УДК 532.785:538.91:541.18

Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент

П.В. Лебедев-Степанов¹, Р.М. Кадушников², С.П. Молчанов¹, А.А. Иванов¹, В.П. Митрохин¹, К.О. Власов³, Н.А. Рубин², Г.А. Юрасик¹, В.Г. Назаров⁴, М.В. Алфимов¹

¹ЦФ РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, д. 7а, к.1 ² ООО «СИАМС», 620078, Екатеринбург, ул. Коминтерна д. 16, офис 604 ³НИЯУ МИФИ, 115409, Москва, Каширское ш., 31. ⁴Московский государственный университет печати им. И. Федорова 127550, Москва, ул. Прянишникова, 2А

e-mail: <u>PETRLS@mail.ru</u>

Разработка методов управления архитектурой ансамблей микро- и наночастиц путем влияния на процессы их самосборки в высыхающей капле раствора – актуальная задача современной фундаментальной (теория упорядочения в диссипативной системе) и прикладной науки (проектирование микроструктур и материалов с новыми свойствами). Исследование роли различных факторов в процессах самосборки, построение физических и компьютерных моделей процессов позволяет выработать принципы прогнозируемого воздействия на систему с целью получения заданного результата, характеризуемого определенной морфологией (распределением по подложке и структурой) ансамблей частиц. Рассмотрены физические модели самосборки, приведен обзор результатов моделирования и экспериментальных исследований упорядоченных ансамблей микро- и наночастиц. Особое внимание уделено методу диссипативной динамики частиц.

Nanoparticles self-assembly into a microvolume of colloidal solution: physics, computation, experiments

Elaboration of micro- or nanoparticles ensembles control methods is an actual problem of modern fundamental theory of ordering in a dissipative system and in applied sciences (designing of microstructures and materials with new properties). The research of the different factors of self-assembly and also construction of physical and computer models of processes allows to work out the principles of elaboration of materials with the given properties (particles distribution on a substrate surface). The physical models of a self-assembly and computation simulation results are described. The experimental investigations of the ordered ensembles of micro and nano-particles are considered. Special attention is given to the method of dissipative particle dynamics.

1. Введение

Термин «самоорганизация» (англ. - self-organization) возник исторически раньше, чем появилось понятие самосборки (англ. - self-assembly), которому чуть более двух десятков лет. В соотношении двух этих понятий до сих пор нет полной ясности во многом потому, что представители различных научных дисциплин трактуют их по-своему. Скорректируем эти понятия применимо к рассматриваемым системам.

Концепция самоорганизации пришла в естественные науки из философии. Древнегреческий философ Платон в диалоге «Тимей» [1] говорил о превращении хаоса в Космос. Более двух веков назад Кант разрабатывал теорию о самоорганизации звездных систем из облака первичной материи [2]. В середине прошлого века термин «самоорганизация» появился в работе У. Эшби [3], что можно считать началом применения этого термина в современном значении слова. Г. Хакен определил синергетику как науку о самоорганизации, понимая под последней процесс упорядочения в открытой системе за счет согласованного взаимодействия множества элементов ее составляющих [4, 5]. Концепцию самоорганизации структур и возникновения порядка из хаоса в так называемой диссипативной открытой системе развивали И. Пригожин [6,7] и Ю.Л. Климонтович [8].

Новое понимание самоорганизации произошло в результате становления нанотехнологий, имеющих в естественных науках междисциплинарный характер. Здесь сталкиваются различные узкоспециализированные подходы физики, химии, прикладного материаловедения, каждый из которых вносит свою специфику понимания одних и тех же терминов. Понятие «самосборка», введенное Ж.-М. Леном [9], возникшее более двух десятков лет в назад в супрамолекулярной химии для описания процессов упорядочения высокомолекулярных соединений, в частности образования молекулы ДНК, наиболее широкое употребление и расширенную трактовку приобрело с возникновением нанотехнологий.

Наличие двух понятий – «самосборка» и «самоорганизация» при описании процессов в открытых диссипативных системах привело к некоторой путанице: иногда эти понятия рассматривают как синонимы, но их изначальное значение всетаки различается.

Данное отличие подчеркивается в современной энциклопедии по нанотехнологиям [10], в которой специфика понятия «самосборка» по отношению к понятию «самоорганизация» трактуется следующим образом. Самосборка – процесс, в котором принимают участие только компоненты конечной структуры, т.е. включаемые в собирающуюся структуру. Как правило, в этот процесс вовлечены гидрофобные или гидрофильные взаимодействия, кулоновские и ван-

дер-вааальсовы силы, как, например, в случае взаимодействия наночастиц в коллоидном растворе.

Самоорганизация же определена как механизм или процесс формирования образца на высшем масштабном уровне посредством множественных взаимодействий компонентов более низких иерархических уровней системы. При этом компоненты взаимодействуют через свои локальные взаимодействия, каждое из которых в отдельности не определяет финальную структуру образца. Иными словами, можно было бы сказать, что самоорганизация – это многостадийная или многомасштабная самосборка. И наоборот, самосборка – это локальная самоорганизация на одном из иерархических масштабных уровней на основе свойственных этому уровню взаимодействий.

Однако такое определение и разграничение выглядит недостаточно четко, поскольку в нем не подчеркиваются изначальные синергетические аспекты понятия самоорганизации. Чтобы восполнить этот пробел, нужно рассмотреть особенности явлений, попадающих под рассматриваемые определения.

Рассмотрим основные характеристики самоорганизующейся системы. Такая система является открытой, т.е. происходит обмен энергией (в том числе, возможно, веществом) с окружающей средой; макроскопическое поведение системы описывается параметром порядка и управляющими параметрами, определяющими поступление энергии в систему извне; существует критическое значение управляющих параметров, при которых система спонтанно переходит в упорядоченное состояние, обусловленное согласованным поведением элементов системы. Эффект упорядочения обнаруживается только на макроскопическом уровне. Важно заметить, что новое состояние существует только при безостановочном потоке энергии или вещества в систему.

Имеется три стандартных примера самоорганизации: лазер (генерация когерентного излучения при достижении определенных параметров накачки); ячейки Бенара (образование стационарных конвективных потоков, имеющих сотовую структуру) и реакция Белоусова-Жаботинского (концентрационные автоколебания). Недавно был предложен новый тип автоколебательного процесса – образование структур в мениске на вертикальной пластинке, установленной в чаше коллоидного раствора, который испаряется в атмосферу [11-14].

Рассмотрим ансамбль коллоидных частиц в испаряющейся капле раствора на подложке как пример самособирающейся системы. Процесс самосборки в капле или тонкой пленке предполагает некоторую ограниченную во времени эволюцию системы от некоторого начального состояния, когда элементы системы обладают подвижностью, до некоторого конечного состояния, когда элементы теряют подвижность, образуя финальную морфологию, характеризуемую фиксированной в пространстве архитектурой ансамбля наноструктур.

По аналогии с самоорганизацией, можно выделить следующие характерные особенности самособирающейся системы: она является открытой, т.е. происходит обмен энергией и веществом с окружающей средой; содержит ансамбль

наноструктур (коллоидных частиц); существует исходное (неупорядоченное) и конечное (упорядоченное) состояние ансамбля; переход из исходного состояния в финальное занимает конечное время и является необратимым: переход инициируется испарением растворителя в окружающую среду, приводящим к уменьшению объема раствора, в результате чего капиллярные силы совершают работу по упорядочению системы и диссипируются силами трения. Таким образом, подвод энергии из внешней среды происходит в процессе испарения растворителя и прекращается с его испарением.

В отличие от этого самоорганизация характеризуется автоколебательными или стационарными процессами, требующими непрерывного подвода энергии. Так, конвективные потоки в ячейках Бенара существуют лишь при наличии подогрева снизу слоя жидкости и охлаждения его сверху. Такой же подвод тепла необходим для концентрационных автоколебаний в реакции Белоусова-Жаботинского, а в случае колебаний в мениске вертикальной пластинки требуется непрерывный процесс тепломассобмена с окружающей средой – испарение растворителя из сосуда, при котором непрерывно понижается уровень раствора (резервуар предполагается практически неиссякаемым) [11-14].

Упорядочение в процессе самоорганизации определяется нелинейностью процессов (точнее – уравнений, их описывающих). Так, стационарные потоки Рэлея-Бенара описываются нелинейным относительно скорости потока уравнениями Буссинеска; концентрационные автоколебания Белоусова-Жаботинского описываются нелинейной системой уравнений (например, модель «брюсселятора»); для автоколебаний в мениске применима модель, учитывающая нелинейность (по отношению к контактному углу) эффективного трения контактной линии мениска о пластинку [11-13]. Для самоорганизации характерны понятия бифуркации и потери устойчивости, приводящей к установлению незатухающего процесса, аналога которому нет в методологии процесса самосборки в описанном выше смысле.

В явлении самосборки, в отличие от самоорганизации, основной источник упорядочения связан с наличием локальных и глобального минимумов на энергетической поверхности при финитности процесса перехода от неупорядоченного к упорядоченному состоянию (беспорядок-порядок). Параметры системы определяют, успевает ли она за время эволюции достигнуть того или иного минимума: локальных или глобального.

Существует аналогия сборки упорядоченной фазы коллоидных частиц с фазовым переходом первого рода в молекулярной физике (образованием кристалла при сублимации или кристаллизации вещества из раствора). Результат самосборки – это некоторая неподвижная структура (твердая фаза), тогда как в случае самоорганизации, как правило, результатом является стационарный процесс или установившийся колебательный процесс.

Можно также заметить, что понятие самосборки имеет более явно выраженный технологический аспект, тогда как самоорганизация по смыслу

восходит к своему теоретическому (синергетическому) прототипу.

2. Второе начало термодинамики и самосборка

Самосборка ансамблей наночастиц в высыхающем объеме раствора основана на процессах самоорганизации в открытой диссипативной системе. «Термин «диссипативные структуры» ввели для того, чтобы подчеркнуть их отличие от равновесных структур. Диссипативные структуры - пример, демонстрирующий способность неравновесности служить источником упорядоченности. Механизм образования диссипативных структур следует четко отличать от механизма формирования равновесных структур, основанного на больцмановском принципе упорядоченности» [4] с. 13.

Согласно второму началу термодинамики энтропия закрытой системы в целом в любых процессах не убывает, однако, для открытой системы упорядочение (и соответствующее понижение энтропии) возможно, если это компенсируется соответствующим возрастанием энтропии во внешней среде. В случае такой диссипативной структуры как испаряющаяся капля раствора, упорядочение растворенных веществ происходит за счет испарения растворителя во внешнюю среду (термостат), при котором происходит поступление энергии в систему и совершается работа над растворенным веществом.

Возможность упорядочения, таким образом, связана с открытостью системы, а также с наличием разности химических потенциалов молекул растворителя в капле и в окружающей ее газовой среде. Для полного испарения растворителя к системе подводится количество тепла, пропорциональное начальной массе растворителя *M*:

 $\delta Q = qM$

(1)

где q – удельная теплота испарения. Для воды при комнатной температуре $q \approx 2400$ кДж/кг. Например, если объем капли составляет 10 мкл (масса около 10^{-9} кг), то подведенная теплота испарения составит 0.0024 Дж.

Работа сил атмосферного давления при этом пренебрежимо мала:

$$A = p\Delta V \approx \frac{pM}{\rho} , \qquad (2)$$

где $\rho-$ плотность жидкости, так что отношение (2) к (1) имеет вид

$$\frac{A}{\delta Q} = \frac{p}{q\rho} \approx 4 \cdot 10^{-5} \,. \tag{3}$$

Таким образом, работа внешних сил составляет лишь очень малую часть теплоты, переданной окружающей средой.

