

03;05;12

Закономерности кристаллизации растворенных веществ из микрокапли

© Л.В. Андреева,¹ А.С. Новоселова,² П.В. Лебедев-Степанов,¹ Д.А. Иванов,¹
А.В. Кошкин,¹ А.Н. Петров,¹ М.В. Алфимов¹

¹ Центр фотохимии РАН,
119421 Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия
e-mail: petrls@photonics.ru

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2006 г. В окончательной редакции 19 июня 2006 г.)

Представлены результаты экспериментов по кристаллизации тиомочевины и гидроксида натрия из водного раствора с микрообъемом 10^{-10} л (100 пл). Впервые явление дегидрационной самоорганизации изучено для капель раствора столь малых размеров. Исследовано влияние на размер, структуру и свойства получаемых кристаллических образований таких параметров, как концентрация раствора, соотношение концентраций обоих указанных веществ в одном растворе, а также свойств подложки. Проведен теоретический анализ результатов, сделаны оценки скорости высыхания капли и достигаемой степени пересыщения раствора. Изучение факторов, влияющих на процессы самоорганизации молекул растворенных веществ в микро- или нанообъеме при высыхании растворителя, приведет к новым результатам, имеющим как прикладное значение (в микро- и нанотехнологиях), так и теоретическое (новые классы задач в физике фракталов и сильно нестационарных, диссипативных процессов).

PACS: 81.10.-h, 05.65.+b

Введение

Явление дегидрационной самоорганизации растворенного вещества, проявляющееся при испарении растворителя из капли, привлекло внимание более десяти лет назад в связи с изучением структурирования биологических коллоидных растворов [1]. Было обнаружено расслаивание биологического раствора при высыхании капли с образованием на подложке зон с различным химическим и структурным составом [2,3]. Показано, что твердотельная форма белка может иметь принципиально различные свойства и структуру в зависимости от условий конденсации системы белок–вода [4], в первую очередь, в зависимости от скорости высыхания. При быстром высыхании получают более неравновесные аллотропные формы [5]. В работе [3] процесс самоорганизации в высыхающей капле раствора белка и соли изучался путем регистрации изменения акустического импеданса (однако при этом процесс измерения может сильно влиять на изучаемое явление). Интересные результаты получены при исследовании высыхания коллоидных растворов, когда финальное расположение частиц на подложке существенно зависит от многих факторов [6]. Сложные процессы, возникающие в диссипативных неравновесных системах, стали предметом дискуссий и теоретических исследований [1,6,7].

Капля в открытой системе представляет собой самоорганизующуюся диссипативную структуру, изучение которой является фундаментальной научной проблемой [8]. Механизм диффузионно-ограниченной агрегации, лежащей в основе образования фрактальных

структур, получаемых при кристаллизации их раствора, изучался теоретически [9–10]. Исследование процессов самоорганизации при кристаллизации из капли может развить и углубить существующие теоретические представления.

В ранее проведенных экспериментах [2,7] изучались сравнительно большие капли (объемом несколько μ л), высыхающие при обычной влажности в течение десятков минут. Мы смотрели капли с начальным объемом, меньшим в тысячи раз, высыхающие за десятые доли секунды. При этом получают гораздо более неравновесные системы, в которых можно наблюдать новые формы кристаллизации веществ. Это открывает путь к разработке микро- и нанообъектов с уникальными свойствами, которые невозможно получить традиционными способами, к новым методам диагностики. Фрактальные агрегаты обладают рядом необычных свойств, которые часто невозможно получить традиционными способами [11]. Чем меньше система, тем меньше в ней случайных флуктуаций и тем выше взаимная обусловленность поведения ее частей. Для микросистемы относительное значение различных факторов, действующих на кристаллизирующееся вещество, совсем иное, чем для макросистемы. Так, роль капиллярных сил и поверхностного натяжения становится ключевой.

