup>1</sup> Pease

<sup>2</sup> Receding

<sup>3</sup> Advancing

مقیاس‌های متفاوت است. گائو و مک کارتی [۴۰]، در بررسی ارزشمندی در سال ۲۰۰۷ میلادی، برای قطره‌ای که روی ناحیه‌ای از سطحی با ترشوندگی متفاوت از محیط اطراف، واقع است، آزمایش‌های ایستا و پویای ترشوندگی را انجام دادند. آن‌ها مشاهده کردند که اگر ناحیه مرکزی بستر، سطحی صاف و آب‌دوست و ناحیه اطراف، سطحی آب‌گریز باشد، زاویه تماس در فاصله کمتر از پانصد میکرومتر از لبه قطره تغییر می‌کند. در مقابل، اگر ناحیه مرکزی، سطحی ناهموار باشد، این فاصله به مقدار ۱۰۰ میکرومتر خواهد رسید [۴۰].

اسمعیلیان و همکاران [۴۴] و [۴۶] در آزمایش‌هایی که روی سطح پلیمری و سوراخ‌دار انجام دادند نیز مقدار ۱۶۰ میکرومتر را برای این عرض اندازه‌گیری کردند. با این حال، به نظر می‌رسد که در این پژوهش‌ها، محدودیت‌های آزمایشگاهی و همچنین، بررسی اثر خط تماس بر زاویه تماس، مانع از ارائه مفهوم مناسبی از ناحیه مورد نظر شده‌اند.

$$w(L) = \left[ \frac{1}{D-L} \int_{-(D-L)/2}^{(D-L)/2} \sigma_L^2(x_0) dx_0 \right]^2 \quad (9)$$

در این رابطه،  $D$ ، طول کل خط سه‌فاز در راستای  $x$ ،  $L$ ، محدوده میانگین‌گیری و  $\sigma_L^2$ ، خطای میانگین مربعات در راستای  $y$  است (شکل ۳). پس از محاسبه  $w$  برای  $L$  های مختلف، می‌توان رابطه توانی  $w \propto L^\xi$  را تعریف کرد. در شرایطی که  $w(L)$  کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بود، توان،  $\xi$ ، موجود در این رابطه دارای محدوده‌ای حدود ۰/۶۶-۰/۷۸ تعریف شده بود. این اندازه‌گیری‌ها معمولاً با کمک میکروسکوپ نوری انجام شدند، اما گام بعدی برای پیشبرد پژوهش‌های مشابه توسط برماشنکو<sup>۳</sup> [۴۸] و در سال ۲۰۱۳ برداشته شد. وی لبه قطره‌ی آب را روی بسترهای پلیمری با ساختار لانه زنبوری، با

توجه شده است، اما نتیجه آن، به کل سطح نسبت داده شده است. این نکته به این معناست که معادلات ونزل و کُسی فقط در صورتی برای سطح ناهمگن قابل‌استفاده هستند که تفاوتی نداشته باشد قطره کجای سطح قرار بگیرد. به بیان دقیق‌تر، این معادلات فقط برای سطوحی که ناهمگنی یکنواخت دارند، کاربرد دارند. در گام بعدی، مک هیل و برخی پژوهشگران [۴۳-۴۱] به اثبات معادله موضعی کُسی-بکستر پرداختند و اشاره کردند که این معادله برای سطوح ناهمگن غیریکنواختی مناسب است که محاسبه میانگین ارائه‌شده کُسی-بکستر، در طول خط تماسی با عرض عملکرد مشخص، اعمال شود. به این ترتیب، از سوء تفاهم‌های بعدی در این مفهوم جلوگیری می‌شود. امروزه، زاویه تماس به برهم‌کنش‌های سه‌فاز در ناحیه خط تماس نسبت داده و توصیه می‌شود تا حد امکان از مدل‌های ونزل و کُسی اجتناب شود [۴۴]، حتی در مقالات معتبر در خصوص پدیده ترشوندگی نیز، فقط از عبارت «تأثیر نواحی اطراف خط سه‌فاز»<sup>۱</sup> سخن گفته می‌شود، اما درباره اندازه و مقیاس مرتبط با آن، با اطمینان، بحث نمی‌شود [۳۰].

#### ۴- ناحیه نزدیک به خط تماس کجاست؟

در مبحث ترمودینامیک مویینگی، خطوط فصل مشترک، با تمامی توصیف‌های هندسی و مکانیکی مرتبط با آن، همچنان مفهوم خط به خود می‌گیرند، در حالی که با تعمیم آن‌ها به سیستم‌های تجربی و شبیه‌سازی مولکولی، این خط به یک محدوده فضایی که حاوی تعداد مشخصی مولکول است، تبدیل می‌شود. در اینجا، نکته اساسی، ارائه تعریفی است که براساس آن، خط سه‌فازی در آزمون ترشوندگی ایستا یا پویا قابل تشخیص باشد تا بتوان خواص و پارامترهایی را به آن نسبت داد و در اندازه‌گیری‌ها از آن استفاده کرد.

#### ۴-۱- تحلیل تجربی ساختار خط تماس سه‌فاز

در نگاه نخست، ترشوندگی، از نیروهای سطحی ناشی می‌شود و بُرد این نیروها می‌تواند به ۱۰۰ نانومتر نیز برسد [۴۵]. با توجه به این نکته، محدوده نانومتری می‌تواند مقیاس اولیه خوبی به دست دهد، ولی آزمایش‌های تجربی حاکی از

<sup>2</sup> Decker and Garoff

<sup>3</sup> Bormashenko

<sup>1</sup> Vicinity



سال ۲۰۱۷، به بررسی تبخیر نانوقطره آب روی بستری از جنس پلی‌متیل‌متاکریلات پرداختند. در این پژوهش، به‌وضوح، به تأثیر لایه فصل مشترک در پخش‌شوندگی اشاره داشته‌اند. در چنین شرایطی، خط تماس سه‌فازی که فصل مشترک فازهای مایع، جامد و گاز است، بخشی از این لایه فصل مشترک را تشکیل می‌دهد. بر این اساس، ارتفاع این ناحیه سه‌فازی، معمولاً برابر با ارتفاع لایه فصل مشترک در نظر گرفته شده است [۵۰ و ۵۱].