Рассмотрим теперь изменение энтропии ансамбля наночастиц при испарении капли. Частицы в идеале являются сферически симметричными, поэтому нас будет интересовать только трансляционная часть энтропии, связанная с изменением объема системы.

Будем рассматривать термализованные наночастицы в растворе как шарики,

взаимодействующие друг с другом потенциалом типа жесткой стенки. При этом у системы есть минимальный объем, а значит – максимальная концентрация. Именно концентрация может выступать параметром порядка такой системы. Оценим изменение энтропии системы в результате самосборки. Из термодинамики известно, что зменение энтропии, отвечающее изменению объема, занимаемого ансамблем от V₀ до V:

$$\Delta S = S - S_0 = Nk \ln\left(\frac{V}{V_0}\right). \tag{4}$$

Поскольку конечный объем меньше начального, то, согласно (4) изменение энтропии отрицательно, что отвечает упорядочению. При этом вследствие испарения растворителя энтропия молекул растворителя (обращенных в газ) увеличивается согласно (1):

$$T\Delta S_{solute} = qM , \qquad (5)$$

Из общих соображений очевидно, что должно выполняться неравенство:

$$|\Delta S_{solute}| > |\Delta S|, \tag{6}$$

что обеспечивает выполнение второго начала термодинамики.

3. Движущие силы самосборки и размерный эффект

Впечатляющим примером самосборки в природе являются природные опалы, которые представляют собой так называемые фотонные кристаллы, сформировавшиеся из частиц диоксида кремния в результате геологических процессов [15]. Фотонными кристаллами принято называть структуры с пространственно-периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, имеющие запрещенные зоны в спектре собственных электромагнитных состояний. Термин «кристаллы» лишь формально применим к этим материалам, поскольку они образованы из одинаковых элементов, размер которых существенно превышает атомный и соизмерим с длинами волн электромагнитного излучения в видимой или инфракрасной области спектра [16-17].

Фотонные кристаллы в настоящее время производят искусственным путем с помощью капельных технологий. Помимо тривиальных (с помощью шприца или пипетки, которые применимы для нанесения сравнительно крупных капель порядка 10 мкл в объеме) можно выделить: 1) струйную (ink-jet технологию [18]), 2) технологию типа «игла-кольцо» (pin and ring) [19], позволяющие получать капли объемом порядка нескольких десятков или сотен пиколитров. Для получения тонких и равномерных по толщине пленок из коллоидных растворов, содержащих наночастицы, применяется также центрифугирование (spin-coating) [20]. Также надо отметить методы вертикальной [21-23] и наклонной пластинки [24].

Приложения структур, получаемых с помощью капельных технологий в настоящее время достаточно широки. Создаваемые самосборкой ансамблей субмикро и нано-частиц фотонные кристаллы перспективны для создания низкопороговых лазерных излучателей видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. В будущем устройства на основе фотонных кристаллов найдут широкое применение в телекоммуникационных системах, что связано с перспективами снижения коэффициента затухания оптических волокон и создания сверхбыстрых полностью оптических переключателей потоков информации. В качестве приложения можно также выделить применение в качестве элементов сенсорных устройств (оптических хемосенсоров) – матриц, содержащие фотоактивные рецепторы, обладающие большой поверхностью контакта с внешней средой при малых линейных размерах.

Рассмотрим физическую сущность самосборки в капле или тонкой пленке коллоидного раствора на подложке и движущие силы и факторы, приводящие к установлению ближнего и дальнего порядка в системе частиц. Такая система является микрореактором, в изменяемом объеме которого происходит процесс самосборки ансамблей микро- и наноструктур. Выбором размера и геометрии микрореактора определяется и применяемая технология.

Система в общем случае имеет следующие составные части: подложка, капля или пленка растворителя на подложке, наночастицы в объеме растворителя, окружающая атмосфера, характеризуемая давлением, температурой, относительной влажностью (Рис. 1). В результате процесса самосборки может получаться как однослойный (2D) по морфологии ансамбль наноструктур, так и многослойный (3D). Архитектура сформированного в такой технологии ансамбля наночастиц зависит от кинетических факторов, но также от свойств составных частей микрореактора - поверхности подложки, взаимодействием частиц друг с другом и т.д. Варьируя свойства ранее названных частей, можно изменять функциональность системы. Изменяемыми параметрами являются свойства всех составных частей системы, определяющие их индивидуальные свойства и взаимодействия.



Рис. 1 Основные факторы и движущие силы самосборки нанодисперсии в микрокапле.

Заметим, что в общем случае структура гидродинамических потоков в испаряющейся капле имеет более сложный вид. Это связано с возникновением добавочных потоков конвекционной природы, которые наиболее характерны для достаточно больших капель, для которых критерии Марангони и Рэлея (см. далее) превосходят критическое значение. Для малых капель жидкостей с низким давлением насыщенных паров конвективными вкладами в потоки, как правило, можно пренебречь.

Главной движущей силой, инициирующей процесс упорядочения, является испарение растворителя в атмосферу и связанное с этим изменение объема системы, которое проявляется в том, что границы капли, на которых действуют капиллярные силы, смещаются и приводят в движение раствор в объеме капли. На динамику высыхания капли, а значит и на величину главной движущей силы, оказывают определяющее влияние внешние условия – температура и давление паров растворителя в окружающей среде.

Капиллярные силы действуют в приповерхностных слоях раствора; к объемным силам относятся сила гравитации и архимедова сила, а также, возможно, внешние поля, которые могут налагаться для управления самосборкой; например, акустическое поле (стоячие акустические волны) и поле инерции, если подложка, на которой расположена капля, вращается. Важную роль играют силы межчастичного взаимодействия и адсорбция частиц и раствора в целом к подложке.

Активные силы, как объемные, так и поверхностные, действующие в объеме капли, приводят к возникновению потоков: гидродинамической, диффузионной и тепловой природы, определяемыми начальными и граничными условиями. Аналогичные процессы с поправкой на иную геометрию действуют и при самосборке ансамблей коллоидных частиц в мениске вертикальной пластинки (рис. 2)



Рис. 2. Механизм самосборки упорядоченного мультислоя из коллоидного раствора (метод вертикальной пластинки).

Размер капли является существенным параметром (ему соответствует значок «+» в Таблице 1), который определяет важность тех или иных сил, возможность пренебрежения отдельными из них или, наоборот, необходимости учета. С уменьшением размеров капли энергия поверхностных сил убывает медленнее, чем энергия, распределенная в объеме (гравитационной природы), поскольку первая

пропорциональна квадрату характерного размера, а вторая его кубу. Поэтому масштабным критерием является капиллярная постоянная $a = \sqrt{\frac{2\sigma}{g\rho}}$, зависящая от поверхностного натяжения σ , ускорения свободного падения g и плотности жидкости ρ [25].

Капиллярная постоянная определяет порядок характерных размеров капли, при которых энергия ее поверхностного натяжения соизмерима с гравитационной энергией, которая распределена по объему раствора. С уменьшением размеров капли поверхностная энергия убывает медленнее, чем распределенная в объеме. Для воды капиллярная константа имеет величину около 4 мм. Поэтому в таблице в качестве критерия выбран 1 мм: при меньшей величине можно уже говорить о значительном преобладании капиллярных сил; при этом форма капли описывается шаровым сегментом с краевым углом, отвечающим соотношению энергий межфазных границ раствор-воздух, раствор-подложка и подложка-воздух.

Физический параметр	Макрокапля	Микрокапля	Нанокапля	
	(больше 1 мм)	(меньше 1 мм, но	(меньше 100 нм)	
		больше 100 нм)		
поверхностное натяжение	+	+	+	
Адсорбция	+	+	+	
Гравитация	+	_	_	
диффузность межфазного слоя	_	+-	+	
дискретность материи	_	_	+	

Таблица 1 Роль факторов в зависимости от характерного размера капли

Критерий 100 нм в Таблице 1 выбран как традиционно принятая верхняя граница размеров нанообъектов с их спецификой, при которой толщина переходного слоя на межфазной границе и пространственные размеры флуктуаций становятся соизмеримыми с характерным размером самого объекта, становится существенной дискретность материи.

Возможности компьютерного моделирования ограничены (точность и время счета радикально противоречат друг другу), поэтому иерархии размеров капли отвечает иерархия физических и основанных на них компьютерных моделей. В зависимости от того, какие факторы существенны, должен выбираться и метод описания.

Для макроскопических капель коллоидного раствора (Таблица 1), когда число молекул растворителя очень велико (порядка числа Авогадро), а число частиц тоже огромно с точки зрения возможности отслеживать траекторию каждой из них компьютерным методом, оптимально применение континуальных методов, когда и растворитель и частицы описываются распределенными по объему усредненными величинами – плотностью или концентрацией, вязкостью, диэлектрической проницаемостью, ионной силой и т.д. В соответствии с этим методы моделирования можно разделить на три группы (Таблица 2)

наночастиц					
Название	Описание растворителя	Описание частиц			
Континуальные		неявно, континуально, с помощью			
методы		средней концентрации,			
	неявно, континуально (через	коэффициентов переноса и т.д.			
Полудискретные	плотность, вязкость,	явно; производится расчет			
методы	диэлектрическую проницаемость и	траектории каждой частицы.			
	т.д.)	Частица – однородный объект,			
		описываемый размерами, массой,			
		свойствами поверхности.			
Дискретные	Явно, через отдельные молекулы	Молекулярные кластеры или			
методы		супрамолекулярные комплексы			

Таблица	2.	Методы	моделирования	самосборки	В	капле	раствора
ночастиц							

Для микрокапель (именно к этому диапазону принадлежат капли капиллярных размеров, получаемые по ранее описанным технологиям «иглакольцо» и струйной печати), когда число молекул растворителя по-прежнему слишком велико, чтобы было возможно их дискретное описание методами молекулярной динамики, растворитель целесообразно описывать континуальными методами, как в ранее рассмотренном случае, но число частиц при этом может быть уже порядка десяти тысяч, что делает возможным описание траектории ансамбля частиц по аналогии с методом молекулярной динамики. В сочетании с континуальным описанием растворителя этот подход называется методом диссипативной динамики частиц.

Для капель наноразмеров, когда число молекул имеет порядок нескольких тысяч, можно использовать методы молекулярной динамики и для растворителя. Методы молекулярной динамики в настоящее время получили большое развитие для расчета термодинамических траекторий атомно-молекулярных систем и могут с успехом использоваться для описания нанокапель и молекулярных кластеров. Однако с точки зрения технологии в настоящее время наибольший интерес представляют микро- и макрокапли, где необходимо применять, по крайней мере, частично континуальные методы.

Испаряющаяся в открытую атмосферу микрокапля раствора коллоидных частиц представляет собой сложную и внутренне взаимосвязанную систему (Рис.

3). Однако при ее описании выделяются подзадачи, которые с неплохим приближением могут быть рассмотрены как самостоятельные: испарение микрокапли раствора на подложке (определение закона изменения объема и формы капли) и динамика наночастиц в изменяющемся объеме (законы движения наночастиц в микрообъеме растворителя и вблизи подложки).

Адекватное рассмотрение каждой из этих подзадач, в свою очередь, должно опираться на понимание фундаментальных физических процессов, лежащих в ее основе.

4 Диффузионное испарение капли жидкости

Основоположником теории испарения капель в газообразной среде был Дж. К. Максвелл. В 1877 г. в статье для Британской Энциклопедии, под подзаголовком «Теория термометра со смоченным шариком» он рассмотрел простейший случай стационарного испарения сферической капли, неподвижной по отношению к бесконечно протяженной однородной среде за счет диффузионного дрейфа пара с поверхности капли в воздух, предполагая, что концентрация пара на поверхности капли равна концентрации насыщенного пара при температуре капли. Это справедливо при радиусе капли, значительно превышающем среднюю длину свободного пути молекул пара [26], т.е. для нанокапель может не выполняться. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением капель, для которых данное предположение справедливо.