Поэтому экспериментальное и теоретическое исследование процессов кристаллизации в диссипативных микро- и наноструктурах представляет существенный интерес как с чисто научной точки зрения (изучение физических и физико-химических процессов в микрообъеме рассматриваемой системы), так и с прикладной,

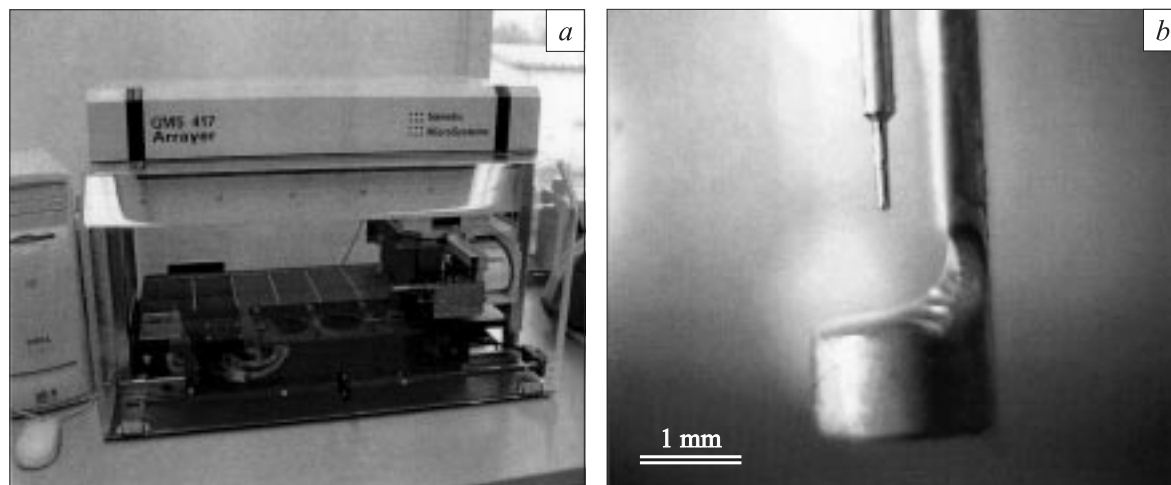


Рис. 1. Прибор Affymetrix GMS 417 Arrayer (Genetic MicroSystems) (a), рабочий элемент прибора (b): игла и кольцо с жидкостью — водным раствором исследуемого вещества (сильно увеличено).

инженерно-технологической точки зрения. Возможность получать заранее предсказываемую, исходя из условий эксперимента, форму и структуру осадка, выпадающего на подложку, найдет важные применения в микро- и нанотехнологии (выращивание монокристаллов и сложных объектов с заданной геометрией и функциональностью).

Методы и материалы

Для кристаллизации вещества из раствора необходимо выполнить два условия: 1) создать перенасыщенный раствор этого вещества в данном растворителе, т. е. обеспечить превышение концентрации относительно максимального равновесного ее значения (растворимости) при данных термодинамических условиях (температуре, давлении, относительной влажности и т. п.); 2) создать один или несколько центров кристаллизации, инициирующих этот процесс [12]. Для достижения состояния пересыщенного раствора используются различные приемы: создание избыточного по сравнению с равновесным значением при данной температуре давления насыщенного пара над раствором [13], учет зависимости растворимости вещества от температуры [11].

Еще один способ связан с выпариванием растворителя. Это приобретает решающее значение при создании пересыщения в открытых микрообъемах, таких как водный раствор в виде микрокапли. Большая относительная скорость высыхания микрокапли по сравнению с раствором той же концентрации в макрообъеме приводит к значительной неравновесности системы в процессе высыхания капли, к существенному, но почти мгновенному пересыщению раствора.

Изучаемая система представляла собой водный раствор объемом около 100 μl в виде капли радиусом около 100 μm . Для создания и установки микрокапель на подложки использовался прибор Affymetrix

GMS 417 Arrayer фирмы Geretic Microsystem, обычно применяемый для создания биочипов. Рабочим элементом прибора является система pin&ring, которая состоит из четырех игл и колец. Игла с плоским концом диаметром 0.125 mm выбивает из пленки жидкости в кольцо, расположенном под иглой, объем раствора, равный примерно 100 μl , перемещая его на подложку (рис. 1). В зависимости от свойств подложки получившаяся капля может быть как гидрофильного (малые краевые углы, большое растекание по подложке), так и гидрофобного типа (большие краевые углы, малое растекание).