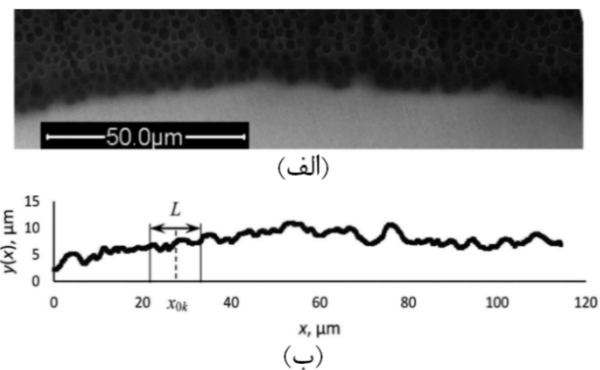
تعریف عرض مؤثر خط سه‌فاز، از جمله نکاتی است که به طور مستقیم در منابع به آن‌ها پرداخته نشده است. در این زمینه، ژانگ<sup>۳</sup> و همکاران [۵۲]، به بررسی پدیده تبخیر یک نانوقطره وان‌دروالسی روی یک جامد مشابه پرداخته‌اند. در این مطالعه، سطح جامد به بخش‌های مجزایی با ترشوندگی متفاوت تقسیم شد. این پژوهشگران به اهمیت برهم‌کنش‌های فیزیکی در نزدیکی خط سه‌فاز اشاره داشتند و پهنای تماسی<sup>۴</sup> با  $2/4$  نانومتر و  $24$  آنگستروم را پیشنهاد دادند. در سال ۲۰۱۲، ریچی<sup>۵</sup> و همکاران [۵۳]، شبیه‌سازی مشابهی با آزمایش‌های گائو و مک‌کارتی، در مقیاس نانو، با کمک دینامیک مولکولی انجام دادند. این پژوهشگران استدلال کردند در برهم‌کنش‌های فیزیکی در چنین سامانه‌هایی، عرض مؤثر خط تماس می‌تواند با فاصله پتانسیل صفر ندارد- جونی مرتب باشد. بر این اساس، عرض مؤثر خط تماس را برابر با  $5$  آنگستروم فرض کردند [۵۳]. اختلاف  $5$  برابری نتایج ارائه‌شده توسط این دو گروه از پژوهشگران، حائز این مطلب مهم است که عوامل دیگری در مقدار عرض مؤثر خط تماس سه‌فاز تأثیرگذارند. باین‌حال، همچنان پژوهش جامع و کاملی در این زمینه انجام نشده است.

## ۵- بنیان پسماند و گیرکردن خط تماس سه‌فاز

تا به اینجا تلاش شد مهم‌ترین مفاهیم در تعریف خط تماس سه‌فازی و اثر آن بر زاویه تماس ارائه شود. در بخش پایانی این مقاله، به یکی دیگر از انواع برهم‌کنش خط تماس سه‌فازی با سطح پرداخته می‌شود. گیرکردن خط سه‌فازی،

کمک میکروسکوپی الکترونی روبشی محیطی<sup>۱</sup> بررسی کرد. شکل ۳(الف)، لبه تصویربرداری‌شده و شکل ۳(ب)، ناحیه استخراج‌شده از آن با کمک پردازش تصویر را نمایش می‌دهد. مقدار  $w(L)$ ، در این پژوهش، در محدوده کمتر از  $3$  میکرومتر گزارش شده است که با مقادیر برداشت‌شده توسط میکروسکوپ نوری بسیار متفاوت است. باین‌حال، توان،  $\xi$ ، موجود در این رابطه دارای مقداری در حدود  $0/62$  است.

ایلیو<sup>۲</sup> و همکاران [۴۹] نشان دادند که می‌توان طول مشخصه‌ای  $L = L_h$  را تعریف کرد که بر اساس آن،  $\xi$  به مقادیر  $\xi_s$ ، برای مقیاس‌های کوتاه‌برد و  $\xi_l$ ، برای مقیاس‌های بلندبرد تقسیم شود. این مقادیر به ناهمواری‌ها، ناهمگنی‌ها و خواص ترشوندگی سطح اطراف خط سه‌فاز بستگی دارند. باین‌حال، پژوهش‌های بیشتری برای تعیین اختلاف تأثیر ناهمگنی فیزیکی و شیمیایی، در مقیاس‌های مختلف و به‌ویژه برای مایعات مختلف، مورد نیاز خواهد بود.



شکل ۳. (الف) بخش روشن لبه قطره آب روی بستری متخلخل و (ب) ساختار لبه قطره که با کمک پردازش تصویر استخراج شده است [۴۸]

## ۴-۲- ناحیه نزدیک خط تماس و دینامیک مولکولی

هنگامی که قطره آب روی بستری جامد با کمک دینامیک مولکولی شبیه‌سازی می‌شود، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی موجب نظم‌یابی مولکول‌های آب در ناحیه‌ای از قطره که در تماس با بستر است، می‌شوند. لایه‌ای از مولکول‌های آب که در این شرایط نظم می‌یابند، به نام «لایه فصل مشترک» شناخته می‌شود. فروتن و همکاران [۲۲]، در

<sup>3</sup> Zhang

<sup>4</sup> Contact Band

<sup>5</sup> Ritchie

<sup>1</sup> Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

<sup>2</sup> Iliev

می‌تواند حالتی معادل با یکی از این حالات نیمه‌تعادلی را نیز به‌خود بگیرد و زاویه تماس متفاوتی را پدید آورد. زاویه تماس پیشروی و پسروی، جزء این حالات تعادل نیمه‌پایدار هستند؛ زیرا با اعمال تحریک مکانیکی و به عبارتی، تأمین انرژی لازم برای عبور از سد انرژی، به حالت پایدارتری تغییر می‌کنند [۵۴]. زاویه تماس پیشروی و پسروی اندازه‌گیری شده به‌صورت تجربی، مقدار بیشینه و کمینه زاویه تماس در حالت تعادل نیمه‌پایدار را نشان می‌دهد. ناهمواری‌ها می‌توانند باعث گیرکردن خط سه‌فازی و مانع رسیدن قطره به حالت تعادل شوند. در این حالت، قطره‌ای که در حال پیشروی است به‌صورت ظاهری، در زاویه تماس بیشتر و قطره در حال پسروی، در زاویه تماس کمتر، ثابت می‌ماند [۳].

