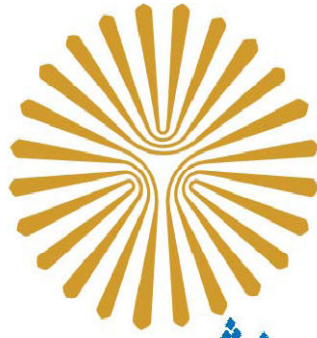


صلى الله عليه وسلم



دانشگاه سям نور

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

خیسش روی سطح با خمیدگی یکنواخت

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک

نگارنده

عاطفه میجانی

استاد راهنما

دکتر مرتضی محسن

بهمن ۱۳۸۷

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

خیسش روی سطوح با خمیدگی یکنواخت

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته فیزیک

نگارنده

عاطفه میجانی

استاد راهنما

دکتر مرتضی محسنی

استاد مشاور

دکتر علی اصغر شکری

بهمن ۱۳۸۷

فهرست

صفحه	عنوان
	چکیده
	فصل اول: کلیات
۲	۱-۱ مقدمه
۴	۲-۱ خیشش در یک دستگاه جذب کننده سطحی
۷	۳-۱ خیشش در دستگاه‌های مختلف
۸	۴-۱ انواع خیشش
۱۱	۵-۱ بررسی ترمودینامیک سطحی در پدیده خیشش
۱۳	۶-۱ ارتباط خیشش با زاویه‌ی تماس
۱۵	۷-۱ مدل کان
۱۵	۱-۷-۱ شرایط لازم برای رخداد خیشش در نزدیکی نقطه بحرانی از دیدگاه کان
۱۷	۲-۷-۱ محاسبه چگالی سطحی
۱۸	۳-۷-۱ انواع گذار
۱۸	۱-۳-۷-۱ گذار مرتبه اول
۲۰	۲-۳-۷-۱ گذار مرتبه دوم
۲۲	۸-۱ چرا خیشش یک گذار فازی است؟
۲۴	۹-۱ چرا گذارهای خیشش رخ می‌دهند؟

فصل دوم: پارامتر نظم

- ۲۷ ۱-۲ پارامتر نظم چیست
- ۲۸ ۲-۲ مدل اسپینی آیزینگ
- ۲۸ ۳-۲ نظریه لاندائو - گینزبرگ
- ۳۰ ۴-۲ نظریه میدان متوسط
- ۳۲ ۵-۲ توان‌های بحرانی
- ۳۳ ۶-۲ تابع همبستگی

فصل سوم: نظریه میدان متوسط گذارهای خیش در دستگاه‌هایی با نیروهای کوتاه برد

- ۳۵ ۱-۳ مروری بر نظریه لاندائو در پدیده بحرانی مجموعه
- ۳۷ ۲-۳ افت و خیزهای نظریه ارنستین-زرنیک
- ۳۹ ۳-۳ توانهای بحرانی در نظریه لاندائو در حضور افت و خیز ارنستین-زرنیک
- ۳۹ ۴-۳ بعد بحرانی بالا d^*
- ۴۰ ۵-۳ فوق مقیاس و بعد بحرانی بالا
- ۴۱ ۶-۳ انحراف از نظریه میدان - متوسط برای بسط لاندائوی مربوط به انرژی آزاد سطحی
- ۴۴ ۷-۳ رفتار بحرانی انرژی آزاد سطحی
- ۴۴ ۱-۷-۳ گذار خیش بحرانی
- ۴۶ ۲-۷-۳ گذار خیش کامل
- ۴۶ ۳-۷-۳ رفتار زاویه تماس در سیستم‌های با نیروهای کوتاه برد
- ۴۷ ۴-۷-۳ نمودار فازی گذار خیش به دست آمده از نظریه لاندائو (کان-لاندائو)

فصل چهارم: خییش روی کره‌ها و استوانه‌ها

- ۵۰ ۱-۴ مدل سطح مشترک موثر
- ۵۲ ۲-۴ نظریه لانداو
- ۵۴ ۳-۴ تقریب سهمی گون دوگانه
- ۵۴ ۱-۳-۴ زیر سطح تخت $\tau = 0$
- ۵۴ ۲-۳-۴ نمودار فازی سطحی در تقریب *DPA*
- ۵۶ ۳-۳-۴ حالت خیس و پیش‌خییش در *H* کوچک
- ۵۷ ۴-۳-۴ بررسی سطح پیش‌خییش
- ۵۸ ۴-۴ تقریب *DPA* برای سطوح خمیده
- ۵۹ ۱-۴-۴ حالت خشک
- ۶۰ ۲-۴-۴ حالت خیس

فصل پنجم: جذب مایع روی زیر سطح های جامد با شکلهای هندسی فرضی

- ۶۳ ۱-۵ مدل سطح مشترک موثر
- ۶۴ ۲-۵ مروری بر نظریه مقیاس بندی توصیف کننده خییش کامل
- ۶۶ ۳-۵ یک مدل هندسی ساده و توصیفی ماکروسکوپی از پدیده خییش کامل
- ۶۹ ۴-۵ بررسی شیوه هندسی در سه بعد
- ۷۰ ۵-۵ بررسی شکل دیگری از زیرسطح
- ۷۴ نتیجه گیری