Эксперименты проводились при температуре 20°C и относительной влажности около 60%. В качестве растворяемых веществ применялись тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ с растворимостью 173 g/l (или 2.22 М) при 20°C и щелочь NaOH с растворимостью 1090 g/l (27.3 М) при той же температуре.

Результаты эксперимента

Была рассмотрена кристаллизация из капли водного раствора для щелочи и тиомочевины, растворенных как по отдельности, так и в одном растворе. Уже на первый взгляд было очевидно, что процессы кристаллизации тиомочевины и щелочи существенно различаются. Если в первом случае можно говорить о центровом (центростремительном), т. е. направленном к центру капли, выпадении осадка на подложку (рис. 2), то во втором — о четко выраженном периферийном характере кристаллизации — вдоль периметра начальной огибающей капли (рис. 3).

На рис. 2 показаны кристаллы тиомочевины, образовавшиеся после испарения воды из раствора на стеклянной подложке. В осадке образуется группа тесно расположенных, наползающих друг на друга монокристаллов, имеющих дендритную структуру, которые группируются

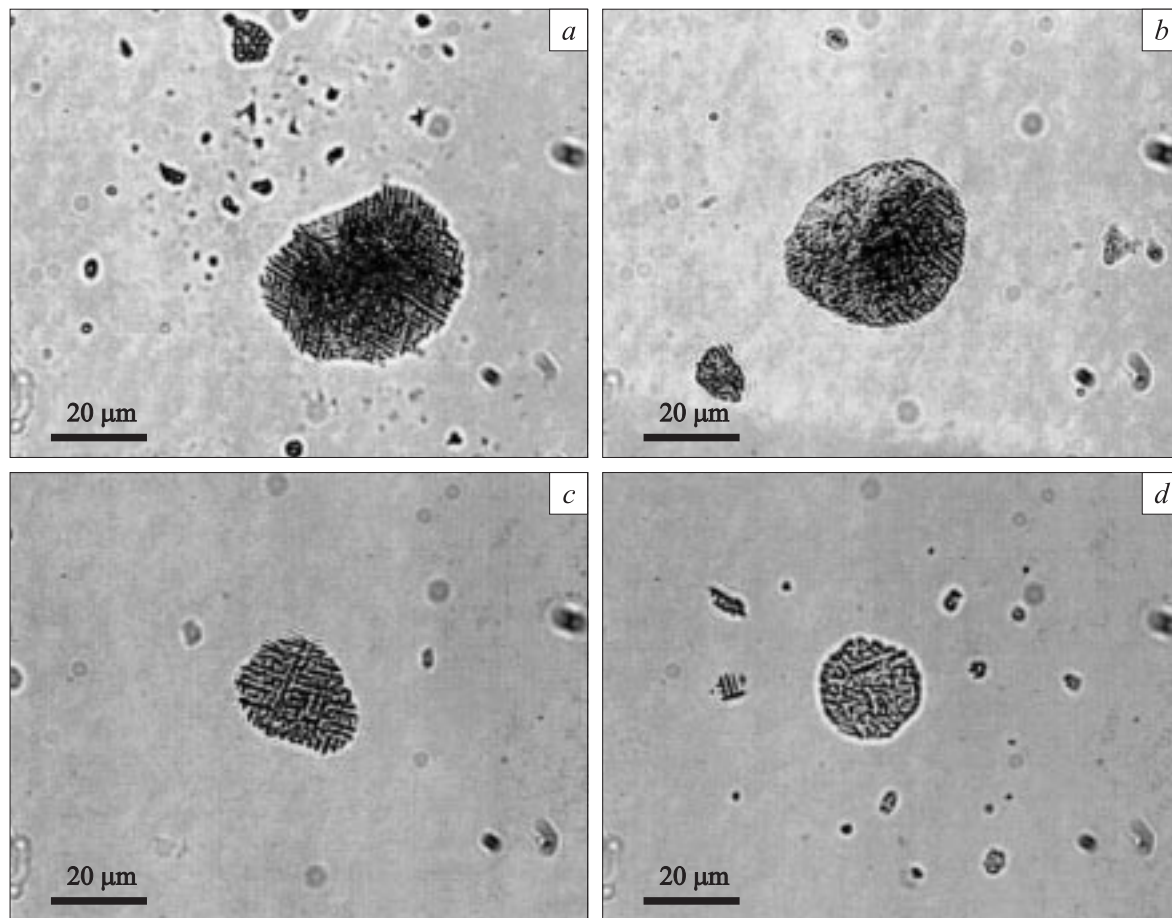


Рис. 2. Тиомочевина на стеклянной подложке. Концентрации исходного раствора: *a* — 0.3; *b* — 0.15; *c* — 0.075; *d* — 0.037 М.

по центру капли. С уменьшением концентрации исходного раствора (и соответственно снижением количества растворенного вещества с учетом постоянства объема капли) осадок, выпадающий из капли, уменьшается как по диаметру, так и по толщине. На рис. 2, *d*, соответствующем наименьшей концентрации исходного раствора, промежутки между ветвями дендрита видны наиболее отчетливо. При наибольшей концентрации (рис. 2, *a*), хотя структура кристаллов примерно такая же, дендритные образования имеют ярусную структуру: расположены послойно один над другим, так что в целом осадок в несколько раз толще.