Рассмотрим кинетику испарения неподвижной капли, помещенной в момент t = 0 в бесконечно протяженную воздушную среду при нормальных условиях с концентрацией пара n_0 . Задача сводится к решению дифференциального уравнения диффузии растворителя с поверхности капли

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n \,, \tag{1}$$

где D- коэффициент диффузии, n(x,y,z,t) – концентрация растворителя в газовой фазе, со следующими начально-краевыми условиями: на поверхности капли $n(0,t) = n_s$, t>0, в начальный момент (t=0) везде вне капли концентрация определяется асимптотическим значением концентрации паров в атмосфере (для водного раствора – относительной влажностью воздуха $n(x, y, z, 0) = n_0$). В сферических координатах при отсутствии зависимости от углов получаем

уравнение $\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right)$, решение которого дается формулой

$$n - n_0 = \frac{(n_s - n_0)R}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r - R}{2\sqrt{Dt}}\right), \text{ rge } \operatorname{erf}\left(z\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\pi} e^{-z^2} dz .$$
(2)

где R – радиус капли.

Из этих формул получаем выражение для интегрального потока, определяемого законом Фика:

$$Q = -4\pi r^2 D \frac{dn}{dr_{r=R}} \approx Q_0 \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right), \tag{3}$$

где $Q_0 = 4\pi RD(n_s - n_0)$ соответствует квазистационарному процессу испарения.

Малость второго члена в скобках в формуле (3) по сравнению с 1 является условием справедливости приближения квазистационарности. Для водяных капель, испаряющихся при 20° в сухом воздухе, как показывает подстановка характерных величин, это условие выполняется с высокой точностью [26].

Отступление от квазистационарности может иметь место для капель с большим давлением пара (очень быстро испаряющихся жидкостей), но в этом случае нельзя пренебрегать понижением температуры поверхности капель, т. е. следует рассматривать одновременно и концентрационную и температурную релаксации системы. При этом в систему исходных уравнений должно быть включено уравнение теплопроводности.

Скорость изменения объема капли описывается формулой

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{Q}{n_L},\tag{4}$$

где n_L - концентрация молекул в жидкой фазе. Отсюда для водной капли при нормальных условиях (когда справедливо условие квазистационарности и можно пренебречь охлаждением при испарении) уменьшение радиуса со временем дается выражением

$$R(t) = \sqrt{R_0^2 - 2Dt \frac{n_s - n_0}{n_L}},$$
(5)

где R_0 – начальный радиус капли. В координатах «площадь капли - время», как следует из (5), получается прямая линия, причем полное время испарения капли

$$\Delta t = \frac{R^2 n_L}{2D_a (n_S - n_0)}.\tag{6}$$

Выражение (6) может рассматриваться и как оценка времени испарения для несферических капель, например, капель на подложке, к описанию которых мы переходим.

При рассмотрении капли, установленной на подложке, задача с математической точки зрения ставится и решается аналогично случаю сферической капли, только с краевыми и начальными условиями, отвечающими контакту с подложкой. Для капель, высота которых значительно меньше капиллярной постоянной, роль гравитационных сил мала (критерий Бонда). В этом случае (речь идет о каплях воды высотой менее 1 мм), используя уравнение Лапласа, можно показать, что форма капли с достаточной точностью описывается шаровым сегментом с краевым углом , который определяется соотношением поверхностных энергий на межфазных поверхностях: верхней выпуклой и нижней – плоской, а также - подложкой, незанятой жидкостью [27].

Хотя при таких предположениях форма капли на подложке довольно проста,

имеет место существенное осложнение, отличающее данный случай от сферической капли: необходимо учитывать физикохимию взаимодействия раствора с подложкой.

Данное взаимодействие многофакторно и, вообще говоря, нелинейно по вкладу отдельных составляющих (в нем играет роль чистота и шероховатость подложки, наличие примесей растворенных веществ, каждое из которых имеет свою специфику при высыхании и взаимодействия с подложкой, а также ионная сила растворителя, внешние условия, температурный режим подложки и т.п.); так что универсальный способ учета этих факторов для любого типа капельных систем в единой модели с практической точки зрения едва ли возможен. Но рассмотрение некоторых предельных модельных систем, где учтены только наиболее универсальные факторы, позволяет описать основные особенности процессов.



Рис. З Фотография водной капли капиллярного на полистирольной подложке (диаметр основания около 3 мм) – слева (получено в ЦФ РАН). Геометрия капли на подложке: краевой угол , радиус среза R, плотность потока испарения J(r,t), профиль высоты h(r,t) (справа) [32].

В последние 15 лет, в виду осознания важности данной задачи на новом этапе развития фундаментальных наук и технологий, появилось большое число работ по гидрогазодинамике испаряющейся капли на плоской подложке [28-35].

Прежде всего, отметим работы [28,29], в которых были заложены основы понимания процессов в испаряющейся капле миллиметровых (капиллярных) размеров. Им была осознана важность учета поведения трехфазной границы (между раствором, подложкой и воздушной средой) – контактной линии для описания гидродинамики процессов внутри капли. В зависимости от свойств подложки и раствора, а также размера капли, определяющего относительную величину капиллярных сил, существует два основных сценария перемещения контактной линии.

По одному из них контактная линия в процессе высыхания капли может стоять на месте или двигаться очень медленно, так что краевой угол между раствором и подложкой уменьшается, делается неравновесным. По другому сценарию движение контактной линии сохраняет постоянство краевого угла,

обеспечивая равновесную форму капли.

Первый сценарий реализуется, если капиллярные силы, подтягивающие контактную линию, слабы по сравнению с силами, удерживающими ее. Это происходит в случае хорошей смачиваемости подложки раствором, например, капли воды на стекле, когда высота капли много меньше ее радиуса, а капиллярные силы относительно слабы. Удержанию линии также способствуют неровности подложки, а медленному движению – быстрота испарения.

Второй сценарий характерен для случая слабого смачивания подложки раствором (капля на гидрофобной поверхности) – при этом капиллярные силы сравнительно велики, а подложка не удерживает контактную линию.

Согласно Дигану, когда контактная линия удерживается подложкой, имеет место эффект удержания или прилипания (pinning) контактной линии, что приводит к установлению радиальных потоков компенсационной природы, которые перемещают растворенные в капле частицы от центра к периферии, образуя характерное кольцевое утолщение – избыток твердой фазы на периферии капли – эффект капли кофе на скатерти (Рис. 4).





Объяснение этого эффекта связано с тем, что для обеспечения постоянства площади контакта при отводе жидкости за счет испарения (Рис. 4а) необходим подвод раствора к периферии (Рис. 4б). Если в капле растворены коллоидные частицы, гидродинамический поток увлекает их к периферии, формируя характерную кольцеобразную структуру.

Противоположный пример, в котором радиальные потоки в чистом растворителе не возникают – полусферическая капля, которая при высыхании сохраняет свою форму. Обычно реализуется некоторый промежуточный случай, когда контактная линия хотя и смещается, но не обеспечивает сохранения контактного угла.

Кроме рассмотренных потоков компенсационной природы в высыхающей капле могут образовываться потоки конвективной природы, обусловленные перепадами температуры по поверхности (потоки Марангони) или в объеме (потоки Рэлея-Бенара).

В первом случае потоки обусловлены, как правило, зависимостью поверхностного натяжения от температуры. Критерий Марангони имеет вид:

$$Mg = \left| \frac{d\sigma}{dT} \frac{L\Delta T}{\eta \alpha} \right|,\tag{7}$$

где σ – поверхностное натяжение, *T*- температура, η – динамическая вязкость, α – температуропроводность, ΔT – изменение температуры на поверхности капли, L – характерная длина. Наличие градиента натяжения приводит к движению жидкости в приповерхностных слоях капли, которое стремится выровнять температуру. Если теплопроводность не успевает компенсировать этот эффект, устанавливаются потоки в масштабах характерной длины.

Во втором случае конвективная неустойчивость связана с тем, что плотность жидкости зависит от температуры. Возникновение неустойчивости описывается критерием Рэлея:

$$Ra = \left| \frac{g\beta L^3 \Delta T}{\nu \alpha} \right|,\tag{8}$$

где g – ускорение свободного падения, β – коэффициент теплового расширения, v – кинематическая вязкость. Конвекция возникает при нагреве снизу или охлаждении сверху, поскольку при этом менее плотные слои жидкости, расширяющейся при нагреве, оказываются внизу и начинают подниматься, способствуя выравниванию температуры. Если теплопроводность успевает компенсировать этот процесс, возникает незатухающая конвекция во всем объеме с образованием ячеек Рэлея-Бенара.

Условия для конвекции рэлеевского типа реализуются при достаточно сильном нагреве подложки или при быстром испарении жидкости, когда происходит охлаждение верхней поверхности. Решение системы уравнений Навье-Стокса и теплопроводности позволяет найти область значений числа Рэлея, при котором устанавливается конвекция типа Рэлея-Бенара. Возникновение

незатухающей конвекции оказывается возможным при $Ra > \frac{27\pi^4}{4} \approx 700$.

Конкретное значение критического числа Рэйнольдса определяется геометрией капли, скоростью высыхания, наличием растворенного вещества и т.д. Если критическое число Рэлея не достигнуто, конвекция имеет локальный и неустойчивый характер, упорядоченных потоков по всему объему не устанавливается.

Кроме указанных факторов капля может находиться в поле внешних сил, действующих в ее объеме: сил инерции, если подложка вращается, как это имеет место в случае технологии центрифугирования, или при наложении акустической стоячей волны закрепленными на подложке ультразвуковыми излучателями.

Итак, для описания динамики капли капиллярных размеров на подложке в общем случае помимо уравнения диффузии пара с поверхности, уравнения теплопроводности, описывающего тепловые потоки, связанные с фазовым переходом на поверхности капли, нужно применять уравнение Навье-Стокса для описания гидродинамических потоков. При этом свойства системы учитываются через начальные и граничные условия для концентрации, температуры поверхностей капли и скорости течения жидкости на поверхности, а также условия в объеме капли: внешние силовые поля (распределение давления внешней природы) вкупе с аналитически заданным сценарием движения контактной линии в зависимости от объема капли.

В общем случае это очень сложная задача, которую в полной мере пока не решена, однако в своих частных аспектах она в последние годы разобрана в ряде статей. Так, с математической точки зрения подробно рассмотрена задача о диффузионном испарении капли [30,31], в том числе и с учетом теплопроводности [33,34].

Выпишем предлагаемое в работах [31,32] аппроксимационное выражение для плотности потока испарения (Рис. 3):

$$J(r,t) = J_0(\phi) \left(1 - \frac{r}{R} \right)^{-\lambda(\phi)}, \ \lambda(\phi) = \frac{1}{2} - \frac{\phi}{\pi}.$$
 (9)

Хорошая, по утверждению авторов [46] аппроксимация J_0 дается выражением:

$$J_0(\phi) = \frac{Dn_s}{R} (0.27\phi^2 + 1.30)(0.6381 - 0.2239(\phi - \frac{\pi}{4})^2).$$
(10)

Приведенные расчеты показывают, что плотность потока испарения для капель с краевым углом, меньшим прямого угла (например, для капли воды на гидрофильной подложке), сингулярно возрастает с приближением от вершины купола к контактной линии.

Данный эффект, является артефактом (хотя математически задача решена корректно), связанным с тем, что не учитываются должным образом физические свойства контактной линии, не допускающие сингулярного возрастания потока по краям. Однако интегрирование потока по площади капли дает, как и следует, конечную величину.

