

УДК 532.59

САМООРГАНИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ
В ИСПАРЯЮЩЕМСЯ МЕНИСКЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

© 2010 г. П. В. Лебедев-Степанов, С. П. Молчанов, Т. А. Карабут, С. А. Рыбак *

Центр фотохимии РАН

119421 Москва, ул. Новаторов 7а

Тел.: (495) 9350120; E-mail: PETRLS@mail.ru

*Акустический институт им. акад. Н.Н. Андреева

117036 Москва, ул. Шверника 4

E-mail: rybak@akin.ru

Поступила в редакцию 10.02.10 г.

Рассмотрена природа автоколебаний формы мениска испаряющегося коллоидного раствора или микрокапли, а также концентрационных автоколебаний, приводящих к образованию пленки твердой фазы периодически скачкообразно уменьшающейся толщины.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов испарения в мениске коллоидного раствора имеет как фундаментальное значение (исследование процессов самоорганизации и самосборки в открытой системе), так и прикладное — получение микро- и наноструктурированных материалов с новыми свойствами (применяемых, например, в элементах матриц оптических хемосенсоров), фотонных кристаллов, находящихся спрос в нелинейной оптике, и других современных материалов. При этом представляется перспективным акустическое управление процессами. Технологические задачи стимулируют анализ более общих проблем, в частности, вопросов затухания акустических волн в коллоидных растворах наночастиц [1–2].

Упорядоченные ансамбли частиц в твердой фазе могут формироваться из тонких пленок или микрокапель коллоидного раствора [3–6]. Изменение морфологии твердой фазы достигается варьированием размера и химического состава частиц, материала подложки и концентрации раствора. Одним из возможных режимов высыхания является автоколебательный режим, при котором движение контактной линии происходит периодически. Формирование упорядоченных структур возможно также под влиянием собственных колебаний капли на подложке [7]. Вообще говоря, использование колебательных режимов — как вследствие возникновения автоколебаний, так и при акустическом возбуждении капли внешним источником — открывает новые технологические возможности формирования упорядоченных структур наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Рассмотрим результаты опыта по высыханию капли воды начальным объемом около 10 мкл на стеклянной подложке при нормальных условиях. Размеры капли не превышали капиллярной постоянной $a = \sqrt{2\sigma/g\rho}$, зависящей от поверхностного натяжения σ , ускорения свободного падения g и плотности жидкости ρ (для воды эта величина равна около 4 мм). При этом с достаточной точностью можно полагать, что форма капли описывается шаровым сегментом. В процессе высыхания с помощью web-камеры регистрировалось изменение геометрии капли: ее диаметра и высоты. Эволюция размеров капли со временем по данным эксперимента представлена на рис. 1.

Движение трехфазной границы капли (между жидкостью, подложкой и воздухом), описываемое зависимостью радиуса капли от времени, в рассматриваемом случае происходит не непрерывным образом, а испытывает скачки: существуют промежутки времени, когда граница капли стоит на месте: радиус не меняется, а изменение объема происходит за счет уменьшения высоты капли. В некоторый момент граница капли отрывается и движется вплоть до следующей остановки. Пространственные и временные интервалы неподвижности границы по мере уменьшения капли сокращаются. Ограниченность размеров капли и дискретность материи лимитирует количество таких скачков (в эксперименте было бы невозможно проследить в деталях поведение контактной линии, когда капля уменьшилась до нано-размеров).

Если в капле растворены коллоидные частицы, то квазипериодическое движение контактной линии может привести к возникновению структу-