На рис. 3 представлен результат кристаллизации NaOH при разных концентрациях исходного раствора. Если для тиомочевина на стекле характерна кристаллизация в виде компактного дендритного образования, расположенного в центре капли, то для NaOH на стекле характерно выпадение в виде небольших звездообразных кластеров, собранных на периферии (на рис. 3, *a* в верхнем правом углу один из таких кластеров размером 5–6 μm показан увеличенно). При кристаллизации на слюде щелочь образует более разветвленные кластеры, похожие на дендритные образования (рис. 3, *d*).

Однако для тиомочевина, наоборот, результатом кристаллизации на слюдяной подложке является более компактный и сжатый объект, чем на стеклянной подложке (рис. 4, *a*). Добавление щелочи приводит к возникновению дополнительного, конкурирующего механизма кристаллизации и разрушению компактной структуры расположения кристаллов тиомочевина, которые по мере роста добавки щелочи образуют все более изолированные островки (рис. 4, *b, c*), а площадь рассредоточения вещества в сухом осадке расширяется.

Это особенно хорошо заметно, если капля осаждается на стеклянную подложку (рис. 5). При уменьшении суммарной концентрации раствора (соотношение концентраций компонентов при этом постоянно) характерный размер выпадающего осадка практически не меняется (он примерно соответствует начальному радиусу капли), но при этом дендритные ветви располагаются все более прозрачной сеткой. На рис. 5, *d*, при минимальной концентрации, такая сетка уже едва просматривается.

Сравнив рис. 4 и 5, можно прийти к выводу, что на стекле площадь, занимаемая кристаллами, существенно больше при тех же начальных параметрах раствора, что связано с большей гидрофобностью слюдяной подлож-