تفاوت زاویه تماس تعادلی و زاویه تماس پیشروی و پسروی نشان می‌دهد که نیروی گیرکردنی وجود دارد که قطره را از حرکت به‌سمت تعادل باز می‌دارد [۶]. گیرکردن خط سه‌فاز تا زمانی ادامه می‌یابد که زاویه تماس ظاهری با زاویه تماس پیشروی یا پسروی برابر شود. همان‌طور که در شکل ۴(ب) مشاهده می‌شود، کشش سطحی موازنه‌نشده، به دلیل تفاوت زاویه تعادلی و زاویه پیشروی و پسروی، باعث ایجاد نیروی محرکه در جهت آزادکردن خط تماس می‌شود [۱۵]. این نیرو در واحد طول خط سه‌فاز، از رابطه زیر به‌دست می‌آید [۵۵]:

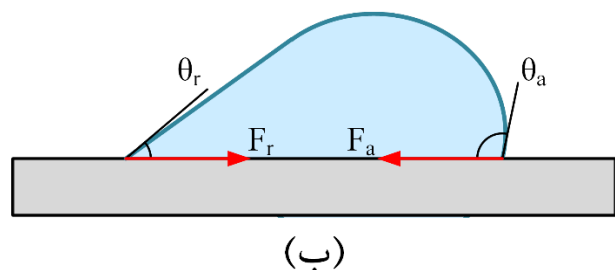
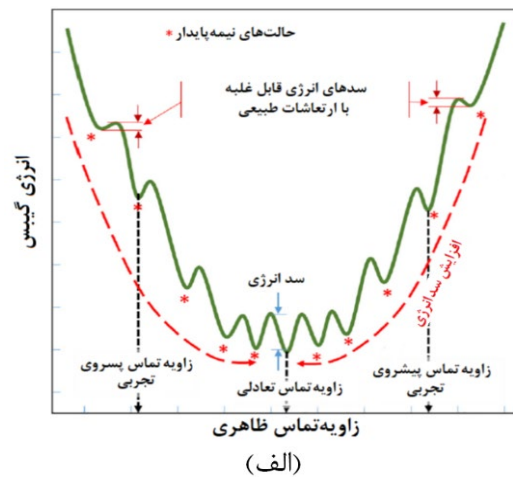
$$F_p = F_R - F_a = \gamma_{LV} |\cos(\theta_x) - \cos(\theta^y)| \quad (10)$$

در این رابطه،  $\gamma_{LV}$ ، کشش خطی مایع،  $\theta^y$ ، زاویه تماس تعادلی یا نگ،  $\theta_x$ ، بسته به موقعیت، می‌تواند زاویه پیشروی یا پسروی باشد.

#### ۵-۱- درک دقیق‌تری از پسماند با کمک نیروی چسبندگی

روش‌های جدید با کمک سامانه‌های اندازه‌گیری دقیق می‌توانند به درک بهتر برهم‌کنش خط تماس سه‌فازی با سطح کمک کنند. این روش‌ها که مبتنی بر اندازه‌گیری نیروی چسبندگی هستند، با استفاده از یک میکروسنج نیرو، به تحلیل نیرویی می‌پردازند. درحقیقت، راهکار روش ویلهلمی<sup>۱</sup>، در

رخدادی است که به طرح مسئله پسماند بر سطوح غیرمطلوب منجر می‌شود. انواع روش‌های اندازه‌گیری آن پسماند، در منابع، در دسترس است [۳۶ و ۳۷]. بهترین راه برای درک بنیان مسئله پسماند، در نظر گرفتن تغییرات انرژی گیس قطره واقع بر سطحی ناهمگن یا ناصاف است. مقادیر این انرژی در زوایای تماس ظاهری مختلف، بر حسب زاویه تماس ظاهری، در شکل ۴، به‌صورت طرح‌واره دیده می‌شود [۳۰].



شکل ۴. (الف) نموداری از طرح‌واره تغییرات انرژی گیس قطره واقع بر سطح ناهمگن که بر حسب زاویه تماس ظاهری، رسم شده است [۳۰] و (ب) تصویر قطره روی سطح جامد و نیروی موازنه‌نشده به دلیل تفاوت زاویه تعادلی و زاویه پیشروی و پسروی

مشاهده می‌شود که قطره روی سطح واقعی، دارای چندین حالت نیمه‌تعادلی است. درحالی‌که روی سطح مطلوب، نمودار صاف و دارای مقدار کمینه‌ای است. پایدارترین زاویه تماس، به زاویه‌ای گفته می‌شود که انرژی آزاد گیس، در آن حالت، کمترین مقدار را داشته باشد. با این توضیحات، محدودیت مدل‌های ونزل و کسبی - بکستر بهتر درک می‌شود. باید در نظر داشت فقط در حالتی می‌توان از این مدل‌ها استفاده کرد که زاویه تماس تعادلی پدید آمده باشد؛ چراکه مایع