- ۷۶ منابع
چکیده انگلیسی

چکیده

خیسش کاربردهای گسترده‌ای در زندگی روزمره دارد و در همه پدیده‌هایی که به نوعی با برهمکنش‌های سطوح مشترک در فواصل کم (مولکولی) سروکار دارند، دیده می‌شود از این رو به یکی از جذاب‌ترین شاخه‌های مطالعاتی در دو دهه گذشته تبدیل شده است. خیسش پدیده‌ای است که در آن، یک زیرلایه جامد در تماس با یک گاز، به وسیله لایه‌ای از مایع پوشیده می‌شود. اهمیت نقش شکل هندسی زیرلایه جامد در چگونگی جذب مایع در فرایند خیسش، موضوع این تحقیق را به خود اختصاص داده است. در این پژوهش، نخست به مرور انواع خیسش، شرایط ترمودینامیکی و تغییرات گرمایی در حین رخداد این پدیده می‌پردازیم، سپس با استفاده از نظریه لاندائو و تقریب میدان متوسط، انواع خیسش روی سطوح تخت بررسی می‌شود همینطور خیسش روی سطوح کروی و استوانه‌ای با استفاده از تقریب سهمی گون دوگانه و مدل سطح مشترک موثر مرور خواهند شد. انحنای سطوح باعث بوجود آمدن فازهای متفاوتی در نحوه واگرایی ضخامت لایه خیسش می‌شود، لذا ما ابتدا سطوحی به صورت $y = \left(r - (r^2 - x^2)^{1/2}\right)^\gamma$ را که با تغییر γ شکل‌های متفاوتی ایجاد می‌کنند را در نظر می‌گیریم و با استفاده از یک مدل صرفاً هندسی به بررسی فازهای مختلف شکل گیری مایع روی این سطوح می‌پردازیم. نتایج بدست آمده از این بررسی عبارت اند از:

۱- در حد $0 < \gamma^* < \gamma$ ، که در آن $\gamma^* = 1/4$ است، فاز بدست آمده، همانند فاز ایجاد شده از سطح تخت است و به صورت $l_0 \approx (\Delta\mu)^{-1/3}$ تغییر می‌کند.

۲- در حد $1 < \gamma < \gamma^*$ ، نحوه واگرایی ضخامت لایه خیسش به صورت $l_0 \approx (\Delta\mu)^{-\gamma/1-\gamma}$ است.

۳- در تمامی حالت‌های $\gamma > 1$ و $\gamma \rightarrow \infty$ فاز به دست آمده به صورت $l_0 \approx (\Delta\mu)^{-1/3}$ است. مزیت استفاده از این شیوه بجای شیوه‌های قبلی نظیر نظریه پیمان‌های و یا تقریب سهمی گون دوگانه در این است که پیچیدگی ریاضیاتی ندارد، در حد $\gamma \rightarrow \infty$ به حالت مویبگی نمی‌رسد و توان توجیه یافته‌های تجربی قبلی را دارد.

تاریخچه

بررسی‌ها و مطالعات مختلف درباره‌ی پدیده‌ی مویینگی چندین قرن سابقه دارد. اما بررسی سطوح مایع از دیدگاه مکانیک آماری به یک قرن پیش، زمانی که واندروالس نظریه مربوط به سطح مشترک بین گاز و مایع را در سال ۱۸۹۳ انتشار داد، برمی‌گردد. از آن به بعد تا سال ۱۹۷۰ کارهای پراکنده‌ای به منظور توسعه نظریه "بررسی پدیده‌های بحرانی" صورت گرفت. علت جذابیت مساله در آن بود که، در نزدیکی نقطه بحرانی می‌توان توصیف منحصر به فردی از سطوح مشترک بخار / مایع و مایع / مایع ارائه کرد. به علاوه در چنین دماهایی، اختلاف بین دو فاز، محو شده و در نتیجه، کشش مربوط به سطح مشترک دو فاز از بین می‌رود. در سال ۱۹۷۷ کان^۱، ابنر^۲ و سم^۳ به‌طور مستقل پیشگویی کردند که: در دستگاهی شامل سه فاز جامد، مایع و گاز (و یا مخلوطی از دو مایع و بخارهای آن‌ها) در نزدیکی نقطه بحرانی، فرایندی موسوم به گذار خیسش^۴ رخ می‌دهد. کان به‌طور همزمان نظریه‌ای را ارائه کرد، که به کمک آن بسیاری از نتایج تجربی بدست آمده، قابل توجیه بودند. از آنجایی که رفتار فرایند خیسش در بسیاری از دستگاه‌ها بوسیله نمودار فازی خیسش نشان داده می‌شود، این نظریه راهی برای توصیف کیفی مشاهدات تجربی فراهم آورد. در سال ۱۹۹۱ چنگ با استفاده از نظریه تابعی چگالی خصوصیات خیسش را به‌طور کمی بررسی کرد. کار وی پیشرفتی بزرگ در زمینه بررسی گذار خیسش و نمودارهای فازی آن بود، که این پیشگویی‌های کمی برای دستگاه‌های مختلف به کار رفت. نیچر در سال ۱۹۹۲ با استفاده از این دو شیوه موفق به کشف این حقیقت شد که ابرشاره‌ی هلیوم زیرلایه‌ی کازیم را خیس نمی‌کند. به دنبال آن در سال ۱۹۹۳ در اولین مشاهده‌ی آزمایشگاهی خط پیش‌خیسش^۵ رویت شد، که پیشرفت‌های زیادی در زمینه نتایج تجربی گذار خیسش در سالهای بعد را به دنبال داشت. امروزه این پدیده و نتایج حاصل از آن، در ابعاد مختلف (ماکروسکوپی، میکروسکوپی، مزوسکوپی و نانو) در علومی نظیر فیزیک، شیمی و مهندسی مواد به شکل گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته و به‌کار می‌رود.