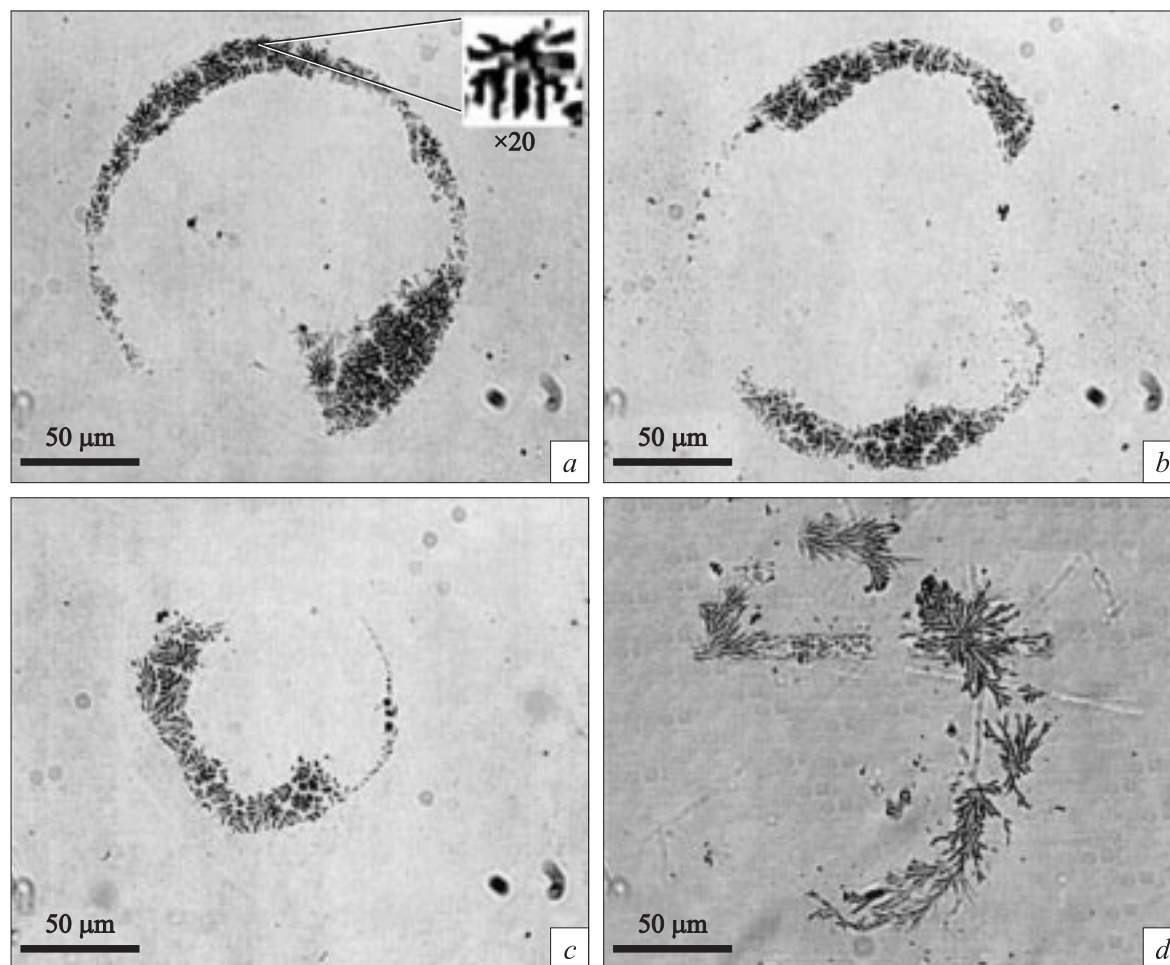


Рис. 3. NaOH на стеклянной подложке. Концентрация исходного раствора: *a* — 0.5; *b* — 0.25; *c* — 0.125 М; *d* — кристаллы NaOH на слюдяной подложке при концентрации исходного раствора 0.5 М.

ки, на которой образуется более компактная капля, и особенностями адсорбции на этих подложках.

Рассмотрение кристаллизации с участием тиомочевины (рис. 4, 5) показывает, что процесс имеет две стадии. На первой происходит испарение растворителя и уменьшение объема капли без систематического образования кристаллов (область А на рис. 6, *a*). Концентрация в пограничной области увеличивается, пока не достигнет насыщения. В этот момент начинается вторая фаза процесса, связанная с образованием дендритов от периферии к центру, как только достигается пересыщение раствора. Добавление в раствор тиомочевин гидроксида натрия приводит к расширению площади выпадения осадка и образованию более ажурных дендритных образований тиомочевины. Это обусловлено тем, что примесь гидроксида натрия кристаллизуется на подложке между ветвями дендритов и заставляет их располагаться реже, на большем расстоянии друг от друга (рис. 6, *b*). Детальное изучение структуры дендритов тиомочевины, кристаллизованной из раствора с добавкой NaOH, показало, что „зубцы“ дендритов

имеют толщину порядка $1\ \mu\text{m}$, толщина дендрита — в десятки раз меньше (рис. 6, *c, d*).