<sup>1</sup> Wilhelmy

و پس‌روی، قابل‌اندازه‌گیری خواهد بود. علاوه بر این دو متغیر، سد نیروی پخش‌شوندگی خودبه‌خودی یا پیشروی خودبه‌خودی ( $\Delta F_A$ ) و سد نیروی جدایش خودبه‌خودی یا پس‌روی خودبه‌خودی ( $\Delta F_R$ ) قابل‌اندازه‌گیری خواهد بود [۳۰] باتوجه به این‌که سطح تماس قطره با بستر در طول این آزمایش تغییر می‌کند، می‌توان مقدار نیروی هر مرحله را در مقایسه با طول خط تماس و با کمک معادله زیر، تراز کرد [۳۰]:

$$dF_{ij} = \left| d \left( \frac{F}{L} \right)_{ij} \right| \quad (11)$$

به این ترتیب، با در نظر گرفتن مقادیر نیروی پخش‌شوندگی،  $F_{in}$  و نیروی جدایش،  $F_{off}$ ، می‌توان مقادیر سد نیرو در برابر پیشروی و پس‌روی خودبه‌خودی را به‌صورت زیر تخمین زد:

$$\Delta F_A = \frac{1}{2\pi} \left| \left( \frac{F_{in}}{R_{in}} - \frac{F_{MA}}{R_{MA}} \right) \right| \quad (12)$$

$$\Delta F_R = \frac{1}{2\pi} \left| \left( \frac{F_{off}}{R_{off}} - \frac{F_{MA}}{R_{MA}} \right) \right| \quad (13)$$

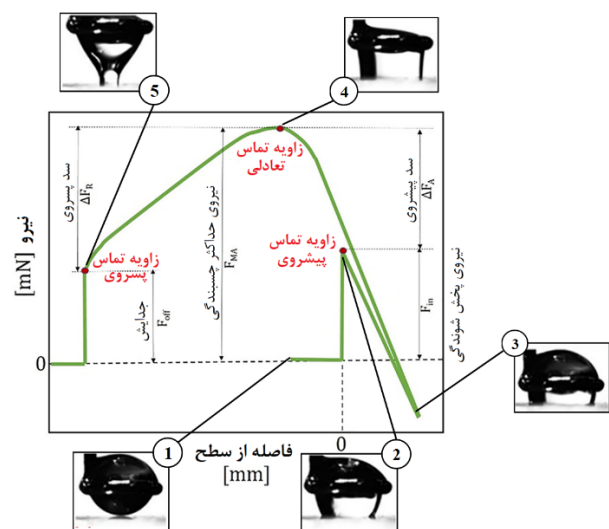
این روش که برتری ویژه‌ای به راهکارهای معمول بررسی ترشوندگی دارد، در ترکیب با دیگر روش‌های پیشرفته تصویربرداری می‌تواند به بررسی دقیق‌تر پدیده گیرکردن خط سه‌فاز بر سطوح پیچیده‌تر منجر شود [۵۷]. با این حال، کلیه این روش‌ها همچنان بر مشخصه‌یابی موضعی سطوح استوارند. اگر سطحی، شیب ترشوندگی داشته باشد، آزمون‌های پسماند بهتر می‌توانند آن را مشخصه‌یابی کنند.

## ۵-۲- نظریه دینامیک مولکولی در خصوص گیرکردن خط

### تماس سه‌فاز در نانو قطره‌ها

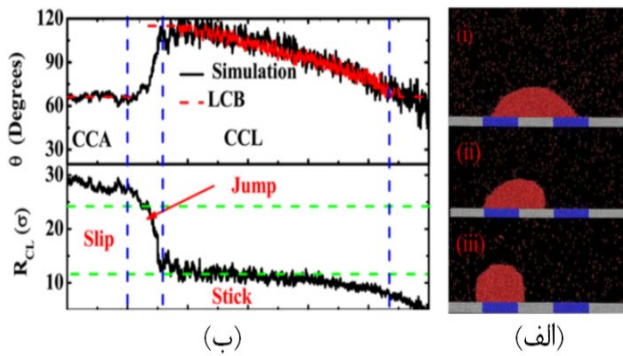
تحلیل نیرو برای جابه‌جایی لبه قطره یا حتی تحلیل‌های مکانیکی برای به‌دست‌آوردن مقدار کشش خط سه‌فاز، از جمله پژوهش‌های مهم در بررسی‌های نوین دینامیک مولکولی هستند [۵۸ و ۵۹]. با وجود این، بحث درباره مسئله گیرکردن خط سه‌فاز، براساس نظریات و آزمایش‌های انجام‌شده، بسیار ساده‌تر از بررسی آن از منظر دینامیک مولکولی است. در مباحث نظری، مسئله گیرکردن به‌راحتی با عدم‌تحرك و نیروی

مشخصه‌یابی سطوح، به یک قطره تعمیم داده شده است [۲ و ۳۶]. در این دستگاه، یک حلقه متصل به میکروسنج نیرو، یک قطره آب را دربر می‌گیرد. به‌منظور ممانعت از حرکت قطره در راستای حلقه، جنس آن ابرآب‌گریز است. با نزدیک‌کردن این حلقه و قطره محدود به آن به سطح، ضمن اندازه‌گیری نیروی اعمالی در وضعیت‌های مختلف، با کمک تصویربرداری، زاویه تماس نیز اندازه‌گیری می‌شود. در آزمون‌هایی که معمولاً به این روش انجام می‌شوند، منحنی نیروی به‌دست‌آمده مشابه شکل ۵ است [۳۰ و ۵۶].