Результаты компьютерного моделирования компенсационных гидродинамических потоков в капле представлены на рис. 5 [35]. При наличии пиннинга потоки направлены от вершины к периферийным областям.



Рис. 5. Компенсационные гидродинамические потоки в испаряющейся микрокапле при наличии пиннинга контактной линии без конвективной неустойчивости; в режиме испарения с постоянным контактным углом такие потоки пренебрежимо малы (ЦФ РАН, 2011).

Для больших капель, для которых выполняется условие конвекции Марангони, потоки выглядят сложнее: на компенсационные радиальные потоки налагаются вихревые потоки тороидальной формы (рис. 6), существование которых подтверждено экспериментально [36]



Рис. 6. Тороидальные потоки Марангони в капле [36].

При этом, как указывается в [36], потоки Марангони могут даже поменять основное направление переноса частиц, о чем свидетельствует существенное изменение морфологии твердой фазы в паттерне, образовавшемся из капли при самосборке (рис. 7).



Рис. 7. Финальное распределение осажденных частиц полистирола из (а) водного раствора, (b) октана [36].

В работе [37] теоретически и экспериментально установлена зависимость направления потоков Марангони одновременно от контактного угла и от соотношения коэффициентов теплопроводности подложки и растворителя

$$k_R = \frac{k_S}{k_L}$$
, где k_S - коэффициент теплопроводности подложки и k_L - коэффициент

теплопроводности растворителя. Авторы подтвердили результаты [32], свидетельствующие о влиянии величины контактного угла на направление потока Марангони.

Для капли коллоидного раствора на подложке наличие дисперсной фазы приводит к дополнительным эффектам. Необходимо учесть структуру верхней (выпуклой) межфазной границы – переходного слоя, в котором концентрация частиц падает от ее среднего значения в объеме капли до нуля за пределами капли. Структура слоя, вообще говоря, будет различаться на краю и на вершине капли, а также у подложки, что связано с различием эффективного поверхностного натяжения, градиента осмотического давления, что приводит к дополнительному переносу частиц (эффект, аналогичный потокам Марангони и Рэлея).

Таким образом, явления конвективной неустойчивости при наличии в капле частиц усложняются переносом самих частиц, влияющих как на поверхностное натяжение, так и на плотность раствора.

5. Коллоидные частицы для самосборки

Для получения хорошо упорядоченной структуры при самосборке, предотвращения их преждевременной коагуляции, размер, плотность и свойства коллоидных частиц, их концентрация, свойства растворителя должны быть тщательно подобраны.

Современная коллоидная химия позволяет получать коллоидные частицы из широкого спектра органических и неорганических материалов, монодисперсных

по размеру, форме и поверхностным свойствам, которые требуются для исследования влияния размера частиц на их свойства, необходимого для потенциальных практических применений [38-41]. В случае, когда между частицами преобладают силы притяжения, например, ван-дер-ваальсовы, частицы агломерируют и в результате выпадают из раствора, образуя неупорядоченный осадок. Когда силы отталкивания, например, электростатические или стерические, достаточно сильны, чтобы преодолеть преждевременную коагуляцию частиц, такие ансамбли частиц могут самоорганизовываться в периодические массивы [42]. Это касается частиц монодисперсных по форме и размеру. Управляемая энтропией самосборка частиц монодисперсных частиц мало зависит от их размера. Дальний порядок в периодическом упорядочении был обнаружен даже для коллоидных кристаллов из наночастиц размером менее 10 нм, полученных при контролируемом испарении растворителя [43].

В последнее время достигнут большой прогресс в создании специфических частиц с анизотропными поверхностями с различными участками, для которых действуют силы притяжения или отталкивания [44]. Группы ван Блаадерена и Мюррея использовали два различных типа коллоидных частиц с противоположно заряженными поверхностями, характер взаимодействия которых напоминает "ионную" кристаллизацию [45-46].

В наших работах мы, как правило, исследовали растворы коллоидных частиц (из органических полимеров или оксидов) сферической формы, имеющих в водном растворе приблизительно одинаковый поверхностный заряд.

Присутствие частиц в поверхностном слое влияет на скорость испарения, т.к. средний химический потенциал молекул пара и их энтропия за счет сорбционных свойств поверхности частиц и зависимости эффективной поверхности раствора за счет дисперсной фазы изменяются.

Влияние частиц на скорость испарения можно описать на основе соображений, обобщающих закон Рауля для молекулярных растворов, полагая, что наличие наночастиц в приповерхностном слое влияет на эффективное давление насыщенных паров растворителя \tilde{P}_0 в соответствии с вириальным соотношением вида:

$$\widetilde{p}_0 = p_0 \sum_{k=1}^{k} C_k x^k , \qquad (11)$$

где p_0 - давление насыщенных паров растворителя без частиц, x_k – объемная доля сухого вещества в приповерхностном слое, C_k – коэффициенты, зависящие от свойств растворителя и поверхности наночастиц.

6. Температурная зависимость скорости испарения

Температура является важным фактором воздействия на самосборку. В первую очередь, ей определяется интенсивность процесса испарения, а значит и

гидродинамических потоков внутри капли. Учитывая, что давление насыщенного пара может быть приближенно описано эмпирическим уравнением Антуана (обоснование его формы может быть получено на основе термодинамического закона Клапейрона-Клаузиуса):

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{T+C},$$
 (12)

которое для воды в рассматриваемом диапазоне температур A=5.40221, B=1838.675, C=-31.737; при этом *р* будет выражено в барах [47]. Отсюда

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{B\ln 10}{T+C}\right),\tag{12}$$

где p₀=10^{10.40221} Па. Концентрация насыщенного пара в рассматриваемом диапазоне температур мала, и газ может быть рассмотрен как идеальный. Поэтому для концентрации насыщенного пара получаем

$$n_s(T) = \frac{p_0}{kT} \exp\left(-\frac{B\ln 10}{T+C}\right),\tag{12}$$

где k – постоянная Больцмана.

Если влажность воздуха (в долях единицы) обозначить как *с*, то концентрация пара в окружающей каплю среде

 $n_0 = c n_s, \tag{13}$

Для зависимости коэффициента диффузии от температуры воспользуемся эмпирической зависимостью

$$D = D_0 \left(\frac{T}{273}\right)^{\alpha},\tag{14}$$

где для воды $D_0=0.205 \text{ см}^2/\text{с}$ и $\alpha = 2.072$ в диапазоне температур 282-450 К [48]. С учетом формул (12) и (14), а также (6), при нулевой влажности воздуха время высыхания пропорционально фактору

$$t \propto \frac{1}{T^{\alpha - 1}} \exp\left(\frac{B \ln 10}{T + C}\right),\tag{15}$$

т.е. резко сокращается с ростом температуры. Если две капли высыхают при разной температуре T_1 и T_2 , но сохраняют одинаковую зависимость $R(h_0)$, отношение их времен высыхания будет определяться формулой

$$\frac{t_1}{t_2} \approx \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \exp\left(\frac{B\ln 10}{T_1 + C} - \frac{B\ln 10}{T_2 + C}\right).$$
(16)

Если влажность отлична от нуля, то отличие времен будет еще сильнее.

В экспериментах (в ЦФ РАН) было изучено влияние температуры подложки на скорость высыхания капель начального объема 10 мкл с общим типом зависимости радиуса от высоты при различных температурах подложки. Зависимость времени испарения от температуры в сравнении с теоретическим расчетом при постоянной (для температуры 20°С) влажности 60% приведена на

рис. 8. Хорошее согласие теории и эксперимента говорит о возможности применения уравнения Антуана к моделированию зависимости скорости испарения капли от температуры.



Рис. 8. Зависимость времени испарения капли от температуры подложки. Слева – таблица экспериментальных данных, справа – сравнение экспериментального и теоретического времени испарения в безразмерных единицах.

7. Неявное описание частиц в капле

Как ранее указывалось (Таблица 2), для капель, содержащих большое – с точки зрения возможности компьютерного расчета их траекторий – число частиц, необходимо использовать континуальные методы расчета, в которых частицы описываются средней концентрацией. В статье [49] применяется именно такой подход: рассмотрена капля с полным пиннингом контактной линии в пренебрежении конвекцией Марангони, записаны кинетические уравнения, описыващие испарение растворителя и диффузию частиц, найдены безразмерные критерии, величина которых определяет характерный профиль распределения твердой фазы по подложке. В предложенной модели морфология осадка определяется двумя безразмерными параметрами: числом Пекле Ре (отношение конвекции и диффузии частиц в капле) и числом Дамкелера Da (отношение скорости осаждения капель на подложке и их диффузии). Форма капли задавалось

форм-фактором $\alpha = \frac{h}{R}$, где h – высота капли, R – радиус.

В результате численных расчетов получены графики для поверхностной плотности распределения частиц по поверхности капли в зависимости от радиуса после полного высыхания капли. Профиль осажденных на подложку частиц полностью задавался двумя параметрами: числами Ре и Da.

Как следует из сравнения рисунков, преобладание скорости осаждения частиц на подложку над их диффузией и конвекцией (Pe << Da) способствует более равномерному распределению частиц на подложке. В том случае, когда эти факторы сопоставимы по величине, большая часть частиц осаждается у края капли, образуя массив частиц в виде кольца.



Рис. 9. Поверхностная концентрация частиц на подложке после высыхания капли при разных значениях безразмерных параметров (α - отношение высоты капли к радиусу).

Авторы показали возможность контроля архитектуры массива частиц, осажденных из коллоидного раствора. Изменяя такие параметры, как скорость испарения, диффузионный и конвекционный перенос масс, скорость осаждения частиц на подложку, можно предсказать форму пятна из частиц. Очевидно, однако, что неучет конвекции Марангони и Рэлея, а также отклонения формы капель, размеры которых сопоставимы с капиллярной постоянной, от шарового сегмента, серьезно суживают область применения такой модели.

Континуальное описание формирования твердой фазы из капли биологической жидкости предпринято в работе [50]. Была применена так называемая «теория смазки» (lubrication theory), дающая простое приближенное решение для гидродинамических потоков в плоских осесимметрических каплях с пиннингом, без учета эффекта Марангони. В модели предполагается, что плотность паров растворителя уменьшается нелинейно с увеличением доли коллоидных частиц и исчезает при достижении фазового перехода золь-гель. Такое поведение, как указывают авторы, в целом согласуется с экспериментальными данными. На рис. 10 показана эволюция профиля высоты капли со временем, полученная из расчетов.



Рис. 10. Эволюция профиля высоты испаряющейся капли биологической жидкости: графики соответствуют моментам времени между началом и концом испарения (t/t_{max} = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).

Заметим, что применение континуальных методов описания частиц к образованию паттерна из биологической жидкости практически не имеет альтернативы – применение дискретного описания частиц в масштабах всей капли невозможно из-за большого числа частиц. Это существенно затрудняет

моделирование структуры, образуемой твердой фазой на подложке. Дискретное описание частиц, применимое для малых капель, напротив, позволяет исследовать упаковку. Но применение большого числа частиц, которое отвечает практически значимым случаям, требует в рамках данного метода больших компьютерных ресурсов (аналогичная ситуация имеет место для молекулярной динамики). Тем не менее, диссипативная динамика частиц является перспективным методом моделирования самосборки с учетом возможностей поиска более быстрых расчетных алгоритмов и применения методов распределенных вычислений.

8. Диссипативная динамика частиц в микрокапле раствора

Рассмотрим теперь возможности полудискретного (Таблица 2) подхода, когда частицы описываются явно, а растворитель – неявно. При этом с точки зрения эффективности компьютерного расчета число частиц не должно превышать несколько десятков тысяч (примерно тот же предел имеет место в обычной молекулярной динамике).