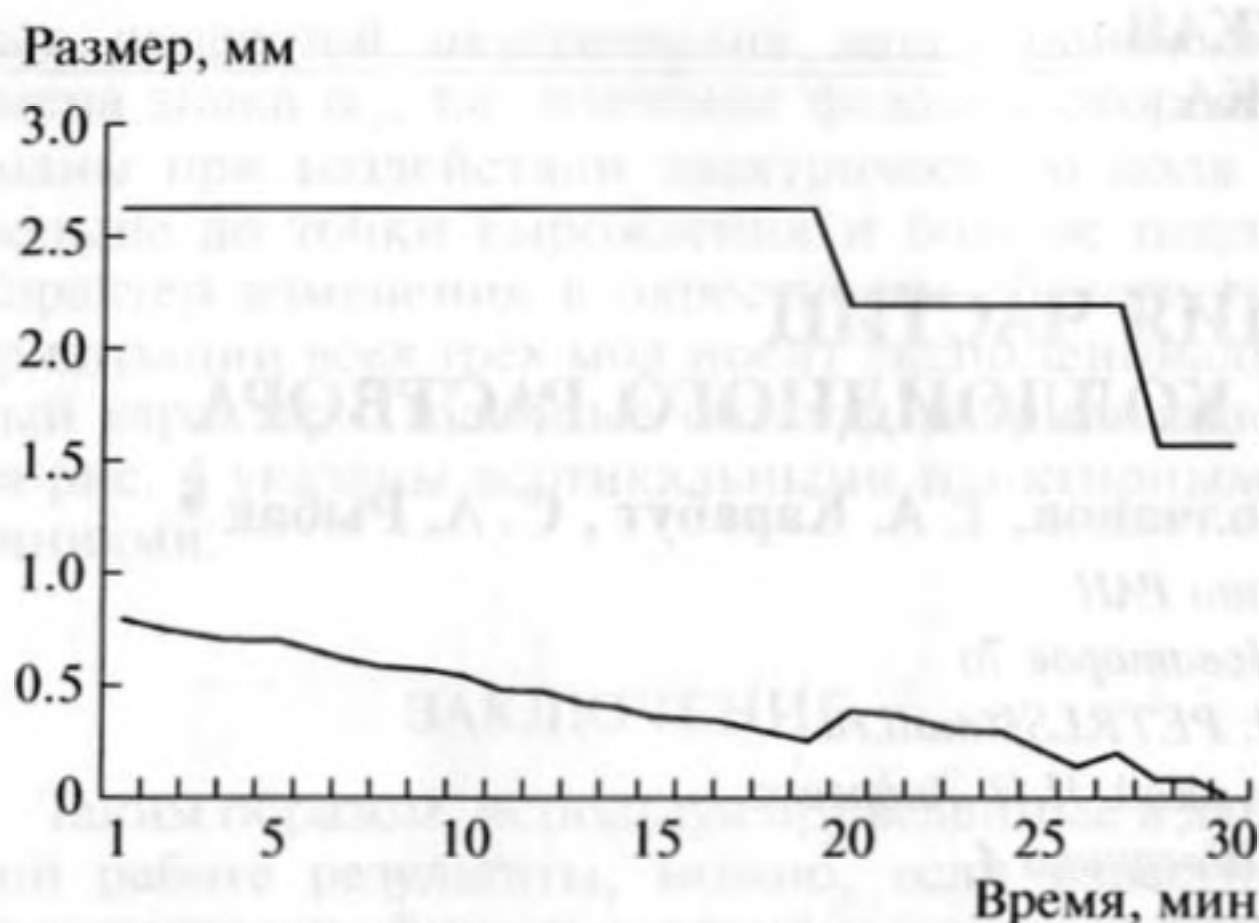


Рис. 1. Эволюция со временем радиуса капли воды на подложке (верхний график) и ее высоты (нижний график).

рированных распределений частиц по подложке после испарения растворителя (рис. 2). По периметру области на подложке, в пределах которой капля некоторое время оставалась неподвижной, адсорбируются слои частиц повышенной толщины (на рис. 2 они имеют вид колец).

Аналогичный эффект может иметь место на стеклянной пластинке, установленной в стакан с коллоидным раствором. Опускание контактной линии по мере испарения растворителя в стакане заставляет контактную линию скользить вниз по пластинке. По аналогии с ранее рассмотренными случаями в такой системе возможно установление периодического режима движения контактной линии и образование структурированного по тол-