شکل ۵. منحنی به‌دست‌آمده در آزمایش سنجش نیروی چسبندگی قطره (تصاویر قطره، به‌ترتیب، برای مراحل انجام آزمایش شماره‌گذاری شده‌اند) [۳۰ و ۵۶]

نخست، در نیروی صفر (وضعیت ۱)، قطره به سطح نزدیک می‌شود. پس از برقراری تماس با سطح، قطره به‌صورت خودبه‌خودی روی سطح پخش می‌شود. در صورت نیاز، با بیشتر پایین آوردن حلقه، فرایند پخش شدن ادامه می‌یابد و زاویه تماس پیشروی نیز اندازه‌گیری می‌شود (وضعیت ۲ تا ۳). پس از آن، مرحله پس‌روی است و با کمک آن، حداکثر نیروی چسبندگی،  $F_{MA}$ ، قابل‌اندازه‌گیری است که در وضعیت ۴ رخ می‌دهد. با عبور از اوج منحنی نیرو، سطح تماس قطره با سطح کاهش می‌یابد و زاویه تماس پس‌روی سنجیده می‌شود (وضعیت ۵). با ادامه این روند، جدایش کل قطره به‌صورت پیوسته از سطح رخ می‌دهد یا قطره دو تکه می‌شود و بخشی از آن روی سطح باقی می‌ماند. با کمک این روش، نیروی پخش‌شوندگی و چسبندگی قطره به‌همراه زاویه تماس پیشروی



شکل ۶. (الف) وضعیت قطره در حین تبخیر روی بستری با نوارهای ناهمگنی و (ب) منحنی بالا تغییرات زاویه تماس در حین تبخیر و نمودار پایین تغییرات شعاع قطره را نشان می‌دهند که به‌وضوح نمایانگر پرشی تدریجی از وضعیتی به وضعیت دیگر است [۵۲]

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، قابلیت جابه‌جایی خط تماس و تغییر متعاقب زاویه تماس، دو روی یک سکه هستند. این موضوع، به حالت‌های نیمه‌پایدار ترمودینامیکی ارتباط دارد. با این حال، تفاوت اساسی در این است که در اینجا، معیار سنجش پدیده گیرکردن خط تماس، تغییر ناگهانی سرعت جابه‌جایی آن است. فروتن و همکاران [۵۰]، از همین مفهوم استفاده کردند و نشان دادند که نوسانات سطحی یک بستر گرافنی می‌تواند موجب سرکوب پدیده گیرکردن در مقیاس نانو شود. چنین راهکاری حتی امکان تعمیم یافتن به ابعاد ماکروسکوپی را نیز دارد و می‌تواند از پدیده الکتروترشوندگی<sup>۳</sup> [۶۴] یا ساختارهای مغناطیسی [۶۵] بهره‌گیرد. با این حال، این نکته و اهمیت ارائه تعریف دقیق از خط سه‌فاز و خواص فیزیکی آن، همچنان نیازمند پژوهش‌های دقیق‌تری در زمینه دینامیک مولکولی است که این روش، توان تحلیل پدیده‌های موضعی مرتبط با خط تماس سه‌فاز را دارد.

## ۶- نتیجه‌گیری

در این مقاله، مسئله خط تماس سه‌فازی و پدیده‌های مرتبط با آن، در روند ترشوندگی جزئی، بررسی شد. در ابتدا، با تعریف گیبس، در خصوص فصل مشترک‌های تک‌بعدی و ترشوندگی جزئی در سطح مطلوب، بحث شد و نشان داده شد که طبق معادله اصلاح‌شده یانگ، عبارت بروکا- نیومن، بر

اعمالی بر خط تماس سه‌فازی مورد بحث قرار می‌گیرد. در آزمایش‌های تجربی نیز پدیده‌هایی نظیر گیرکردن- لغزش<sup>۱</sup> قابل مشاهده است که طبق بحث پیشین، با کمک تحلیل‌های نیرو قابل درک و تفسیر است. اما در مقیاس نانو، لازم است تحرک یا عدم تحرک مجموعه‌ای از مولکول‌های آب ارزیابی شود. از طرف دیگر، با کمترشدن تعداد مولکول‌های یک نانوقطره، میزان انرژی جنبشی در دسترس، افزایش چشمگیری می‌یابد. با افزایش این انرژی، نمود آن بر تحرک بیشتر و پدیده خودنفوذی، قابل رؤیت می‌شود [۶۰]. در خصوص نانوقطره آب، مشاهده شده است که ضریب خودنفوذی با تعداد مولکول‌های آب موجود در یک نانوقطره واقع بر گرافن، رابطه عکس و نمایی دارد [۶۱]. این مسئله، تحلیل گیرکردن خط سه‌فازی را تحت‌الشعاع قرار می‌دهد. به عبارتی، در نگاه نخست، اگر یک نانوقطره روی یک بستر، همواره در تحرک باشد، سخن گفتن از گیرکردن خط سه‌فازی، بی‌معنا خواهد بود.

در سال ۲۰۱۵، پدیده تبخیر بر سطح حاوی بخش‌های مختلف آب‌گریز و آب‌دوست، با کمک دینامیک مولکولی بررسی شد [۵۲]. این مقاله که از اولین مقالات جامعی است که تبخیر را در مقیاس نانو، اما با کمک پدیده‌های ماکروسکوپی، بررسی کرده است، دیدگاه مهمی را در خصوص این موضوع ارائه داده است. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که در منحنی پایین، تغییرات شعاع قطره از وضعیتی به وضعیتی دیگر، مانند آنچه که در تجربه مشاهده می‌شود، ناگهان اتفاق نمی‌افتد [۵۲]. بنا به نظر این پژوهشگران و برخی پژوهشگران بعدی، گیرکردن خط سه‌فازی، از لحاظ نظری و تجربی، در دینامیک مولکولی وجود ندارد. پدیده‌ای که در این ابعاد مشاهده می‌شود صرفاً کاهش شدید در سرعت جابه‌جایی لبه قطره است [۵۲، ۶۲ و ۶۳]. به این ترتیب، مسئله خودنفوذی نیز با جابه‌جایی خط سه‌فاز پیوند داده می‌شود.

ژانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۶۲] نیز نشان دادند که اگر به مسئله گیرکردن خط تماس سه‌فازی از این منظر دقت شود، این عملکرد می‌تواند با کمک انرژی آزاد گیبس تحلیل شود. این روش مشابه تحلیلی است که در مفاهیم نظری پیشنهاد شده است.