Итак, при гидродинамическом (континуальном) подходе к растворителю, погруженные в него частицы могут быть описаны явно – в виде ансамбля из заданного количества элементов с определенными физическими свойствами (такой подход мы ранее назвали полудискретным). Адекватным методом описания процессов самосборки ансамблей наночастиц является диссипативная динамика частиц, которая впервые была предложена в 1992 г. [51] для описания поведения микро- и наночастиц с учетом законов макроскопической гидродинамики и диссипации энергии за счет вязкости среды.

В методах диссипативной динамики частиц растворитель рассматривается как сплошная среда с некоторыми характеристиками (вязкостью, плотностью и т.д.), а наночастица, содержащая множество молекул, рассматривается как континуальный объект, свойства которого являются усреднением свойств составляющих ее молекул.

Методы диссипативной динамики частиц применяются для описания процессов образования мицелл и молекулярной кластеров в растворах, процессов метаболизма в биологических системах, но наибольшие перспективы этих методов, по нашему мнению, связаны с описанием процессов самосборки наночастиц в диссипативных системах типа испаряющейся капли или пленки раствора [52-56].

Движение каждой і-той частиц описывается уравнением Ланжевена.

$$m\frac{dv_{i}}{dt} = \sum_{j} \vec{F}_{ij} + \vec{F}_{D} + \vec{F}_{B}, \qquad (17)$$

где в левой части стоит произведение массы *i*-той частицы $m = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_p$ на ее ускорение, а в правой – сумма консервативных сил, действующих на частицу

 $\sum_{j} \vec{F}_{ij}$, диссипативная сила \vec{F}_{D} , случайная броуновская сила, обусловленная тепловым движением \vec{F}_{B} , имеющая гауссово распределение с нулевым средним значением.

Второй член в правой части (17) имеет гидродинамическое и кинетическое происхождение: он описывает взаимодействие частицы с растворителем – вязкое трение и увлечение частицы потоком растворителя.

Практически используемые для самосборки коллоидные частицы в водном растворе приобретают поверхностный электрический заряд (положительный или отрицательный, в зависимости от характера молекул на поверхности частиц) и ионную оболочку, компенсирующую этот заряд. Взаимодействие таких частиц в простейшем случае описывается частично экранированным кулоновским потенциалом отталкивания - в дальней зоне, а в ближней зоне преобладают межмолекулярные ван-дер-ваальсовы силы.

Кулоновское отталкивание приводит к стремлению частиц обособиться друг от друга в растворе, но при столкновениях они могут образовывать комплексы. Повышение ионной силы раствора в соответствие с теорией Дерягина-Ландау-Фервея-Овербика, ДЛФО (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek, DLVO) [57-59] приводит к усилению экранировки зарядов и в конечном итоге к быстрой коагуляции частиц в толще раствора и вблизи подложки за счет дисперсионных ван-дер-ваальсовых сил притяжения между частицами. Данное явление иллюстрируется формулой Фукса. Скорость процесса коагуляции частиц в растворе, рассматриваемого как бимолекулярная реакция, определяется формулой [51]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -8\pi r D n^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),\tag{18}$$

где n — концентрация некоагулированных частиц, г- радиус частицы, D — коэффициент диффузии частицы в растворе, E — высота энергетического барьера коагуляции, T — температура раствора, k — постоянная Больцмана. Снижение кулоновского барьера отталкивания E (положительная величина), существенно ускоряет процесс коагуляции.

Адекватный выбор потенциалов взаимодействия частиц применимо к определенной системе частиц – задача непростая в связи с тем, что общепринятых подходов для каждого случая нет. Подход, соответствующий классической теории ДЛФО, предполагает использование для описания электростатической части взаимодействия потенциал Дебая-Хюккеля:

$$U_{DH}(r) = \frac{C}{r} \exp(-\lambda r), \qquad (19)$$

Здесь С определяется формулой

$$C = \frac{z^2 e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0} \left[\frac{\exp(\lambda R)}{1 + \lambda R} \right]^2,$$
(20)

где $\lambda^2 = \frac{e^2 \sum_{i} z_i^2 n_{i0}}{\varepsilon \varepsilon_0 kT}$; λ – обратная дебаевская длина экранирования, зависящая от

ионной силы раствора, ze – электрический заряд, который в среднем соответствует частице, ε – относительная диэлектрическая проницаемость раствора, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума (в системе СИ).

Для описания дисперсионных сил притяжения проинтегрированного по атомам межатомного потенциала предлагаются различные выражения [58], в зависимости от того, в каком виде выбрана функциональная форма исходного межатомного потенциала. Однако для сплошных сред такое интегрирование дисперсионных сил по атомам, вообще говоря, незаконно ввиду неаддитивности вандерваальсовых сил [61].

Для описания ван-дер-ваальсова взаимодействия сплошных сред, в том числе через жидкую границу, применяется более адекватный подход Е.М. Лифшица, получивший дальнейшее развитие в работах его соавторов и продолжателей [61-62]. Это изначально континуальный подход, в котором предполагается, что флуктуации электромагнитного поля в одном теле поляризуют соседнее тело, что приводит к эффективному притяжению.

Вопрос о функциональной форме электростатической части потенциала взаимодействия частиц в растворе до настоящего времени тоже является дискуссионным [63-68]. В этой связи можно выделить теории Сагами и Исе [66] и Токуямы [68]. В первой из названных альтернативных по отношению к ДЛФО теорий получен потенциал взаимодействия, отождествляемый авторами со свободной энергией Гиббса, соответствующий дальнодействующему притяжению электрической природы (о наличии такого рода сил свидетельствует ряд экспериментов). Во втором подходе анализируется стохастический беспорядок, соответствующий броуновскому движению частиц. Потенциал Токуямы был успешно применен для моделирования сборки коллоидных кристаллов из наночастиц в растворе методом ланжевеновской механики [68].

Помимо электростатических и дисперсионных сил, большое значение имеют так называемые non-DLVO-силы, к которым в данном случае можно отнести силы поверхностного натяжения и адсорбции. Капиллярные силы, действующие на частицы, возникают на межфазных границах раздела в системе «частица-растворатмосфера», а их интенсивность обусловлена величиной поверхностной энергии на этих границах. Взаимодействие частиц с подложкой определяется силами адсорбции.

Подробное описание разработанной нами модели диссипативной динамики частиц в испаряющейся капле раствора дается в работе [69]. По-видимому, в нашей работе [54] диссипативная динамика частиц была впервые применена к ансамблю

частиц в изменяемом с испарением объеме.

Отметим также интересное применение броуновской динамики к моделированию

процессов самоорганизации ансамблей наночастиц в кристаллические структуры в лиозолях металлов - в растворе без испарения [70]. В модели учтено ван-дерваальсово, упругое и электростатическое межчастичные взаимодействия, а также действие диссипативных и флуктуационных сил; выполнен анализ парных потенциалов взаимодействия для полидисперсных ансамблей частиц, установлена корреляция между видом потенциальной кривой и типом образующихся структур от кристаллических до фрактальных; исследовано влияние межчастичного касательного трения на степень упорядоченности образующихся структур.

9. Упаковка сферических частиц

В процессе самосборки ансамбли наночастиц могут образовывать структуры, обладающие той или иной степенью упорядоченности, характеризуемые тем или иным значением плотности расположения частиц. При этом можно говорить о плотности упаковки и типе кристаллической решетки аналогично тому, как это имеет место для атомов вещества, только роль атомов играют наночастицы. Поэтому методы описания упаковки атомов в кристаллы или аморфные тела могут быть перенесены и на наночастицы.

Для распределений наночастиц, образующихся в процессе самосборки, можно так же как и для атомов вещества говорить о ближнем и дальнем порядках. Ближний порядок проявляется в наличии упорядоченного расположения и стабильности как окружающих данную частицу только ближайших соседей, а дальний порядок соответствует упорядоченности (коррелированности положений) не только ближайших частиц, но и находящихся на значительных расстояниях от данной частицы вплоть до границ доменов – областей упорядочения (рис. 11).



Рис. 11 Расположение наночастиц: при наличии дальнего порядка – слева, и в аморфном состоянии (когда имеется только ближний порядок) – справа.

На границах доменов имеет место переходная область, в которой дальний

порядок полностью или частично нарушен, либо, в частности, может возникнуть другой тип решетки (Рис. 12)



Рис. 12. Структура границы двух соседних кристаллических зерен

Опыт показывает, что существует предельная плотность упаковки шаров данного радиуса, которая отвечает наибольшему координационному числу (количеству контактов каждого шара с соседним). Максимальной плотности упаковки в трехмерном пространстве отвечает координационное число 12 [71].

Из так называемых решетчатых упаковок простейшей является кубическая. В этой упаковке центры шаров находятся в точках с целочисленными координатами (если под единицей измерения понимать диаметр шара). Упаковка, соответствующая кубической решётке, имеет низкую плотность, и равна $\pi/6$, т.е. около 0,5236. Значительно более плотное семейство решётчатых упаковок можно получить при помощи кубических решёток, если располагать центры шаров поочередно в шахматном порядке. Плотность, отвечающая решетке типа объемноцентрированного куба (ОЦК) несколько больше (примерно 0.68), но также не максимальна.

Более плотная упаковка сферических частиц - гранецентрированная кубическая решётка (кубическая плотноупакованная или ГЦК). Повторяющейся элементарной ячейкой этой решётки служит куб со стороной 2 с шаром в центре; радиус каждого шара равен $\sqrt{2}/2$ (в относительных единицах). Плотность этой упаковки можно вычислить, подсчитав долю объёма куба заполняемую шарами. Она равна $\pi \sqrt{2}/6$, или примерно 0.7405.

Характеризация упорядочения взаимного распределения в наночастиц в пространстве, по аналогии с распределением атомов, может осуществляться не только плотностью, но и парными, тройными и др. типами корреляционных функций.

10. Результаты компьютерного моделирования самосборки и эксперимент

Теоретическое и экспериментальное исследование роли различных факторов в процессах самосборки и создание на основе этого физической и компьютерной модели процессов позволяет определять исходные параметры системы для достижения заданного финального результата, характеризуемого определенной морфологией ансамбля частиц – плотностью распределения на подложке, типом упаковки и т.д. Необходимо заметить, что сложность данной проблемы состоит в том, что указанные параметры при их воздействии на результат самосборки не независимы друг от друга, а в значительной степени обусловливают друг друга. Таким образом, необходима достаточно полная с точки зрения учета всей совокупности параметров модель, которая учитывает совместно вклады всех существенных факторов.

Если исходный объем капли раствора достаточно мал, чтобы количество частиц в нем не превышало величины порядка 10 000, компьютерное время счета самосборки вполне приемлемо (на типичном персональном компьютере расчет может занять впремя порядка суток) и для моделирования можно применить методы диссипативной динамики частиц.

В компьютерной программе, реализующей физическую модель, процедура расчета начинается с генерации стартового распределения частиц внутри капли с приблизительно однородно распределенной по объему средней концентрацией частиц в растворе. Далее производится пошаговое вычисление траектории ансамбля от исходного положения к финальному.

Для генерации однородного начального распределения вводится отталкивающий потенциал типа кулоновского и по аналогии с методом молекулярной механики оптимизируется энергия ансамбля перемещением частиц внутри объема капли. После установления начального (равномерного по объему капли) распределения частиц запускается алгоритм пошагового интегрирования уравнений движения каждой частицы.

Пошаговое интегрирование уравнения движения позволяет рассчитать траекторию движения всех частиц по мере высыхания капли и получить их распределение в конце процесса испарения [69].

На рис. 13 показаны стадии формирования морфологии ансамбля частиц в капле раствора при наличии частичного пиннинга контактной линии на подложке. Возникающие при этом радиальные гидродинамические потоки приводят к возникновению характерного кольца из частиц, расположенных по периметру капли.