Cahn^۱
Ebner^۲
Sam^۳
Wetting transition^۴
Prewetting line^۵

فصل اول

کلیات

اکتشاف و استخراج نفت، ساخت خنک کننده‌ها در راکتورهای صنعتی، زه‌کشی آب در آبراه‌های بزرگ، ساخت قطعات الکترونیکی، تعیین غلظت آلاینده‌های محیطی، تثبیت رنگ روی پارچه در صنعت نساجی، ساخت روکشهای روغنی روی مواد پلیمری، حل مسائل مربوط به میکروسیالات^۱، لایه های مایع در مقیاس نانو^۲، تنها بخشی از کاربردهای گسترده‌ی پدیده پخش مایع روی سطوح مختلف است [۱]. از این رو بسیاری از فرایندها در طبیعت و صنعت به پخش یک مایع روی سطح جامد، یا مایعی متفاوت نیاز دارند. طی دو دهه گذشته دانشمندان حوزه‌های مختلف علوم به بررسی این پدیده که در حالت کلی گذار خیسش نامیده می‌شود، پرداخته‌اند. امروزه فرایند خیسش به نقطه اتصال علوم فیزیک، شیمی و مهندسی مواد تبدیل شده است. این پدیده ارتباط تنگاتنگی با خصوصیات سطحی مواد و انرژی تماسی بین مایع، بخار و جامد دارد. منشا این انرژی تماسی برهمکنش‌های بین ذرات است، که در مقیاس مولکولی صورت می‌گیرد. نیروهای سطحی موثر در فرایند خیسش، اغلب به برهمکنش‌های کوتاه برد بین مولکولها مربوط می‌شوند. علاوه بر اینکه، نیروهای الکترواستاتیکی یا واندروالسی ضخامت لایه مایع را در پدیده خیسش حفظ می‌کنند. اثر نیروهای واندروالسی می‌تواند در فاصله‌ای معادل چند ده مولکول قابل توجه باشد از این رو به آنها نیروهای بلند برد گفته می‌شود. گذار خیسش انواع مختلفی دارد. بسته به اینکه کدام یک از نیروهای کوتاه یا بلند برد نقش غالب را در فرایند رخداد خیسش ایفا کند، نوع گذار ایجاد شده متفاوت خواهد بود. از اینرو فیزیک‌دانان هر دو دسته نیرو را بررسی می‌کنند. بررسی گذار خیسش در دو نوع دستگاه انجام می‌شود. دستگاه اول که شامل فاز جامد، مایع و گاز است و در آن تحت شرایط ترمودینامیکی خاص، زیر لایه جامد به وسیله فاز مایع خیس می‌شود و دستگاه دوم شامل مخلوطی از دو مایع متفاوت است که طی فرایند خیسش، لایه‌ای از مایع سنگین‌تر (برخلاف عملکرد جاذبه) روی سطح مایع سبک‌تر ایجاد می‌شود. در این تحقیق بررسی ما محدود به دستگاه اول بوده است. در فصل اول این پژوهش، حالت‌های مختلف پخش مایع روی زیر لایه جامد (انواع گذار خیسش) که به وسیله برهمکنش‌های کوتاه برد یا بلند برد رخ می‌دهند، مرور می‌شوند سپس نقش زاویه تماس قطره مایع روی زیر لایه و چرایی رخداد خیسش با توجه به تغییرات انرژی بررسی خواهد شد. مرور نظریه لاندائو، مدل اسپینی آیزینگ و تقریب میدان متوسط موضوع فصل دوم است. در فصل سوم با استفاده از نظریه لاندائو به بررسی گذارهای بحرانی و کامل ناشی از نیروهای کوتاه برد روی سطوح

^۱ - micro-fluidics
^۲ - nanoscopic liquid films

تخت پرداخته می‌شود. به دلیل اهمیت نقش انحنای زیرلایه جامد در چگونگی جذب مایع، در فصل چهارم با استفاده از تقریب سهمی گون دوگانه، گذار خیسش روی سطوح کروی و استوانه‌ای بررسی می‌گردد. در ابتدای فصل پنجم فازهای مختلف جذبی که بر اثر تغییر انحنای زیر سطح (در دو بعد) به وجود می‌آید، بوسیله نظریه پیمانه‌ای مرور خواهند شد و سپس نتایج حاصل از آن با نتایج مدل هندسی مقایسه می‌شود. در پایان با در نظر گرفتن سطح $y = \left(r - (r^2 - x^2)^{1/2} \right)^2$ که در آن r عددی ثابت است، به بررسی فازهای مختلف در دو بعد می‌پردازیم. این کار را با استفاده از یک مدل صرفاً هندسی با تکیه بر قوانین حاکم برگذارهای خیسش کامل، انجام خواهیم داد. مزیت این روش بر شیوه‌های پیشین در آن است که برای حد γ بسیار بزرگ به حالت مویینگی نمی‌رسد، پیچیدگی ریاضیاتی ندارد و می‌تواند نمودارهای فازی تجربی بدست آمده برای مدل‌های پیشین را توجیه کند.