<sup>1</sup> Stick-Slip

<sup>2</sup> Zhang

<sup>3</sup> Electrowetting

- membrane", *International Journal of Engineering*, Vol. 31, No. 8, (2018), 1381-1388. <https://doi.org/10.5829/ije.2018.31.08b.29>
5. Shahroudi, H., Vaezi, M. R., Eshaghi, A., Kazemzadeh, A., "Fabrication of PMMA-SiO<sub>2</sub> super-hydrophilic transparent nanocomposite coating", *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 9, No. 2, (2020), 1-8. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.216696.1072>
  6. De Gennes, P. G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D., *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, Springer Science & Business Media, (2013). <https://doi.org/10.1063/1.1878340>
  7. Amirfazli, A., Neumann, A. W., "Status of the three-phase line: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 110, No. 3, (2004), 121-141. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.05.001>
  8. Gokhale, S. J., Plawsky, J. L., Wayner, P. C., "Effect of interfacial phenomena on dewetting in dropwise condensation", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 104, No. 1, (2003), 175-190. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00041-1)
  9. Majhy, B., Priyadarshini, P., Sen, A. K., "Effect of surface energy and roughness on cell adhesion and growth – Facile surface modification for enhanced cell culture", *RSC Advances*, Vol. 11, (2021), 15467-15476. <https://doi.org/10.1039/D1RA02402G>
  10. Gibbs, J. W., *The Scientific Papers of J.W. Gibbs*, Dover Publications, New York, (1961). [https://books.google.com/books/about/The\\_Scientific\\_Papers\\_of\\_J\\_W\\_Gibbs.html?id=a-2zQEACAAJ](https://books.google.com/books/about/The_Scientific_Papers_of_J_W_Gibbs.html?id=a-2zQEACAAJ)
  11. Boruvka, L., Neumann, A. W., "Generalization of the classical theory of capillarity", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 66, No. 12, (1977), 5464-5476. <https://doi.org/10.1063/1.433866>
  12. Neumann, A. W., David, R., Zuo, Y., *Applied Surface Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> Ed., CRC Press, (2010). <https://doi.org/10.1201/EBK0849396878>
  13. Young, T., "An essay on the cohesion of fluids", *Journal of Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series I*, Vol. 95, No. 1, (1805), 171-172. <https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>
  14. 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*, Vol. 345, No. 1, (2009), 163-165. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.054>
  15. Wu, J., Xia, J., Lei, W., Wang, B. P., "Advanced understanding of stickiness on superhydrophobic surfaces", *Scientific Reports*, Vol. 3, No. 1, (2013), 3268. <https://doi.org/10.1038/srep03268>
  16. Marmur, A., "Line tension and the intrinsic contact angle in solid–liquid–fluid systems", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 186, No. 2, (1997), 462-466. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4666>
  17. Marmur, A., Krasovitski, B., "Line tension on curved surfaces: Liquid drops on solid micro- and nanospheres", *Langmuir*, Vol. 18, No. 23, (2002), 8919-8923. <https://doi.org/10.1021/la026167i>
  18. Zhang, J., Wang, P., Borg, M. K., Reese, J. M., Wen, D., "A critical assessment of the line tension determined by the modified young's equation", *Physics of Fluids*, Vol. 30, No. 8, (2018), 082003. <https://doi.org/10.1063/1.5040574>
  19. Anisimov, M. A., Bertrand, C. E., "Chapter 7: Thermodynamics of fluids at meso and nano scales", *Applied Thermodynamics of Fluids*, The Royal Society of Chemistry, (2010), 172-214. <https://doi.org/10.1039/9781849730983-00172>
  20. Blokhuis, E. M., Kuipers, J., "Thermodynamic expressions for the Tolman length", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 124, No. 7, (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2167642>
  21. Lei, Y. A., Bykov, T., Yoo, S., Zeng, X. C., "The Tolman length: Is it positive or negative?", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 44, (2005). <https://doi.org/10.1021/ja054297i>
  22. Foroutan, M., Zahedi, H., Esmaeilian, F., "Temperature effects on spreading of water nano-droplet on poly (methyl methacrylate): A molecular dynamics simulation study", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 55, No. 20, (2017), 1532-1541. <https://doi.org/10.1002/polb.24409>
  23. Foroutan, M., Fatemi, S. M., Esmaeilian, F., Fadaei Naeini, V., Baniassadi, M., "Contact angle hysteresis and motion behaviors of a water nano-droplet on suspended graphene under temperature

مبنای کشش خطی، بر زاویه تماس تأثیر می‌گذارد. اما به دلیل آن‌که سطوح واقعی مطلوب نیستند، نتایج تجربی، اختلاف قابل توجهی با یکدیگر داشت. برای حل این مشکل، دینامیک مولکولی به بحث پیچیده کشش خطی ظاهری و چقرمگی آن روی آورد. در ادامه، با بررسی ترشوندگی غیرمطلوب، اثر ناهمگنی‌های سطحی بر زاویه تماس مشخص شد و نشان داده شد که پدیده خط تماس سه‌فازی و نواحی اطراف آن، مستقیماً، بر زاویه تماس ظاهری تأثیر می‌گذارد. به‌منظور ارائه تعریفی دقیق از ناحیه خط سه‌فاز، روش بررسی ساختار لبه قطره در آزمایش‌های تجربی توصیف شد. همچنین، بیان شد که در سامانه‌های مقیاس نانو، مقدار دقیقی برای عرض ناحیه سه‌فازی ارائه نشده است، هرچند ارتفاع آن با کمک روش‌هایی قابل استخراج است. در ادامه، به بررسی مهم‌ترین نوع برهم‌کنش خط سه‌فازی با سطوح غیرمطلوب که به گیرکردن خط سه‌فاز مشهور است، پرداخته شد و بنیان رخ‌دادن پسماند زاویه تماس، بررسی و با کمک تعریف روش‌های نوین اندازه‌گیری نیروی چسبندگی، روش تحلیل ناهمگنی‌ها ارتقا داده شد. در نتیجه، نشان داده شد که روش‌های نوین، از نیروی چسبندگی برای بررسی ناهمگنی‌های سطح استفاده می‌کنند. در پایان، مسئله گیرکردن خط سه‌فاز در مقیاس نانو تحلیل شد و اختلاف تعریف آن، در این مقیاس، با مقیاس ماکروسکوپی بیان شد.