Рис. 13. Стадии формирования структуры при участии радиальных гидродинамических потоков компенсационной природы [69].

В эксперименте начальный объем капли, установленной на стеклянную подложку (краевой угол 30⁰), составлял 280 пкл (растворитель - вода), диаметр полистирольных частиц 540 нм. Контактная линия оставалась неподвижной в процессе высыхания. В первом эксперименте (рис. 14) начальная концентрация частиц растворе составляла 0.5% (по объему при плотности частиц 1.05 г/см³). Эксперимент проводился при нормальных условиях (температура воздуха 22°С, относительная влажность 40%). Образец в процессе испарения защищался от конвективных потоков воздуха.

Для сравнения численных расчетов морфологии твердой фазы после испарения растворителя с данными реальных экспериментов удобно в каждом случае определить радиальную функцию распределения частиц, т.е. среднее число частиц на единицу площади подложки (в данном случая – на 1 мкм²) как функцию расстояния от центра капли, усредненную по углу.

Сравнение вычисленной и экспериментальной функций распределения наряду с изображениями морфологии твердой фазы приведены на рис. 14 (компьютерная модель ЦФ РАН и ООО «СИАМС»). Представлены изображения рассчитанной модельной структуры и соответствующая радиальная функция распределения (кол-во частиц на мкм²) Экспериментальная функция распределения рассчитана на основе изображения, полученного с помощью атомно-силового микроскопа Solver Bio фирмы MD-NDT. Погрешность расчета экспериментальной функции распределения для монослоя обусловлена пространственным разрешением при сканировании и может быть оценена как половина размера частицы (т.е. 200-300 нм).



Рис. 14. а) и б) моделируемое и экспериментальное изображение структуры для концентрации частиц 0.5% по отношению к объему, - в), г) - соответствующие радиальные функции распределения частиц (расчет и эксперимент). Размер изображения 150х150 мкм. [69]

Сравнение визуального распределения частиц (рис. 14 (а) и сопоставление графиков радиальной функции распределения (рис. 14 (в), (г) позволяет судить о качественном и количественном соответствии реального эксперимента и расчета.

Свойства поверхности подложки в значительной степени определяют поведение наночастиц в процессе самосборки. Построенная в ЦФ РАН физическая модель и основанная на ней компьютерная программа позволяют исследовать зависимость морфологии ансамблей частиц от соотношения силы адсорбции, величины шероховатости и динамики смачивания. Данные параметры неразрывно взаимосвязаны, поэтому имеет смысл говорить о том, как влияет на самосборку то или иное их сочетание. В МГУП [72] и ЦФ РАН были получены экспериментальные данные, сравнение которых с результатами численных расчетов позволяет проверить правильность предсказаний модели,

интерпретировать полученные результаты, указав вероятные механизмы их реализации.

экспериментах использовались образцы полимерных пленок из B полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полипропилена (ПП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Степень кристалличности у данных образцов составляет 65%, 75%, 60% и 45 % соответственно. Поверхность подложек подвергалась обработке: фторированию или сульфированию. Как показывают ИК-исследования, при этом поверхностный слой подложек изменяет свои свойства. Для фторированных образцов наблюдается появление широкой интенсивной полосы при частотах в интервале 1100-1300 см⁻¹, что свидетельствует о наличии в поверхностном слое - CF-, CF₂- и CF₃ групп. Можно сделать вывод об образовании в слое толщиной до 0,5 мкм функциональных групп, содержащих атомы фтора в полимерной цепи. Для сульфированных образцов основными генерируемыми функциональными группами являются сульфогруппы (полосы поглощения 1040, 1165 см-1 для S=O связи и 3050-3300 см.¹ для связи О-Н). В то же время наличие слабых полос поглощения в области 1650-1700 см⁻¹ свидетельствует об образовании в ходе сульфирования небольшого количества карбонильных и карбоксильных групп. Результаты исследований свидетельствуют о постепенной с увеличением продолжительности модификации трансформации в поверхностном слое углеводородных BO фторуглеводородные сегменты макромолекул. Подложки представляли собой как немодифицированные образцы полимеров с различной степенью кристаллизации, так и модифицированные двух типов. Немодифицированные образцы обладали высокой степенью гидрофобности, а модифицированные содержали на поверхности полярные группы. являясь более гидрофильными.

Морфология паттерна (от ярко выраженного кольца до практически равномерного покрытия подложки - диска) зависела от совокупного действия всех факторов, участвующих в процессе самосборки, в первую очередь от смачиваемости раствора и подложки, а также адгезии частиц к подложке, шероховатости подложки, размера и силы кулоновского отталкивания между частицами.

Компьютерная модель позволила смоделировать общие черты морфологии твердой фазы, наблюдавшиеся в экспериментах (рис. 14-15).





Рис. 15. Характерные типы морфологии в микрокапле раствора – эксперимент (слева) и расчет с помощью компьютерной модели (справа).



Рис. 16. Компьютерное моделирование влияния шероховатости подложки на самосборку: равновесный контактный угол капли 30°, угол отекания 15°, диаметр частиц 200 нм, число частиц: 3000, объем капли 70пкл; шероховатость: 0 нм (слева), 90 нм (справа), плотность поверхностного заряда на частицах 1000 элементарных зарядов на мкм². Для визуализации расчетов использована программа VMD 1.8.

Компьютерные исследования показали следующее. Роль адгезии сводится к притяжению частиц к подложке, ближе к зоне, в которой становится существенной шероховатость, а также капиллярные силы, обусловленные контактной линией раствора и подложки и ее движением при испарении капли («депиннинг»). Приближение частиц к подложке также выводит частицы из зоны активных радиальных гидродинамических потоков, что ослабляет влияние последних. Роль шероховатости обусловлена наличием связанной с ней силы трения покоя, действующей на частицы в непосредственной близости к подложке. Данная сила трения растет с увеличением адгезии. Смачиваемость подложки связана с наличием равновесного контактного угла и угла отекания, которые проявляются в движении контактной линии, эффектах пининга и депинннинга. Динамика движения контактной линии определяет величину радиальных гидродинамических потоков, которые переносят частицы к периферии, если этому движению не противодействуют шероховатость и адгезия. При наличии полного пиннинга (угол отекания равен нулю) контактная линия неподвижна, а радиальные потоки действуют все время испарения капли. Поэтому при малой шероховатости и слабой адгезии частицы перемещаются к краю капли и образуют кольцевые структуры в конце процесса самосборки. С увеличением шероховатости и адгезии способность потоков переносить частицы ослабевает. При этом образуются структуры с более равномерным распределением частиц по радиусу капли (более широкое и размытое кольцо или пятно круглой формы).

Одним из наиболее интересных результатов, полученных в процессе компьютерного моделирования самосборки в ЦФ РАН, является возникновение доменных структур – зерен или областей с высокой степенью упорядоченности, разделенных границей со слабой степенью упорядоченности (рис. 17).



Рис. 17. Доменная структура упорядочения ансамбля субмикрочастиц (9000 частиц диаметром 540 нм.) на плоской гладкой подложке (компьютерное моделирование). Для визуализации расчетов использована программа VMD 1.8.

Получение доменной структуры получаются в результате противодействия двух основных факторов: капиллярных сил, собирающих частицы в со всей капли в ограниченном объеме, и сил кулоновского отталкивания между частицами.

11. Управление самосборкой

В технологиях самосборки важно управлять процессом упорядочения наночастиц для получения заданного практического результата (определенной морфологи расположения частиц на подложке). Этой цели служит исследование влияния на результат различных параметров системы.

Одним из способов управления является структурирование подложки путем формирования рельефа на ее поверхности, например, методами плазменного травления и лазерной литографии. Характерные размеры рельефа в последнем случае определяются оптической длиной волны и обычно имеют порядок 1 мкм. Другой способ – нанесение первичного слоя наночастиц. При этом неровности рельефа слоя связаны с характером упаковки, размером и формой частиц [13].

Вторичный слой наносится поверх первого. Расположение частиц в нем определяется рельефом первичного слоя, а также степенью его закрепления на подложке; вторичный слой может вызвать некоторые перемещения молекул первого слоя.

Перечисленные пути управления не связаны с приложением внешних полей и могут быть названы «пассивными». К активным способам можно отнести применение вращающей подложки (spin coating или центрифугирование). Этот способ использует силы инерции для получения более ровной и однородной по толщине пленки, состоящей из частиц.

Применение акустических полей является дальнейшим развитием инструментария управляемой самосборки. В совместном проекте ЦФ РАН и Физического факультета МГУ (кафедра акустики) была экспериментально управления продемонстрирована возможность акустического самосборкой ансамбля коллоидных частиц. Управление производилось изменением конфигурации и мощности акустической волны, а также вариацией свойств частиц и растворителя на установке, схема которой изображена на рис. 18.



Рис.18. Капля раствора в акустическом поле: 1 – поверхность капли, 2 – пьезоэлементы, создающие акустическое поле, 3 – стоячая акустическая волна [73]

Экспериментальные данные (рис. 19) соответствуют выводам развитой параллельно физической модели и результатам компьютерного моделирования [73]. Модель объясняет основные свойства формируемых структур, такие, как пространственный период и зависимость эффекта акустического воздействия на частицы от соотношения плотностей частиц и растворителя.



Рис.19. Частицы SiO₂ диаметром 6 мкм; диаметр капли 2,5 – 3 мм, растворитель – вода, исходная массовая концентрация раствора 4%. Частота

акустических колебаний 45 МГц, длина волны 80 мкм. Расстояние между максимумами 40 мкм [73]

Еще один эффективный способ управления самосборкой связан с заданием теплового режима подложки (рис. 20) [13].



Рис. 20. Результат формирования твердой фазы из испаряющейся капли коллоидного раствора частиц полистирола на стеклянной подложке при разных температурах подложки: а) при $T_2=21^{\circ}$ C, б) при $T_2=5^{\circ}$ C, в) при $T_2=91^{\circ}$ C Фотографии фрагментов пятен, полученных из высохших капель (размеры кадров 2х3 мм), сделанные в оптический микроскоп. Стрелками показаны радиусы пятен.

Градиент температуры между подложкой и раствором, возникающий при установке капли на подложку, температура которой отличается от температуры капли, обусловливает возникновение сил термофореза, которые перемещают частицы, противодействуя компенсационным гидродинамическим потокам. Так, установка капли на нагретую подложку позволяет получить более равномерное распределение частиц без характерного кольца.

Скорость движения контактной линии по подложке при высыхании капли – важный фактор управления характером упорядочения, поскольку процесс формирования упаковки частиц происходит в мениске, вблизи трехфазной границе раздела между раствором, подложкой и атмосферой. Быстрое смещение указанной границы уменьшает время упорядочения частиц, а также количество частиц, подводимых гидродинамичскими потоками к краю капли. При этом толщина слоя частиц и качество упаковки уменьшаются (рис. 21).



Рис. 21. Зависимость характера упаковки наночастиц SiO₂ от скорости движения границы капли по пятну. Изображение получено в атомно-силовой микроскоп (ЦФ РАН).

Перспективный метод управления самосборкой связан с изменением потенциала взаимодействия частиц путем сорбирования на поверхность частиц молекул [74].

Эти и другие методы самосборки актуальны с точки зрения получения фотонно-кристаллических пленок и массивов с заданными свойствами.

12. Нелинейно-оптические свойства фотонных кристаллов

Получение упорядоченных ансамблей оптически прозрачных микронаночастиц из коллоидных растворов методом самосборки является одним из перспективных путей получения так называемых фотонных кристаллов – пространственно упорядоченных периодической систем с модуляцией диэлектрической проницаемости. Указанная периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, приводит к возникновению фотонной запрещенной зоны – спектральной области, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех (полная фотонная запрещенная зона) или в некоторых избранных направлениях. Если зона соответствует видимой области, то это приводит к запрещенная возникновению определенного цветового окраса фотонного кристалла.