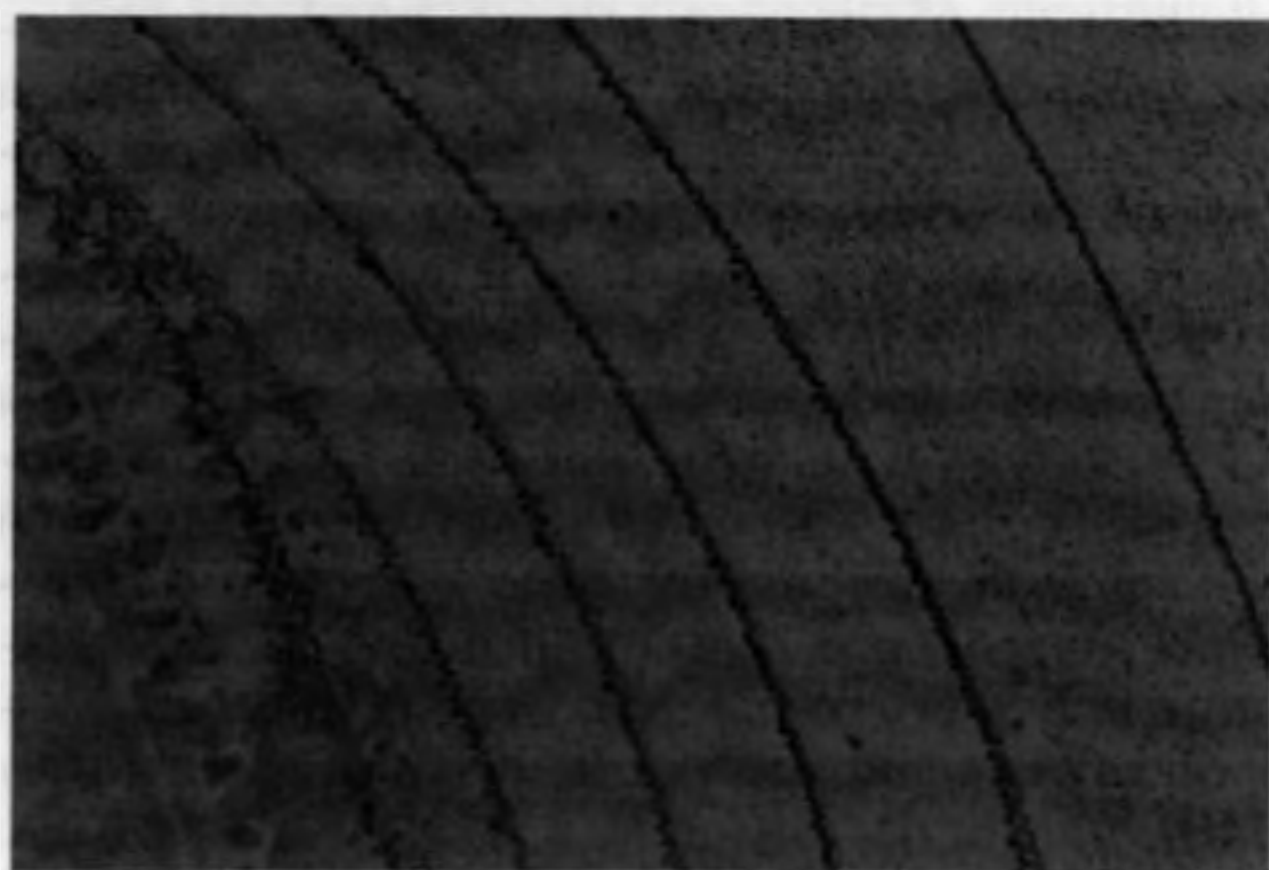


Рис. 2. Образование кольцевых структур из наночастиц кремния в местах остановки контактной линии в процессе высыхания капли толуола (фотография сделана в оптический микроскоп после завершения процесса высыхания; нижний срез фотографии имеет размер 5 мм).

щине слоя адсорбированных на пластинку частиц (рис. 3). При этом, поскольку высота жидкости в сосуде и высота самой пластинки может быть много большей, чем характерный пространственный период структуры, в данном случае можно говорить о многократно повторяющемся периодическом или квазипериодическом движении контактной линии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В рассмотренных примерах квазипериодического движения имеет место процесс, природа которого, вообще говоря, одинакова как для капли, так и для мениска раствора на вертикальной пластинке. В случае пластинки можно не принимать в расчет изменение объема раствора и свойств колебательной системы, что несколько упрощает анализ. На нем и остановимся в обсуждении.