## ۷- سپاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای مهندس علی عسجدی که ما را در تهیه این مقاله یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌کنیم.

## مراجع

1. Lindsay, S. M., *Introduction to Nanoscience*, Oxford University Press, (2010). <https://www.chemistry.nat.fau.eu/files/2017/07/Intro-to-Nanoscience.pdf>
2. Adamson, A. W., Gast, A. P., "The solid-liquid interface-contact angle", *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley-Interscience Publication, New York, (1997), 347-389. <https://doi.org/10.1021/ed060pA322>
3. Meier, G. H., *Thermodynamics of Surfaces and Interfaces: Concepts in Inorganic Materials*, Cambridge University Press, (2014). <https://doi.org/10.1017/CBO9781139047029>
4. Akhair, S. H., Harun, Z., Basri, H., Ahmad, R. A., Rashid, A. Q., Azhar, F. H., "Hydrophobicity properties of graphite and reduced graphene oxide of the polysulfone (PSf) mixed matrix

43. Shardt, N., Elliott, J. A. W., "Gibbsian thermodynamics of Cassie-Baxter wetting (Were Cassie and Baxter wrong? revisited)", *Langmuir*, Vol. 34, No. 40, (2018), 12191-12198. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02062>
44. Esmacilian, F., Riahifar, R., Sahba Yaghmaee, M., Raissi, B., "Barras-ye tajrobi-ye tasir-e sath-e tamas va khatt-e tamas se faz bar pishbini-ye modelha-ye tarshavandegy bar varagh-e acrylic-e mashinkari shode ba lazer-e CO<sub>2</sub> [Experimental investigation of the effect of contact area and the triple-phase contact line on the applicability of the wetting models to laser-etched cast acrylic sheet]", *Proceedings of 16<sup>th</sup> National Seminar on Surface Engineering*, Iranian Society of Surface Science and Technology, Materials and Energy Research Center (MERC), (2016). (In Farsi). <https://www.sid.ir/Fa/Seminar/ViewPaper.aspx?ID=41787>
45. Starov, V. M., "Surface forces action in a vicinity of three phase contact line and other current problems in kinetics of wetting and spreading", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 161, No. 1, (2010), 139-152. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.002>
46. Esmacilian, F., Sahba Yaghmaee, M., Riahifar, R., Raissi, B., "Comparison of wetting models and geometrical analysis in describing the effect of cavity number, size, and position on apparent contact angle", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 31, No. 12, (2017), 1338-1347. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1256633>
47. Decker, E. L., Garoff, S., "Contact angle hysteresis: the need for new theoretical and experimental models", *The Journal of Adhesion*, Vol. 63, No. 1-3, (1997), 159-185. <https://doi.org/10.1080/00218469708015219>
48. Bormashenko, E., Musin, A., Whyman, G., Barkay, Z., Zinigrad, M., "Revisiting the fine structure of the triple line", *Langmuir*, Vol. 29, No. 12, (2013), 14163-14167. <https://doi.org/10.1021/la403086w>
49. Iliev, P., Pesheva, N., Iliev, S., "Roughness of the contact line on random self-affine rough surfaces", *Physical Review E*, Vol. 98, No. 6, (2018), 060801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.060801>
50. Foroutan, M., Fatemi, S. M., Esmacilian, F., Fadaei Naeini, V., "Evaporation of water on suspended graphene: Suppressing the effect of physically heterogeneous surfaces", *Langmuir*, Vol. 34, No. 46, (2018), 14085-14095. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03120>
51. Zhang, J., Leroy, F., Müller-Plathe, F., "Evaporation of nanodroplets on heated substrates: A molecular dynamics simulation study", *Langmuir*, Vol. 29, No. 31, (2013), 9770-9782. <https://doi.org/10.1021/la401655h>
52. Zhang, J., Müller-Plathe, F., Leroy, F., "Pinning of the contact line during evaporation on heterogeneous surfaces: Slowdown or temporary immobilization? insights from a nanoscale study", *Langmuir*, Vol. 31, No. 27, (2015), 7544-7552. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01097>
53. Ritchie, J. A., Yazdi, J. S., Bratko, D., Luzar, A., "Metastable sessile nanodroplets on nanopatterned surfaces", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 15, (2012), 8634-8641. <https://doi.org/10.1021/jp300166h>
54. Marmur, A., "Solid-surface characterization by wetting", *Annual Review of Materials Research*, Vol. 39, No. 1, (2009), 473-489. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132425>
55. Nadkarni, G. D., Garoff, S., "An investigation of microscopic aspects of contact angle hysteresis: Pinning of the contact line on a single defect", *Europhysics Letters (EPL)*, Vol. 20, No. 6, (1992), 523-528. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/20/6/009>
56. Sun, Y., Jiang, Y., Choi, C., Xie, G., Liu, Q., Drelich, J., "Direct measurements of adhesion forces of water droplets on smooth and patterned polymers", *Surface Innovations*, Vol. 6, No. 1-2, (2018), 93-105. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00049>
57. Paxson, A. T., Varanasi, K. K., "Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces", *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, (2013), 1492. <https://doi.org/10.1038/ncomms2482>
58. Bey, R., Coasne, B., Picard, C., "Probing the concept of line tension down to the nanoscale", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 152, No. 9, (2020), 094707. <https://doi.org/10.1063/1.5143201>
59. Wagemann, E., Wang, Y., Das, S., Mitra, S. K., "Wettability of nanostructured hexagonal boron nitride surfaces: Molecular dynamics insights on the effect of wetting anisotropy", *Physical* gradient", *Physics of Fluids*, Vol. 30, No. 5, (2018), 052101. <https://doi.org/10.1063/1.5021547>
24. Kanduč, M., "Going beyond the standard line tension: Size-dependent contact angles of water nanodroplets", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 147, No. 17, (2017), 174701. <https://doi.org/10.1063/1.4990741>
25. Kanduč, M., Eixeres, L., Liese, S., Netz, R. R., "Generalized line tension of water nanodroplets", *Physical Review E*, Vol. 98, No. 3, (2018), 032804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.98.032804>
26. Schimmele, L., Dietrich, S., "Line tension and the shape of nanodroplets", *The European Physical Journal E*, Vol. 30, No. 4, (2009), 427. <https://doi.org/10.1140/epje/i2009-10542-3>
27. Schimmele, L., Dietrich, S., Napiórkowski, M., "Conceptual aspects of line tensions", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 127, No. 16, (2007), 164715. <https://doi.org/10.1063/1.2799990>
28. Imaizumi, Y., Omori, T., Kusudo, H., Bistafa, C., Yamaguchi, Y., "Wilhelmy equation revisited: A lightweight method to measure liquid-vapor, solid-liquid, and solid-vapor interfacial tensions from a single molecular dynamics simulation", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 153, No. 3, (2020), 034701. <https://doi.org/10.1063/5.0011979>
29. Esmacilian, F., Sahba Yaghmaee, M., Riahifar, R., Raissi, B., "Barras-ye tahlili-ye raveshha-ye andazegiri-ye zavvey-e tamas-e zaheri [Analytical study of apparent contact angle measurement methods]", *Journal of Iranian Ceramic Society*, Vol. 11, No. 3, (2015), 33-41. (In Farsi). <http://jicers.ir/article-1-166-fa.html&sw=>
30. Drelich, J. W., "Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 267, (2019), 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.02.002>
31. Wenzel, R. N., "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 28, No. 8, (1936), 988-994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
32. Cassie, A. B. D., Baxter, S., "Wettability of porous surfaces", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 40, (1944), 546-551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>
33. Cassie, A. B. D., "Contact angles", *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 3, (1948), 11-16. <https://doi.org/10.1039/DF9480300011>
34. Erbil, H. Y., "The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review" *Surface Science Reports*, Vol. 69, No. 4, (2014), 325-365. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2014.09.001>
35. Pease, D. C., "The significance of the contact angle in relation to the solid surface", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 49, No. 2, (1945), 107-110. <https://doi.org/10.1021/j150440a007>
36. Esmacilian, F., Sahba Yaghmaee, M., Riahifar, S. R., Raissi, B., "Zavye-ye tamas va masale-ye pasmand-e tar shavandegi: Bonyan va raveshha-ye andazegiri-ye an [Contact angle and the hysteresis dilemma: fundamentals and measurement methods]", *Donyay-e Nano*, Vol. No. 40, (2015), 75-81. (In Farsi). [http://donyayenano.ir/article\\_45976.html](http://donyayenano.ir/article_45976.html)
37. Eral, H. B., Oh, J. M., "Contact angle hysteresis: A review of fundamentals and applications", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 291, No. 2, (2013), 247-260. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2796-6>
38. Bormashenko, E., "Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 222, (2015), 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.02.009>
39. Extrand, C. W., "Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces", *Langmuir*, Vol. 18, No. 21, (2002), 7991-7999. <https://doi.org/10.1021/la025769z>
40. Gao, L., McCarthy, T. J., "How Wenzel and Cassie were wrong", *Langmuir*, Vol. 23, No. 7, (2007), 3762-3765. <https://doi.org/10.1021/la062634a>
41. McHale, G., "Cassie and Wenzel: Were they really so wrong?", *Langmuir*, Vol. 23, No. 15, (2007), 8200-8205. <https://doi.org/10.1021/la7011167>
42. Swain, P. S., Lipowsky, R., "Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at Cassie's and Wenzel's laws", *Langmuir*, Vol. 14, No. 23, (1998), 6772-6780. <https://doi.org/10.1021/la980602k>