Брэгговская дифракция играет основную в формировании оптических свойств фотонного кристалла. Она возникает при интерференции света, отраженного от набора кристаллографических плоскостей (рис. 22).



Рис. 22. Брэгговская дифракция в фотонном кристалле. Разность хода показана жирной линией.

Отражение наблюдается только для света с определенной длиной волны λ под определенным углом θ , которые связаны условием Брэгга $2d \sin\theta = n\lambda$, где d – расстояние между плоскостями (период структуры) и n – порядок дифракции.

Если в кристалле доля структурных дефектов невелика, брэгговская дифракция будет ярко выражена, а коэффициент отражения света будет близок к 100%. Понижение интенсивности прошедшего через кристалл света с длиной волны, удовлетворяющей закону Брэгга, будет значительным. Это понижение будет экспоненциально возрастать с увеличением толщины образца. При брэгговской дифракции свет с определенной длиной волны λ не может распространяться внутри фотонного кристалла под углом, связанным с этой длиной волны соотношением Брэгга, что приводит к возникновению стоп-зон в зонной структуре фотонного кристалла, то есть диапазонов пространственных углов (кристаллографических направлений), в которых запрещено распространение света с данной длиной волны.

Разработка высококачественных фотонных кристаллов с оптическим контрастом и структурой, удовлетворяющих достижению полной фотонной запрещенной зоны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра – перспективная технологическая задача, которую пытаются решить многие исследовательские группы во всем мире, но получение фотонных кристаллов толщиной более 10 слоев частиц остается сложной технологической задачей – кристаллы в основном получаются практически двумерными.

Применение самосборки испаряющихся коллоидных растворов - один из перспективных методов решения этой сложной задачи. Это обусловлено как отсутствием фундаментальных ограничений на размеры образцов, так и возможностью контролируемого изменения их оптических свойств.

Для получения коллоидных фотонных кристаллов высокого качества принципиально важен тщательный контроль физико-химических, геометрических и диэлектрических характеристик материала «строительных блоков» (самособирающихся коллоидных частиц), так и разработка новых методик их получения, обеспечивающих существенное сокращение времени синтеза, минимальное содержание различного рода дефектов, а также дающих возможность легкой модификации свойств.

Являясь в определенной степени аналогом обычных кристаллов, коллоидные кристаллы чрезвычайно интересны и с методической точки зрения как модель формирования упорядоченных структур на основе плотнейших шаровых упаковок, в которых могут проявляться и легко визуализироваться аналоги точечных и протяженных дефектов, характерных для твердых тел с «атомарным» строением.

Примером коллоидного фотонного кристалла в природе является минерал – опал. Структура природного опала представляет собой кубическую гранецентрированную решётку, образованную близкими по диаметру сферами кремнезёма, размеры которых обычно находятся в диапазоне от 200 до 600 нм. Регулярная упаковка этих сфер образует трёхмерную сверхрешетку, а вся система в целом – трехмерный фотонный кристалл. Такие упаковки содержат структурные пустоты (тетраэдрического и октаэдрического типов) размером 60 - 200 нм, которые в природных опалах заполнены водой и другими компонентами. Периодичность получаемых материалов обуславливает появление сложной иризации этих материалов за счет брэгговской дифракции на периодической структуре частиц.

Теоретическое и экспериментальное исследование режимов самосборки коллоидных частиц для получения высококачественного трехмерного фотонного кристалла является актуальной задачей.

Атомно-силовой микроскоп позволяет судить о качестве упаковки частиц в полученных образцах. Не менее важную информацию о свойствах фотонных кристаллов дают нелинейно-оптические методы. Рассмотрим применение так называемого метода генерации 3-й гармоники для изучения нелинейно-оптических свойств образцов.

Из всего многообразия методов четырехволнового взаимодействия метод генерации третьей гармоники (ГТГ) наиболее прост и в тоже время позволяет получить достаточно информации о среде.

Во время процесса ГТГ пучок излучения, взаимодействуя с нелинейной средой, генерирует в ней когерентное излучение на утроенной частоте. Прохождение процесса определяется условиями синхронизма:

$\omega_{\rm rr} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, $\vec{k}_{\rm rr} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3$

Источник процесса ГТГ – локальный отклик среды на падающее электромагнитное излучение, может быть описан индуцированной макроскопической электрической поляризацией *P*. Линейные процессы, такие как поглощение, релеевское рассеяние, и комбинационное рассеяние возникают из поляризации, пропорциональной первой степени электрического поля Е. Нелинейно-оптические взаимодействия вводятся через более высокие степени электрического поля, выражающимся разложением в ряд

$$P=P^{(1)}+P^{(2)}+P^{(3)}=\varepsilon_0(\chi^{(1)}E+\chi^{(2)}EE+\chi^{(3)}EEE+...),$$
 где $\chi^{(1)}$ - линейная

восприимчивость; $\chi^{(2)}$ и $\chi^{(3)}$ - нелинейные восприимчивости второго и третьего порядков, представляющие собой тензора ранга 3 и 4 соответственно. $\chi^{(2)}_{}$ отвечает за процессы трехволнового смешения, такие как удвоение частоты, однако стремится к 0 в изотропной среде. Третий член, с восприимчивостью $\chi^{(3)}$ отвечает четырехволнового взаимодействия, такие процессы как вырожденное за четырехволновое смешение, когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) и генерация третьей гармоники. Эти процессы не ограничены по причине симметрии и происходят как в несимметричных, так и в симметричных средах, и являют собой нелинейно-оптические процессы минимального порядка, происходящие В некристаллических средах.

В экспериментах по ГТГ использовались три образца, созданных как периодически упакованная структура из частиц полистирола. На получившуюся структуру (образец №1) дополнительно был нанесен краситель (нильский красный). Диаметры частиц для образцов №1 и №2 составлял 270 нм, для №3 – 220 нм.

В использованных в работе образцах фиксировалась устойчивая генерация третьей гармоники и были сняты поляризационные зависимости от углов поворота образцов. Далее с помощью фемтосекундной лазерной системы состоявшей из фемтосекундного задающего генератора на кристалле Cr^{4+} :форстерита, стретчера, регенеративного усилителя и компрессора, из объема образца фиксировалась генерация третьей гармоники с помощью ПЗС матрицы SDH-1. Генератор на Cr^{4+} :форстерите генерировал импульсы с центральной длиной волны 1250 нм, частота следования импульсов составляла 100 МГц, энергия в импульсе 1-3 нДж. Фемтосекундные импульсы длительностью 70 фс с горизонтальной поляризацией поступали на вход стретчера, увеличивающего их длительность до 1нс с помощью дифракционной решетки, работающей на два прохода импульса, при этом энергия импульса уменьшалась примерно на 40-50%.

После стретчера был установлен изолятор Фарадея, который изменял поляризацию излучения на вертикальную. Импульсы с вертикальной поляризацией подавались на вход регенеративного усилителя через широкополосный пленочный поляризатор.

В регенеративном усилителе за примерно 30-50 проходов по усилителю энергия импульса увеличивалась до 30 мкДж. Регенеративный усилитель накачивался основным излучением Nd:YLF импульсного наносекундного лазера, генерирующего импульсы с частотой 1 кГц и энергией в импульсе 4 мДж.

Для выделения одиночного импульса с целью его дальнейшего усиления применялся электрооптический затвор. Затвор осуществлял инжекцию одиночного импульса в усилитель, а также выпускал уже усиленный импульс из резонатора. Работа электрооптического затвора синхронизовалась схемой совпадения, которая посылала управляющие импульсы на открытие и закрытие затвора при одновременном приходе импульса задающего генератора и импульса лазера усилителя.

Затем усиленный импульс заводился в компрессор, где с помощью дифракционной решетки, работающей также на два отражения, усиленный импульс сжимался до 100-150 фс с потерей примерно половины энергии. При этом центральная длина волны выходного излучения равнялась 1235 нм.

Данные представленные на графиках получались путем выноса на диаграмму точки максимума третьей гармоники в зависимости от поворота полуволновой пластинки, фиксирующей поляризацию падающего излучения основной гармоники, а угол отмеченный на диаграммах это угол поворота образца от нормали.

Зависимости относительной величины сигнала третьей гармоники от поляризации падающего излучения и угла падения излучения на образцы представлены на рис. 23.



Рис. 23. Зависимости относительной величины сигнала третьей гармоники от поляризации основного излучения и угла падения излучения на образец.

Как видно из рис. 23, зависимость относительной величины сигнала третьей гармоники для всех трех образцов имеет характерные особенности, которые определяются в первую очередь гексагональной структурой образцов. В то же время, как видно из представленных гистограмм сигналов третьей гармоники всех трех образцов, значения поляризационных максимумов сигнала определяются не только размерами образующих структуру шариков (образцы 2 и 3), но и наличием на поверхности структуры молекул красителя (образцы 1 и 2).

Период структуры или размеры гексагонально упакованных образующих ее

частиц, определяют эффективный показатель преломления структуры на длинах волн основного излучения (1248 нм) и третьей гармоники (416 нм), отвечающих за выполнение условий фазового синхронизма процесса генерации третьей гармоники.

Использованный в образце №1 краситель нильский красный также изменяет эффективный показатель преломления структуры на длинах волн основного излучения (1248 нм) и третьей гармоники (416 нм), отвечающих за выполнение условий фазового синхронизма процесса генерации третьей гармоники. Нанесение его на поверхность исследуемой структуры изменяет ее характеристики, что хорошо заметно на диаграммах генерации третьей гармоники и выражено в изменении диаграммы интенсивности сигнала третьей гармоники для различных образцов при одинаковых углах падения излучения. Очевидно, что в первую очередь, следует принимать во внимание не изменение эффективного показателя преломления, а поглощение структуры, вызванное нанесением красителя.

Отсюда можно сделать вывод, что сигнал третьей гармоники подобных структуры может эффективно служить индикатором их геометрических характеристик и зависит не только от характера упаковки наночастиц, их размера, но также и от свойств их поверхности и наличия на ней молекул органических соединений.

Очевидно, что при подборе других параметров упаковки и характеристик молекул адсорбированных на поверхности, таких как изменение симметрии упаковки, подбор полосы поглощения красителя на поверхности для резонансного усиления сигнала третьей гармоники за счет двухфотонного поглощения, наблюдаемые закономерности, могут служить не только индикатором характеристик структуры, но и служить способом контроля дефектов упаковки или сорбирования молекул других органических соединений на поверхности структуры.

Заключение

Хотя теории самоорганизации в настоящее время посвящена уже большая литература, о теории самосборки микро- и наночастиц сказано мало, а само это понятие плохо определено. Вместе с тем, потребность в подготовке специалистов в этой области все более возрастает.

В обзоре рассмотрены основные идеи, теоретические представления и модели, лежащие в основе понимания явления самосборки ансамблей коллоидных частиц в капле раствора на подложке. Описание данного явления требует привлечения знаний из разных областей науки. Многие проблемы, например, поведение гидродинамических и диффузионных потоков вблизи контактной линии капли или правильный выбор потенциалов взаимодействия коллоидных частиц, требуют новых исследований.

Область теоретических и экспериментальных исследований очень широка; обзор в силу ограничения объема не затронул многих перспективных подходов и достижений. В прикладной области это касается и проблемы применения бинарных растворителей, нанесения смесей частиц разной природы, получения многослойных систем, в том числе многостадийной самосборки, а также управляющего воздействия на процесс самосборки внешних полей, например, сил инерции (создаваемых за счет вращения подложки). Тем не менее, основные методы, изложенные здесь, могут быть с успехом применены и к этим системам. Отдельного рассмотрения заслуживает исследование перспектив применения методов решеточного газа Больцмана при расчете микрофлюидики малых капель [75] или ансамблей частиц в каплях [76], который представляется менее удобным при описании динамики ансамбля частиц, чем метод диссипативной динамики в изменяемом объеме.