۲-۱ خیسش در دستگاه جذب کننده سطحی

برای توصیف یک سیستم جذبی ساده، یک جعبه را در نظر می‌گیریم. جعبه طوری طراحی شده‌است که یکی از دیواره‌های آن مثل پیستون عمل می‌کند پس فشار داخل آن را می‌توان تغییر داد. این جعبه حاوی مقدار مشخصی از یک نوع گاز شناخته شده در دمای T است که فشار P و یا به طور معادل، پتانسیل شیمیایی μ را داراست. در این دستگاه، برهم کنش جذبی بین اتم‌های گازی و اتم‌های دیواره می‌تواند یک لایه از فاز چگال وابسته به دما را روی دیواره ایجاد کند. فاز چگال وابسته به دما می‌تواند جامد یا مایع باشد. در اینجا دما را طوری در نظر می‌گیریم که این لایه ایجاد شده مایع باشد. حالا فشار یا پتانسیل شیمیایی سیستم را طوری افزایش می‌دهیم که حالت همزیستی بین مجموعه گازی و مایع دستگاه حاصل شود. با رخداد همزیستی ضخامت لایه مایع روی دیواره بیشتر می‌شود. در حالتی که ضخامت این لایه در حدود چند صد آنگستروم (ماکروسکوپی) باشد، می‌گوییم سطح مشترک دیواره و گاز بوسیله مایع، خیس^۱ شده است یا به عبارت ساده‌تر، دیوارها خیس هستند. اگر ضخامت لایه مایع کمتر از ۲۰ آنگستروم (میکروسکوپی) باشد، می‌گوییم سطح مشترک دیواره و گاز به وسیله مایع خیس نشده است [۳].

فرایند خیس شدن دیواره به چه صورت رخ می‌دهد؟

وقتی به حالت همزیستی می‌رسیم فاز مایع مجموعه به لحاظ ترمودینامیکی پایدار و در همه جای دستگاه آشکار می‌شود. همچنین اگر سطح مشترک دیوار / گاز (از نظر برهمکنش‌های جذبی اتم‌هایشان) مثل یک واحد هسته بندی خوب برای مایع عمل کنند مایع در همه جای دستگاه شکل می‌گیرد و به محض آن که همزیستی رخ داد، ضخامت لایه مایع جذب شده روی دیواره به تدریج ضخیم‌تر شده و دیوارها خیس می‌شوند. اگر که این اتفاق نیفتد و سطح مشترک دیوار / گاز به عنوان جایگاه هسته بندی لایه مایع، خوب عمل نکند، مایع (به دلیل برهم کنش جذبی اتم‌های گاز و غبار) مجبور است گرد و غبار کوچکی را بیابد تا بتواند روی آن هسته‌بندی را انجام بدهد. در این حالت ضخامت لایه مایع روی دیوار میکروسکوپی و دیوار خیس نیست.

در اینجا این سوال مطرح است که چگونه می‌توانیم میزان مایع جذب شده روی دیوارها را اندازه بگیریم؟

Wet -^۱

مقدار مایع جذب شده روی دیوارها را می‌توان از طریق چگالی سطحی اضافی^۱ Γ (عامل نظم) محاسبه کرد. برای این منظور تعداد اتمهای گازی موجود در ظرف را N_T و حجم ظرف را V در نظر بگیرید. چگالی عددی اتمها در فاز گازی، در دمای T و پتانسیل شیمیایی μ ، $n_g(T, \mu)$ می‌باشد. باید توجه داشت که تعداد اتمها در ظرف N_T است که با $n_g V$ مساوی نیست. در اینجا، $n_g V$ برابر با تعداد اتمهای فاز گازی در حجم V هستند که در اتصال با دیواره‌ها نیستند. نسبت تعداد اتمهای گازی در اتصال با دیواره‌ها به مساحت دیوارهای ظرف، چگالی سطحی اضافی نامیده می‌شود.

$$\Gamma(T, \mu) = \lim_{V, A \rightarrow \infty} \frac{N_T - n_g(T, \mu)V}{A} \quad (1-1)$$

اگر در حالت همزیستی ضخامت لایه مایع ℓ باشد چگالی موضعی در نزدیکی دیواره به طور تقریبی با چگالی مایع $n_\ell(T, \mu)$ برابر است، پس می‌توان عبارت (۱-۱) را به صورت زیر نوشت.

$$\Gamma(T, \mu) \approx \ell(n_\ell(T, \mu)) - n_g(T, \mu) \quad (2-1)$$

از طرفی دیگر، حجم مورد نظر برابر $V \approx A\ell$ است و باید توجه داشت که در همزیستی، T و μ باهم در ارتباطند و $\mu(T) = \mu(T_{coex})$ است. علاوه بر این در حالت نزدیک به همزیستی می‌توان سهم $n_\ell(T, \mu)$ را در مسیر همزیستی به جای چگالی عددی گاز n_T ، بکار برد.