63. Zhang, J. J., Huang, H., Lu, X. Y., "Molecular dynamics study of binary nanodroplet evaporation on a heated homogeneous substrate", *Langmuir*, Vol. 36, No. 13, (2020), 3439-3451. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00019>
64. Han, Z., Tay, B., Tan, C., Shakerzadeh, M., Ostrikov, K., "Electrowetting control of Cassie-to-Wenzel transitions in superhydrophobic carbon nanotube-based nanocomposites", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 10, (2009), 3031-3036. <https://doi.org/10.1021/nn900846p>
65. Grigoryev, A., Tokarev, I., Kornev, K. G., Luzinov, I., Minko, S., "Superomniphobic magnetic microtextures with remote wetting control", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, No. 31, (2012), 12916-12919. <https://doi.org/10.1021/ja305348n>
- Chemistry Chemical Physics*, Vol. 22, No. 4, (2020), 2488-2497. <https://doi.org/10.1039/C9CP06708F>
60. Tsimpanogiannis, I. N., Moulton, O. A., Franco, L. F. M., Spera, M. B. d. M., Erdős, M., Economou, I. G., "Self-diffusion coefficient of bulk and confined water: A critical review of classical molecular simulation studies", *Molecular Simulation*, Vol. 45, No. 4-5, (2019), 425-453. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1511903>
61. Ma, M., Tocci, G., Michaelides, A., Aeppli, G., "Fast diffusion of water nanodroplets on graphene", *Nature Materials*, Vol. 15, No. 1, (2016), 66-71. <https://doi.org/10.1038/nmat4449>
62. Zhang, J., Huang, H., Lu, X. Y., "Pinning-depinning mechanism of the contact line during evaporation of nanodroplets on heated heterogeneous surfaces: A molecular dynamics simulation", *Langmuir*, Vol. 35, No. 19, (2019), 6356-6366. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00796>