Большой интерес представляет применение этого метода для описания самосборки ультрамалых наночастиц, таких как наноалмазы [77-78], квантовые точки и супрамолекулы [79], частицы металлов [80].

С точки зрения компьютерного моделирования наиболее важным является отбор физически осмысленных и быстрых для счета уравнений. Выбор схемы расчетов определяется теми конкретными приближениями, которые нужно сделать, чтобы упростить оправданным образом исходно сложную общую модель. Существующий опыт применения диссипативной динамики частиц для моделирования самосборки в объеме раствора или в высыхающей капле говорит о принципиальной возможности воспроизводить и предсказывать реальные процессы и явления как в простых, так и в более сложных системах.

Данная тематика перспективна для преподавания в рамках научнообразовательных центров (НОЦ) для формирования специалистов в области нанотехнологий как в области фундаментальной науки, так и приложений. Необходимо отметить основные методические особенности курса самосборки, на которых следует делать акцент при преподавании дисциплины.

1. <u>Специфика понятия самосборки по сравнению с понятием</u> самоорганизации из синергетики.

Можно выделить следующие характерные особенности самособирающейся системы: она является открытой, т.е. происходит обмен энергией и веществом с окружающей средой; содержит ансамбль наноструктур (коллоидных частиц); существует исходное (неупорядоченное) и конечное (упорядоченное) состояние ансамбля; переход из исходного состояния в финальное занимает конечное время и является необратимым: переход инициируется испарением растворителя в окружающую среду, приводящим к уменьшению объема раствора, в результате чего капиллярные силы совершают работу по упорядочению системы и диссипируются силами трения. Последнее из перечисленных свойств самосборки (финитность процесса) позволяет отличать ее от самоорганизации, при которой упорядочиваются процессы (например, потоки в ячейках Бенара). 2. <u>Самосборка является коллективным процессом, в котором участвует весь</u> ансамбль частиц

При описании взаимодействия наночастиц в растворе методами диссипативной динамики частиц, по аналогии с молекулярной динамикой, применяются парные потенциалы. Реальные взаимодействия более сложны. Такие явления как образование фотонных кристаллов, имеющих разный тип ячейки (например, кубической или ГЦК) для одного и того же ансамбля нельзя свести к парным взаимодействиям. Процесс упорядочения при самосборке напоминает фазовый переход первого рода газ-кристалл или жидкость-кристалл [81].

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№11-03-12130 офи-м и №10-03-01039-а), а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт № 14.740.11.0848 «Создание и многомасштабное моделирование гомогенных и гетерогенных поверхностных нано-, микро- и макроструктур полимерных материалов с высоким уровнем свойств».

Литература

1. Платон. Избранные диалоги. - М.: АСТ, 2006. - 512 с.

2. Кант, И. Всеобщая естественная история и теория неба. Сочинения в шести томах. Т.1. М: Мысль, 1963, 543 с.

3. Ashby, W.R. Journal of General Psychology, 1947, v. 37, p. 125.

4. Хакен Г. Синергетика. - М.: Мир, 1980, 404 с.

5. Хакен Г. Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1981, 420 с.

6. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. М.: Мир, 1979. 512 с.

7. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001, 160 с.

8. Климонтович Ю.Л. Введение в физику открытых систем. М.: Янус-М. 2002. 290 с.

9. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. - Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.

10. Nalva H.S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. / Edited by H. S. Nalwa. - V. X: P.1.

11. Карабут Т.А., Лебедев-Степанов П.В. Труды 52-й научной конференции МФТИ, с. 28.

12. Лебедев-Степанов П.В., Карабут Т.А., Рыбак С.А. // Сборник Российского акустического общества. М: ГЕОС, 2009, с.36.

13. Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков С.Ю., Алфимов М.В. - Российские нанотехнологии. – 2010, №5-6, с. 54.

14. Лебедев-Степанов П.В., Молчанов С.П., Карабут Т.А., Рыбак С.А. Акустический журнал. 2010. №5, с. 613.

15. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. М.: Физматлит, 2008, 368 с.

16. Yablonovitch, E. Phys. Rev. Let., 1987, 58, 2059.

17. John, S. Phys. Rev. Let.// 1987. 58, 2486.

18. Park J., Moon J., Shin H., Wang D., Park M. // Journal of Colloid and Interface Science. - 2006. V. 298. P. 713.

19. Андреева Л.В., Иванов Д.А., Ионов Д.С., Кошкин А.В., Лебедев-Степанов П.В., Рыбаков О.Ю., Синицкий А.С., Петров А.Н., Алфимов М.В.// Приборы и техника экспериментов. 2006. №6, С.1.

20. Meyerhofer D. // 1978. J. Appl. Phys. 49, 3993

21. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Плеханов А.И., Соболев Н.В.// Доклады академии наук.- 2005. - 2. С. 227.

22. Калинин Д.В., Плеханов А.И., Воссель С.В., Соболев Н.В. // Доклады академии наук. – 2003. – 5. С. 675.

23. Dziomkina N., Vancso J.// Soft Matter, 2005, 1, 265.

24. Tretyakov S.Yu., Khokhlov P.E., Lebedev-Stepanov P.V. // 3rd International Conference Proceedings. Kaluga, Russia, October 1-4, 2008. Vol. 1, pp. 104.

25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.Гидродинамика./ М.: Наука, 1989. 736 с.

- 26 Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. // М.: 1958, 94
- с

27. Де Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика. // УФН. -1987. - Т. 151, № 4. - С. 619.

28.. Deegan R.D. // Nature 389, 1997, pp. 827.

29. Deegan, R., Bakajin O., Dupont T., Huber G., Nagel S., Witten T. // Phys. Rev. E. - 2000. - 62. -1. P. 756.

30. Hu H., Larson R.G. J. // Phys. Chem. B 2002, 106, 1334.

31. Hu H., Larson R.G. // Langmuir, 21, 2005. p. 3972-3980.

32. Hu H., Larson R.G. //Langmuir 21, 2005, 3972-3980.

33. Barash L. Yu., Bigioni T. P., Vinokur V. M., Shchur L. N. // Phys. Rev. 2009, E 79, 046301.

34. Barash L.Yu. // Phys. Rev. 2009, E 79, 025302.

35. Власов К.О., Лебедев-Степанов П.В. Научная визуализация, 2010. Т. 2.4 С. 72 - 75.

36. Hu H., Larson R. // J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 14.

37. Ristenpart W. D., Kim P. G., Domingues C., Wan J., Stone H. A. // Physical Review Letters PRL, 2007, 99, 234502.

38. Weller H., Angew. Chem. Int. Ed., 1993, 32, 41.

39 . Alivisatos A.P., Science 1996, 271, 933

40. Matijivic E., Langmuir, 1994, 10, 8.

41. Horn D., Rieger J., Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4330.

42. Pusey P., van Megen W., Nature, 1986, 320, 340.

43. Murray C., Kagan C., Bawendi M., Annu. Rev. Mater. Sci. 2000, 30, 545.

44. D. Wang, H. Mo⁻hwald, J. Mater. Chem. 2004, 14, 459.

45. Leunissen M. E., Christova C. G., Hynninen A.-P., Patrick Royall C., Campbell A. I., Imhof A., Dijkstra M., van Roij R., van Blaaderen A., Nature, 2005, 437, 235.

46. Shevchenko E. V., Talapin D. V., Kotov N. A., O'Brien S., Murray C. B., Nature, 2006, 439, 55.

47. Bridgeman, O.C.; Aldrich, E.W. // J. Heat Transfer, 1964, 86, 279-286.

48. Григорьев И.С. Физические величины. Справочник. М.: 1991. 1232 с.

49. Widjaja E., Harris M. T. // AICHe J, 2008, 54, 2250.

50. Tarasevich Yu., Vodolazskaya I., Isakova O. // Colloid Polym Sci. 2011, 289, 1015.

51. Hoogerbrugge J., Koelman J. // P Europhys. Lett., 1992, 19 (3), p. 155.

52. Warren P. // Europhys. Lett., 1995, 30:191.

53. Groot R., Warren P. // J. Chem. Phys., 1997, 107(11):4423.

54. Pagonabarraga I // Journal of Chemical Physics, 2001, 115:5015.

55. Andreeva L.V., Koshkin A.V., Lebedev-Stepanov P.V., Petrov A.N., Alfimov

M.V. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. - 2007. - 300. P. 300.

56. Алфимов М.В., Кадушников Р.М., Штуркин Н.А., Алиевский В.М.,

Лебедев-Степанов П.В. // Российские нанотехнологии. - 2006. Т. 1. №1-2. С. 127.

57. Бойнович Л.Б. // Успехи химии. 2007, 76 (5), с. 510.

58. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 73 (2) 2004, с. 123.

59. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 354 с.

60. Дерягин Б.В., Абрикосова И.И., Лифшиц Е.М. //УФН. 64 (3) 1958. 493.

61. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // УФН 73 (3) 1961.

381.

62. Бараш Ю.С., Гинзбург В.Л. // УФН. 116 (1) 1961. 5.

63. Sogami I., Ise N. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81, No 12, p. 6320.

64. Tokuyama M. //Phys. Rev. E. 1999. V. 59, No 3. p 2550.

65. Overbeek J.T.G. // J. Chem. Phys. 87 (8), 1987, p. 4406.

66. Ise N., Smalley M.V. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50, N. 22. p. 16722.

67. Bostrom M., Williams D.R.M., Ninham B.W. // Phys. Rev. Lett. V. 87. N. 16. 2001. 168103.

68. Terada Y., Tokuyama M. // Physica A 334 (2004) 327.

69. Лебедев-Степанов П.В., Кадушников Р.М., Молчанов, Рубин Н.И., Штуркин Н.А., Алфимов М.В.// Российские нанотехнологии. 2011. №1-2. сс. 83.

70. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С.// Коллоидный журнал. 2009, 3, 314.

71. Слоэн Н. Дж. А. В мире науки (Scientific American. Издание на русском языке). // 1984, № 3, сс. 72.

72. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: МГУП. 2008. 474 с.

73. Руденко О.В., Лебедев-Степанов П.В., Коробов А.И., Коршак Б.А., Молчанов С.П., Алфимов М.В. // Российские нанотехнологии. 2010, №7-8, с. 63.

74. Лебедев-Степанов П.В., Громов С.П., Молчанов С.П., Чернышов Н.А., Баталов И.С., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Шевченко Н.Н., Меньшикова А.Ю., Алфимов М.В. Российские нанотехнологии. №9-10. 2011. С.72.

75. Товбин Ю.К. // Российские нанотехнологии. 2010, №11-12. С. 1.

76. Joshi A.S., Sun Y. // J. of Display Technology. 2010, 6,11, p. 579.

77. Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine. Ed. Ho D. Dordrecht: Springer, 2009. 294 P.

78. Vul` A.Ya., Eydelman E.D., Inakuma M., Osawa E. // Diamond Relat. Mater. 2007. V. 16. P.

79. Wang J., Jiang P., Han Z., Qiu L., Wang C., Zheng B., Xia J. // Langmuir 2012, 28, 7962.

80. Watanabe S., Mino Y., Ichikawa Y., Miyahara M. // Langmuir 2012, 28, 12982.

81. Лебедев-Степанов П.В., Введение в методы самосборки ансамблей микро- и наночастиц. Учебное пособие. М.: МИФИ. 2012, 280 с.