Скорость высыхания капли и диффузионное выравнивание концентрации

К факторам, влияющим на размеры и морфологию кристаллического осадка, образовавшегося при высыхании микрокапли, можно отнести в первую очередь соотношение скорости диффузии, кристаллизации и испарения, а также активность взаимодействия растворенного вещества с подложкой.

Испарение капли представляет собой диффузионный процесс оттока молекул с поверхности жидкости в воздух и переход в пар данной жидкости, причем, чтобы объем жидкой фазы уменьшался, парциальное давление пара над каплей должно быть меньше давления насыщенного пара при данной температуре. Если растворителем является вода, то скорость испарения ограничивается относительной влажностью воздуха. Чтобы

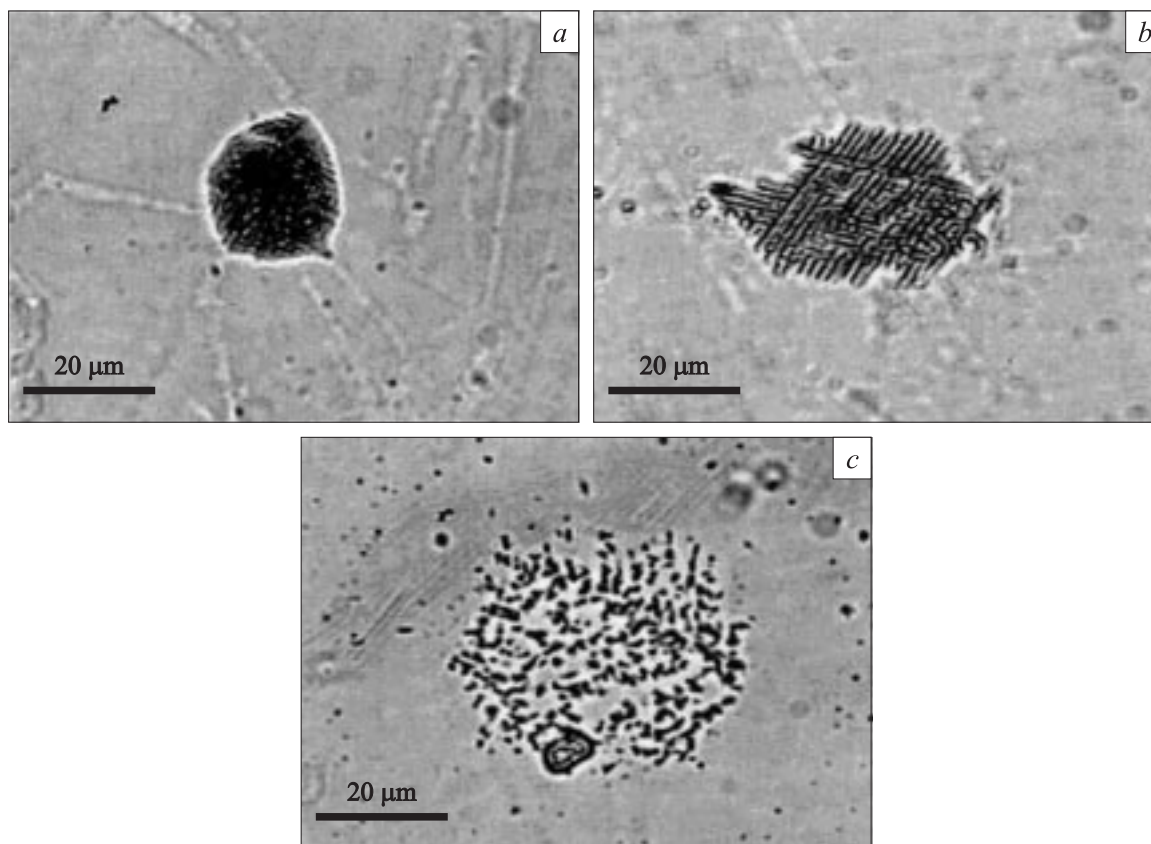


Рис. 4. Кристаллизация тиомочевины и щелочи на слюдяную подложку: *a* — раствор чистой тиомочевины с концентрацией 0.3 М; *b* — раствор $(\text{NH}_2)_2\text{CS}-\text{NaOH}$ с концентрацией 0.262 и 0.063 М соответственно; *c* — раствор $(\text{NH}_2)_2\text{CS}-\text{NaOH}$ с концентрацией 0.225 и 0.125 М соответственно.