Периодическое движение контактной линии связано с гистерезисом краевого угла: наличием двух предельных значений (угла отекания, при котором происходит отрыв, и угла натекания, при котором граница закрепляется) [8]. Значение этих углов определяется свойствами раствора в мениске и материала пластинки, а также динамикой высыхания.

Перед нами колебательная система с затуханием, инертные свойства которой определяются массой раствора в мениске, упругие — поверхностным натяжением, а диссипативные — вязким трением и гистерезисом краевого угла. Хотя такая система, вообще говоря, обладает собственной частотой, в рассматриваемых случаях медленного

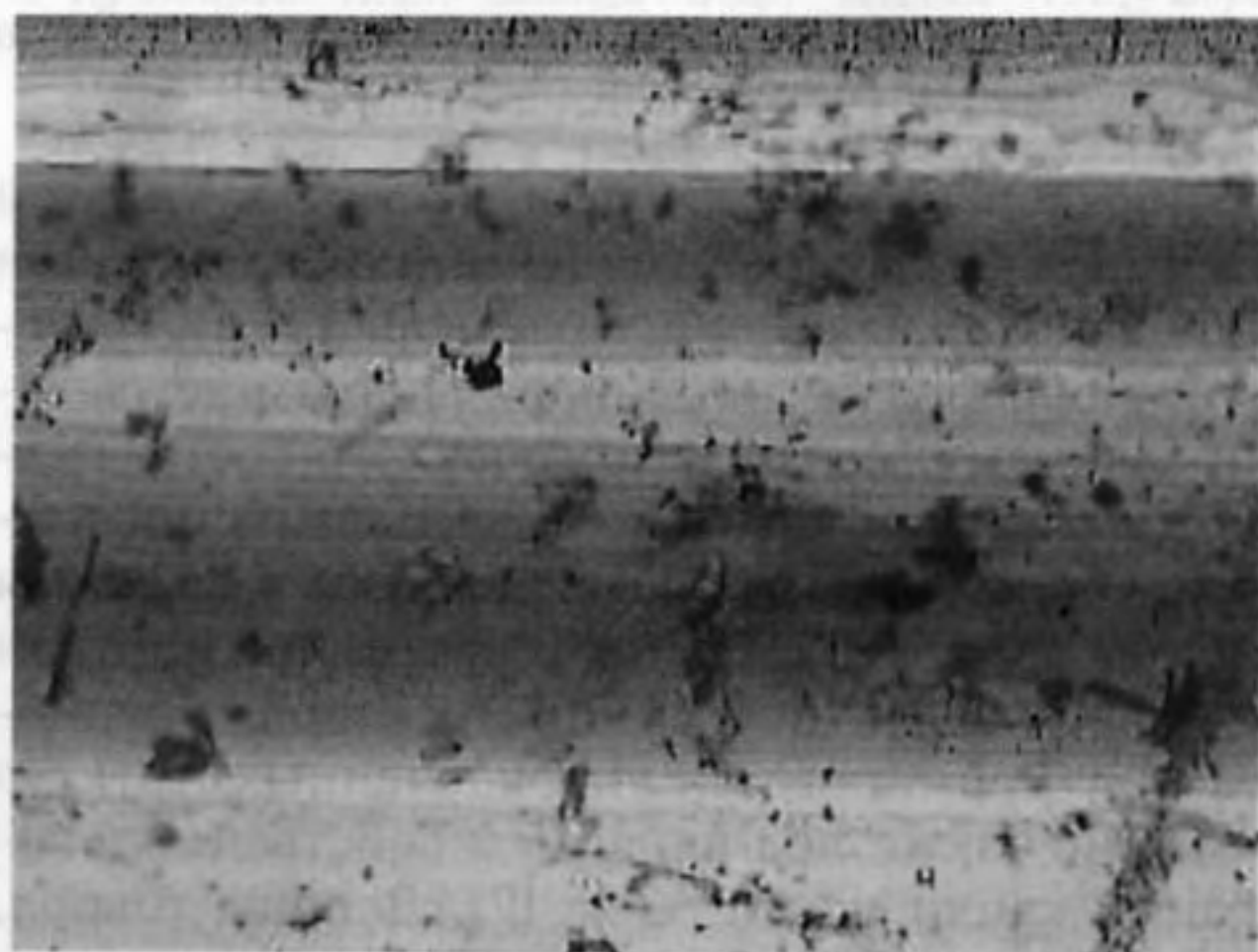


Рис. 3. Области переменной толщины слоя коллоидных частиц, сорбированных на вертикальной стеклянной пластинке после испарения растворителя (применялся раствор полистирольных коллоидных частиц в воде). Размер области по высоте соответствует 1 мм.