یک خصوصیت مناسب چگالی سطحی اضافی این است که به طور مستقیم قابل اندازه گیری است برای این منظور مقداری معین اتم گازی N_T در جعبه قرار داده می‌شود، در بیشتر حالات بیشتر اتمهای گازی روی دیواره‌ها جذب می‌شوند و یک مقدار کوچکی از اتمها در فاز گازی باقی می‌مانند که فشار قابل اندازه گیری $P(T)$ را به ما می‌دهد (مقدار اتمهای فاز گازی باقی مانده بسیار کم و قابل چشم پوشی است). بنابراین با ملاحظاتی که گذشت $\Gamma \approx \frac{N_T}{A}$ می‌شود. از طرفی دیگر با دانستن دما می‌توان فشار را اندازه گرفت. از آنجایی که تعداد ذرات باقی مانده در فاز گازی پس از جذب خیلی کم است فاز گازی را می‌توان به صورت گاز ایده‌آل در نظر گرفت که محاسبه پتانسیل شیمیایی آن هم آسان است و در نهایت Γ را نیز براحتی می‌توان بدست آورد.

این آزمایش بسیار راحت انجام می‌شود. شاید سختی کار در اینجا باشد که برای تهیه یک نمودار همدمای باید آزمایش را در دمای یکسان و مقادیر متفاوتی از گاز انجام داد و سپس همان آزمایش را با مقادیر متفاوتی از گاز برای تهیه یک دسته (خانواده) از نمودارهای همدمای تکرار کرد.

^۱ - excess surface density

نکته‌ای که در طرح‌بندی $\Gamma(\mu, T)$ نسبت به $\mu - \mu(T_{coex})$ و P/P_{coex} وجود دارد این است که در حالتی که به همزیستی نزدیک می‌شویم چگالی سطحی اضافی افزایش پیدا می‌کند. اگر شرایط دمایی برای خیسش دیواره‌ها مساعد نباشد با رخداد همزیستی چگالی سطحی اضافی مقدار بسیار محدود $\Gamma \rightarrow 0$ را خواهد داشت. اگر شرایط دمایی برای خیس شدن دیواره‌ها فراهم باشد با رخداد همزیستی ضخامت لایه مایع واگرا می‌شود و از معادله (۱-۲) چگالی اضافی سطحی به دست خواهد آمد. وقتی در یک آزمایش از زیر لایه‌ای که دارای خاصیت جذب خوب است استفاده می‌شود تقریباً همه مایع روی این زیر لایه جذب می‌شود و نه روی دیواره‌ها. برای بالا بردن قدرت جذب در یک آزمایش، استفاده از زیر لایه‌ای با قدرت جذب بالاتر آسانتر از ساخت جعبه جدیدی با دیواره‌هایی از مواد متفاوت است. در این بخش به دلیل اهمیت نقش دما در فرایند خیسش، مثالی تجربی را شرح می‌دهیم. این آزمایش به بررسی میزان جذب متان مایع روی زیر لایه طلا می‌پردازد. دستگاه شامل گاز متان، متان مایع و زیر لایه طلا است، در حالت همزیستی قرار ندارد و دمای آن $87/1^\circ\text{K}$ است. چنانچه با افزایش فشار p تا فشار P_{coex} (که فشار دستگاه در حالت همزیستی است) حالت همزیستی برقرار شود، خیسش روی نمی‌دهد و متان مایع ورقه طلا را خیس نمی‌کند. اگر این بار آزمایش را در دمای $89/9^\circ\text{K}$ تکرار کنیم با رسیدن دستگاه به حالت همزیستی، ضخامت لایه مایع جذب شده به طور پیوسته افزایش پیدا کرده و خیسش روی می‌دهد. اگر دوباره آزمایش را در دمای بالاتری مثل $92/8^\circ\text{K}$ تکرار کنیم متان مایع دوباره زیر لایه طلا را خیس خواهد کرد. بر این اساس می‌توان دمایی به نام دمای خیسش تعریف کرد. به اولین دمایی که در آن زیر لایه موجود در دستگاه از حالت خیس نبودن به خیس شدن تغییر وضعیت می‌دهد، دمای خیسش^۱ گفته می‌شود که با T_w نشان داده می‌شود [۲].

^۱ Wetting temperature

۳-۱ خیش در دستگاه‌های مختلف

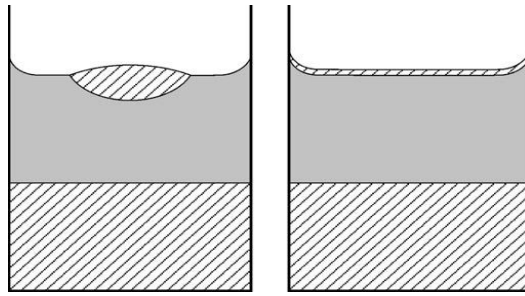
گذار خیشی که در دستگاه متان / طلا مشاهده شد، در دیگر دستگاه‌ها نیز ممکن است رخ دهد. سوال اینجاست، در حالی که دستگاه در همزیستی سه فاز A و B و C قرار دارد، آیا فاز C سطح مشترک B/A را خیس می‌کند؟

در دستگاه‌هایی که جذب بالایی دارند، سطح مشترک بین گاز و زیر سطح می‌تواند به وسیله فاز مایع یا جامد خیس بشود. باید توجه داشت که فاز سوم زیر لایه‌ای است که می‌تواند به طور همزمان با دو فاز دیگر وجود داشته باشد و خط همزیستی مایع / گاز همان خط همزیستی سه فاز است. اگر زیر سطح به وسیله فاز مایع همجنس فاز گازی و جامد جایگزین شود، به معنای آن است که خیش سطح مشترک جامد / بخار به وسیله فاز مایع در دمای سه گانه دستگاه اتفاق افتاده است. در شکل زیر طرحی از فرایند خیش روی زیر لایه جامد دیده می‌شود.