оценить время испарения капли, нужно определить форму поверхности и интенсивность диффузии молекул из жидкой фазы в воздух в зависимости от внешних условий.

Наши расчеты показали, что в пренебрежении гравитационным сдавливанием капли (это оправданно для водяных капель размером менее миллиметра) и в предположении квазистационарности испарения (справедливо вдали от критической точки жидкость–газ [14, с. 80]) капля может быть с высокой степенью точности описана как шаровой сегмент, причем срез сегмента отвечает ее контакту с подложкой. При этом краевой угол (угол смачивания) определяется только поверхностным натяжением на границе жидкость–газ и жидкость–подложка (уравнение Юнга) [15]. Для расчета изменения объема капли со временем в процессе испарения использовалась диффузионная модель Максвелла, которая хорошо себя зарекомендовала при рассмотрении квазистационарного диффузионного испарения капель сферической формы. При этом толщиной переходного слоя жидкость–газ можно пренебречь (капля микронных размеров вдали от критической точки удовлетворяет этому условию) [14,16]. Тогда для скорости испарения капли, которую удобно описывать временной производной радиуса

круга r , по которому капля контактирует с подложкой, можно получить выражение

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{KDn_s(1-w)}{n_L r}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии молекул жидкости в воздухе, n_s — объемная концентрация насыщенного пара жидкости при данной температуре, n_L — объемная концентрация жидкости в капле, w — степень насыщения пара жидкости в окружающей атмосфере (для воды — относительная влажность воздуха) в долях единицы, K — форм-фактор, связанный с краевым углом θ , который, как указывалось, не меняется с изменением объема капли, а зависит только от свойств жидкости и подложки

$$K = \frac{2 \sin^2 \theta}{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}. \quad (2)$$

Согласно (1), линейные размеры капли уменьшаются все скорее по мере ее высыхания. Для водяной капли при температуре около 20°C , краевом угле около 30° (стекло) и относительной влажности 60% скорость (1) составляет около $30 \mu\text{m/s}$ при радиусе капли $100 \mu\text{m}$. Данные по диффузии водяного пара в воздухе и давление насыщенного пара взяты из [17].