испарения инертные свойства мениска не играют особой роли, налицо апериодический режим (сильное затухание).

Подвод энергии происходит за счет опускания уровня раствора при удержании контактной линии на прежнем месте. Это приводит к накоплению упругой энергии поверхностного натяжения в деформируемом мениске (или, аналогично, в капле). Когда напряжение достигает предельного значения (а контактный угол, соответственно, — угла отрыва), энергия, запасенная в мениске, выделяется (диссипирует) при дальнейшем движении контактной линии. Если гистерезис краевых углов отсутствует, контактная линия будет опускаться без колебаний со скоростью опускания уровня высыхающего раствора в сосуде. Таким образом, существует область значений управляющих параметров, при которых происходят автоколебания.

Ранее была предложена [9–10] простая механическая аналогия, позволяющая смоделировать процессы в мениске: грузик массы m , лежащий на горизонтальной поверхности с некоторым (вообще говоря, нелинейным коэффициентом трения), к которому прицеплена пружинка жесткости k . Грузик описывает инертные свойства раствора мениска. Трение грузика о поверхность — взаимодействие контактной линии с пластинкой. Краевым углом (отрыва и закрепления контактной линии) в данной модели отвечает трение покоя грузика и остановки. Внешняя сила задается движением свободного конца пружины с постоянной скоростью, отвечающей скорости опускания уровня раствора в сосуде при высыхании. Численный расчет, проведенный на основе данной модели, проиллюстрировал периодическое смещение мениска и установление автоколебательного режима.

Наряду с конвективными ячейками Рэлея-Бенара и реакцией Белоусова-Жаботинского, приводимыми в качестве примеров самоорганизации [11, 12], это еще одна разновидность упорядочения в диссипативной открытой системе.

Авторы благодарны акад. М.В. Алфимову за инициацию работ в данном направлении и акад. О.В. Руденко за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-12117 и проекта ФЦП по договору 02.513.12.3028 от 25 августа 2008 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев-Степанов П.В., Руденко О.В.* О затухании звука в жидкости, содержащей взвешенные частицы микро- и нанометровых размеров // *Акуст. журн.* 2009. Т. 55. № 6. С. 706–711.
2. *Лебедев-Степанов П.В., Рыбак С.А.* Поглощение звука раствором наночастиц // *Акуст. журн.* 2009. Т. 55. № 3. С. 326–330.
3. *Nagayama K.* Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1996. С. 363–374.
4. *Bretagnol F., et al.* Fabrication of functional nano-patterned surfaces by a combination of plasma processes and electron-beam lithography // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 135303.
5. *Vlasov Yu. A. et al.* On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals // *Nature.* 2001. V. 414. P. 289–293.
6. *Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков С.Ю., Алфимов М.В.* Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке // *Российские нанотехнологии.* 2009 (в печати).
7. *Ilyukhina M.F., Makov Yu. N.* Analysis of Shape Perturbations of a Drop on a Vibrating Substrate for Different Wetting Angles // *Acoustic Physics.* 2009. V. 55. № 6. P. 722–729.
8. *Де Жен П.Ж.* Смачивание: статика и динамика // *УФН.* 1987. Т. 151. № 4. С. 619–681.
9. *Карabut Т.А., Лебедев-Степанов П.В.* Автоколебательные процессы в испаряющемся мениске коллоидного раствора: модельные представления // *Труды 52-й научной конференции МФТИ.* С. 28–30.
10. *Лебедев-Степанов П.В., Карabut Т.А., Рыбак С.А.* Автоколебательные процессы в испаряющемся мениске коллоидного раствора // *Труды РАО. М.: ГЕОС, 2009.* С. 36–39.
11. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
12. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. 160 с.