شکل (۱)-خیش در دستگاه شامل جامد و گاز. با رسیدن دستگاه به حالت همزیستی فاز مایع و گاز، سطح جامد به وسیله لایه‌ای از فاز مایع پوشیده می‌شود. طرح سمت چپ، قبل از رسیدن به حالت همزیستی دستگاه را نشان می‌دهد. در طرح سمت راست خیش به طور کامل صورت گرفته است [۳].

در یک دستگاه تک‌مولفه‌ای، همزیستی سه فاز در یک نقطه منفرد رخ می‌دهد. اگر سیستم دو مولفه‌ای (شامل دو نوع ماده) باشد، همزیستی سه فاز در امتداد یک خط در نمودار فازی رخ می‌دهد. در این یک دستگاه دو مولفه‌ای معمولی که خیش در آن دیده شده است، مخلوط دو مایع می‌باشد. در این دستگاه، دو مایع و بخارهای آنها وجود دارند (مایع ۱، مایع ۲، بخار ۱ و ۲). اگر مایع ۲ سنگین‌تر از مایع ۱ باشد انتظار داریم پس از رسیدن به حالت همزیستی، مایع ۲ در ته لوله آزمایش قرار بگیرد ولی اینگونه نیست و می‌بینیم که یک فیلم با ضخامت میکروسکوپی از مایع سنگین‌تر، سطح مشترک بین مایع با چگالی کمتر و بخارهای هر دو مایع را خیس می‌کند. در شکل بعدی نمونه‌ای از این دستگاه نشان داده شده است.



شکل (۲) - خیسش در دستگاه شامل مخلوطی از دو نوع مایع. طرح سمت راست، حالت خیسش کامل را نشان می‌دهد. در طرح سمت چپ خیسش به طور کامل صورت نگرفته است که به این حالت خیسش جزئی گفته می‌شود [۳].

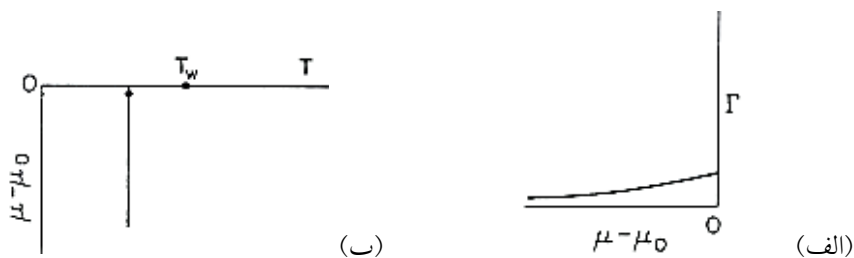
مثال جالب دیگر دو قرص جامد همجنس است که روی هم قرار دارند و در اینجا سطح مشترک، بین این دو قرص قرار دارد. پرسش اینجاست که آیا مرز قرص جامد در حالتی که دمای دستگاه به دمای ذوب نزدیک می‌شود می‌تواند به وسیله فاز مایع خیس شود؟ اگر اینگونه باشد فرایند خیسش، ذوب مرزی قرص نامیده می‌شود که فرایند مهمی است زیرا فیلم مایع همزمان با بالا آوردن دما تا دمای ذوب، در مرز قرص رشد می‌کند و این پدیده اثر مخربی روی ماده جامد دارد. به طور معمول نمی‌خواهیم چنین اتفاقی بیفتد.

۱-۴ انواع خیسش

پدیده‌های مختلف در حوزه‌های گوناگون علم فیزیک اسامی متفاوتی دارند پس واضح است که انواع مختلف رفتار خیسش اسامی خاصی داشته باشند. در اینجا به ذکر مواردی می‌پردازیم که به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. برای این کار دستگاه گاز ایده‌آل در یک جعبه را بررسی می‌کنیم. طبق مفهوم خیسش وقتی می‌گوییم سطح مشترک بخار و دیواره‌ها به وسیله مایع خیس شده است، یعنی یک لایه ضخیم ماکروسکوپی مایع بین دیواره و بخار وجود دارد. از آنجایی که این لایه ضخیم فقط هنگامی که بوجود می‌آید که فاز مایع، یک فاز پایدار ترمودینامیکی باشد، سطح مشترک دیواره/بخار می‌تواند فقط به وسیله مایعی که در همزیستی وجود دارد خیس شود. بر این اساس انواع خیسش دسته بندی می‌شوند:

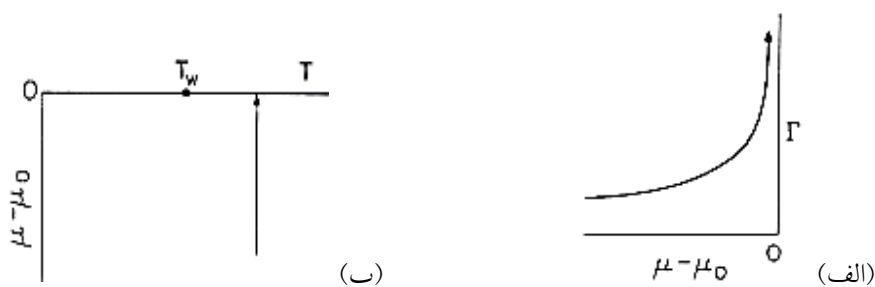
۱- فرض کنید دستگاه در حالت همزیستی نیست و دمای دستگاه به صورت $T < T_w$ است در این حالت خیسش رخ نمی‌دهد. اگر دمای دستگاه پایین‌تر از دمای خیسش باقی بماند و با افزایش

تدریجی فشار (یا پتانسیل شیمیایی) حالت همزیستی برقرار شود، یک لایه مایع با ضخامت میکروسکوپی روی دیواره‌های ظرف شکل می‌گیرد که این حالت خیسش جزیی^۱ نامیده می‌شود.



شکل (۳) - (الف) مقدار محدود چگالی سطحی اضافی (خیسش جزیی) در حضور همزیستی را نشان می‌دهد. μ_0 پتانسیل شیمیایی در همزیستی است. (ب) مسیر طی شده توسط دستگاه برای رسیدن به همزیستی در دمای $T < T_w$ را نشان می‌دهد [۲].

۲- دستگاه در حالت همزیستی نیست ولی دمای دستگاه به اندازه $T \geq T_w$ می‌باشد، در این صورت با تغییر فشار (یا پتانسیل شیمیایی) و نزدیک شدن تدریجی به همزیستی، ضخامت لایه مایع به طور پیوسته تغییر می‌کند و در حالت همزیستی ضخامت آن، میکروسکوپی شده و دیواره‌ها خیس می‌شوند. فرایندی که سطح مشترک بخار / دیوار از حالت خیس نبودن تا خیس شدن در امتداد مسیری که همزیستی حاصل می‌شود طی می‌کند، خیسش کامل^۲ نامیده می‌شود.

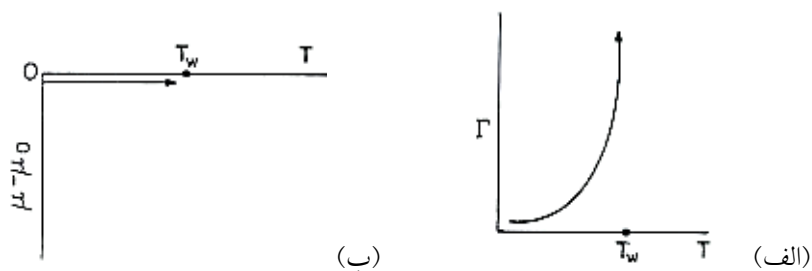


شکل (۴) - در (الف)، با نزدیک شدن به همزیستی چگالی سطحی اضافی به طور پیوسته و اگر می‌شود. (ب) مسیر طی شده توسط دستگاه برای رسیدن به همزیستی در دمای بالاتر از دمای خیسش را نشان می‌دهد [۲].

^۱ Partial wetting
^۲ Complete wetting

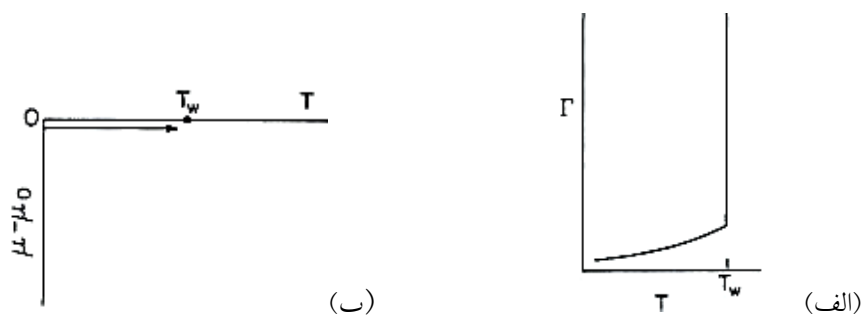
این بار آزمایش را در دمای $T < T_w$ و در حضور همزیستی انجام داده که البته در این حالت دیواره‌ها خیس نیستند. بعد می‌توان دما را تا دمای خیسش افزایش داد در حالتی که همزیستی با تنظیم فشار به شیوه مناسبی حفظ می‌شود، دیواره‌ها خیس خواهند شد. در این صورت دو امکان وجود دارد:

۱- با افزایش دما تا دمای خیسش شاهد واگرایی پیوسته‌ی چگالی سطحی اضافی خواهیم بود. فرایندی که در طی آن سطح مشترک دیوار / بخار از حالت خیس نبودن تا خیس شدن (در امتداد مسیری که همزیستی وجود دارد) طی می‌کند، خیسش بحرانی^۱ نامیده می‌شود.



شکل (۵)- (الف) با نزدیک شدن به دمای خیسش، چگالی سطحی اضافی به طور پیوسته واگرا می‌شود. (ب) مسیر طی شده توسط دستگاه برای رسیدن به دمای خیسش در حضور همزیستی را نشان می‌دهد [۲].

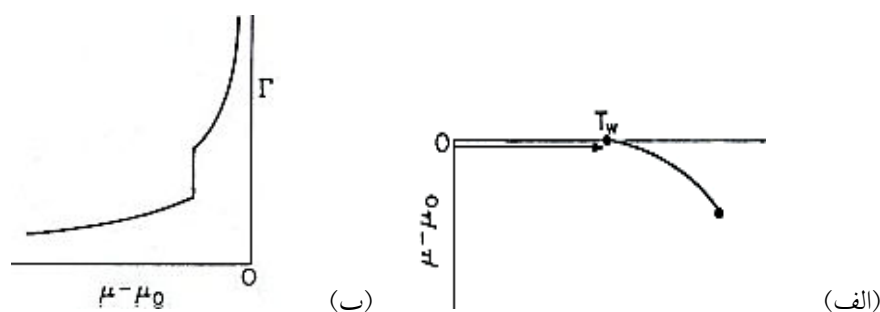
۲- با افزایش دما، ضخامت فیلم به طور ناپیوسته از مقدار محدود (میکروسکوپی) کمتر از دمای T_w به مقدار بینهایت (ماکروسکوپی) بالای دمای T_w پرش خواهد داشت که به این فرایند ناپیوسته، گذار مرتبه اول^۲ می‌گویند.



شکل (۶)- (الف) با نزدیک شدن به دمای خیسش، چگالی سطحی اضافی به طور ناپیوسته واگرا می‌شود. (ب) مسیر طی شده توسط دستگاه برای رسیدن به دمای خیسش در حضور همزیستی را نشان می‌دهد [۲].

^۱ Critical wetting
^۲ First order wetting

در اینجا این پرسش پیش می‌آید که پیش‌خیسش چیست؟ در شرایطی که خیسش مرتبه اول رخ دهد انتظار داریم در حالت کمی دورتر از همزیستی نیز بتوان جهش ناپیوسته‌ای در ضخامت لایه مایع مشاهده کرد ولی چون در خارج از همزیستی فاز مایع به لحاظ ترمودینامیکی پایدار نیست، ضخامت لایه نمی‌تواند واگرا شود و فقط از ضخامت کم به زیاد جهش خواهد داشت. مکان اصلی ناپیوستگی‌ها در چگالی اضافی سطحی Γ ، خط پیش‌خیسش^۱ نامیده می‌شود. همان طور که از همزیستی دورتر می‌شویم، ناپیوستگی اضافی سطحی در خط پیش‌خیسش کوچکتر می‌شود و در نهایت در دمایی که به نقطه بحرانی پیش‌خیسش معروف است، ناپدید می‌شود.



شکل (۷) - (الف) مسیر طی شده توسط دستگاہ تا دمای بحرانی در حالت دور از همزیستی را نشان می‌دهد. **(ب)** نشان می‌دهد که پیش‌خیسش نمی‌تواند چگالی سطحی اضافی را واگرا کند ولی مقدار آن را به میزانی جزئی افزایش می‌دهد [۲].

۵-۱ بررسی ترمودینامیک سطحی در پدیده خیسش

یک جعبه به حجم V و مساحت A در نظر گرفته می‌شود، انرژی کل E_T ، آنتروپی کل S_T و تعداد ذرات N_T است و چگالی کل مجموعه مقدار زیر را داراست

$$n_b \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{N_T}{V} \quad (۳-۱)$$

$$e_b \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{E_T}{V} \quad (۴-۱)$$

از طرفی دیگر، مقادیر اضافی سطحی به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$e_s \equiv \lim_{V, A \rightarrow \infty} \frac{(E_T - V e_b)}{A} \quad (۵-۱)$$

^۱ Prewetting line

$$\Gamma \equiv \lim_{V, A \rightarrow \infty} \frac{(N_T - Vn_b)}{A} \quad (6-1)$$

با این شیوه انرژی کل به صورت مجموعی از انرژی مجموعه‌ی مایع و گاز و انرژی سطحی نوشته می‌شود

$$\begin{aligned} E_T &= Ve_b + Ae_s + \dots + \\ &= E_b + E_s + \dots + \dots, \end{aligned} \quad (7-1)$$

برای نوشتن انرژی مجموعه‌ی مایع و گاز از قانون اول ترمودینامیک استفاده می‌کنیم

$$dE_b = TdS_b + \mu dN_b - PdV \quad (8-1)$$

وقتی یک سطح داشته باشیم، طبق قانون اول ترمودینامیک تغییرات انرژی کل دستگاه به صورت زیر خواهد بود:

$$dE_T = dE_b + dE_s \quad (9-1)$$

$$dE_T = TdS_T + \mu dN_T - PdV + \sigma dA$$

جمله σdA کار لازم برای افزایش سطح به اندازه dA است که در آن کشش سطحی است بنابراین، انرژی سطحی و دیفرانسیل آن به صورت زیر خواهد بود

$$E_s = TS_s + \mu \Gamma A + \sigma A \quad (10-1)$$

$$dE_s = TdS_s + \mu d\Gamma A + \sigma dA \quad (11-1)$$

همچنین انرژی آزاد هلمهولتز به ازای واحد سطح عبارت است از:

$$f_s = \frac{(E_s - TS_s)}{A} = e_s - TS_s \quad (12-1)$$

$$= \mu \Gamma + \sigma \quad (13-1)$$

دیفرانسیل عبارت f_s براحتی قابل محاسبه است:

$$df_s = -s_s dT + \mu d\Gamma \quad (14-1)$$

همچنین می‌توان σ را با استفاده از معادله (9-1) به صورت زیر نوشت

$$\sigma = f_s - \mu \Gamma \quad (15-1)$$

$$d\sigma = -s_s dT - \Gamma d\mu \quad (16-1)$$

اکنون می‌توان به سادگی نشان داد که کشش سطحی همان پتانسیل بزرگ سطحی اضافی است، از آنجایی که پتانسیل بزرگ کل مجموعه به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\Omega_T = E_T - TS_T - \mu N_T \quad (17-1)$$

می‌توان همه مقادیری را که برای مجموعه گاز و مایع و سطح وجود داشت، دوباره نوشت. از (8-1)