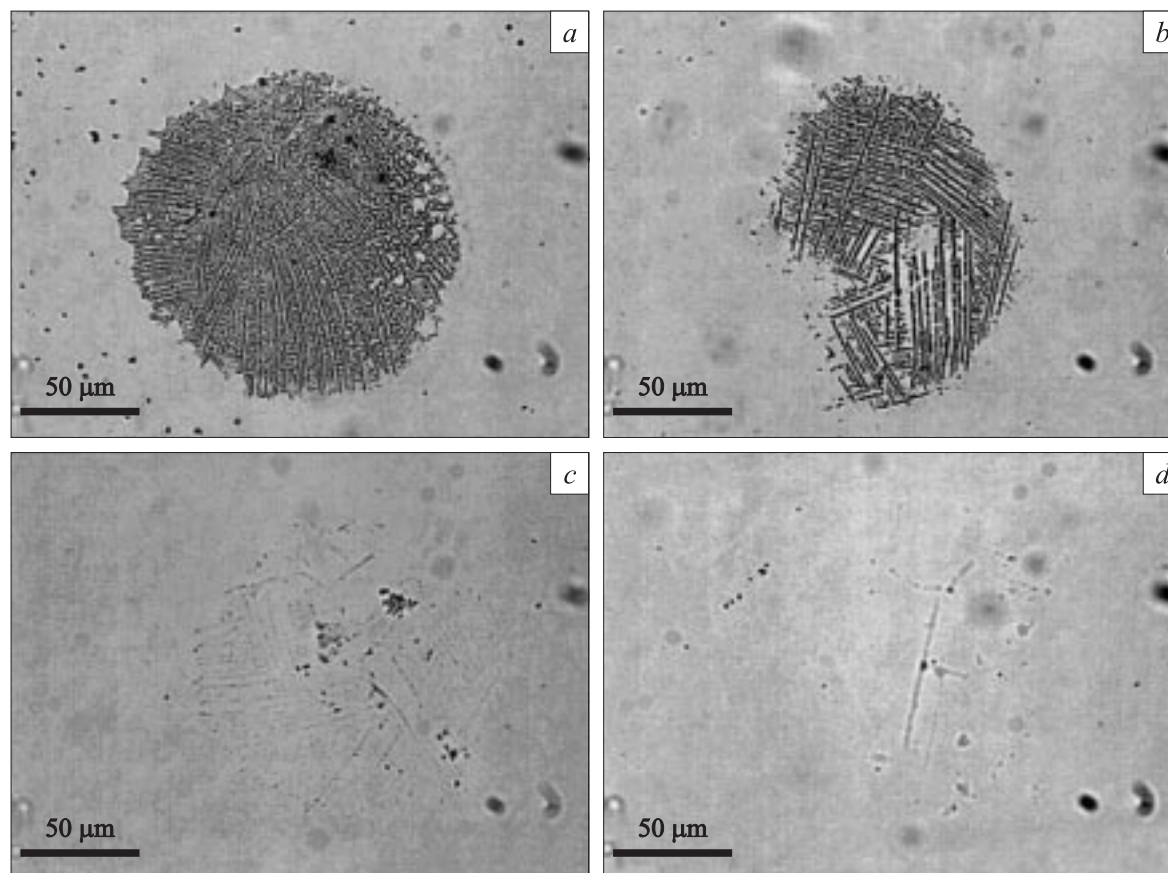


Рис. 5. Структура кристаллов на стеклянной подложке, возникающая при испарении воды из капли раствора $\text{SC}(\text{NH}_2)_2\text{-NaOH}$, с концентрацией: *a* — 0.225 и 0.125 М соответственно; *b* — 0.113 и 0.063; *c* — 0.056 и 0.031; *d* — 0.028 и 0.16.

Капиллярные силы при сокращении границы капли вдвигают молекулы растворенного вещества с периферии в приповерхностные слои капли, создавая градиент концентрации, а значит, диффузионный дрейф от поверхности в центральные области капли. Характерное перемещение вследствие диффузии может быть оценено по уравнению Эйнштейна для среднеквадратичного смещения броуновской частицы в выделенном направлении

$$\delta = \sqrt{2D_0\tau}, \quad (3)$$

где D_0 — коэффициент диффузии молекул растворенного вещества в данном растворителе. Для тиомочевины в воде коэффициент диффузии при комнатной температуре составляет около $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [17, с. 380]. Значение δ дает оценку толщины слоя раствора, в котором произошло выравнивание концентрации за время τ .

Выберем в качестве характерного времени $\tau = 0.1 \text{ s}$. Как следует из (1), такому τ соответствует перемещение кромки капли на $3 \mu\text{m}$ при начальном радиусе $100 \mu\text{m}$. Характерный диапазон выравнивания концентрации, согласно (3), при этом составит около $15 \mu\text{m}$, т.е. заметно больше, и практически соответствует начальной высоте капли (около $25 \mu\text{m}$ при краевом угле 30° и начальном радиусе $100 \mu\text{m}$). Поэтому можно говорить, что диффу-

зионный процесс успеваеет выравнивать концентрацию тиомочевины в широком слое вблизи поверхности — практически в объеме всей капли.

Полученная оценка дает возможность интерпретировать результаты экспериментов с тиомочевинной (рис. 2) следующим образом. В первой фазе процесса раствор еще не насыщен, и сокращение границы за счет диффузионного выравнивания концентрации происходит без выпадения кристаллов. Когда объем капли уменьшается настолько, что концентрация начинает превышать насыщенную, то по всей области подложки, которая к этому времени остается под каплей, происходит выпадение кристаллов. При этом площадь данной области продолжает сокращаться.

Поскольку центральная по отношению к капле область подложки покрывалась невысохшим раствором наиболее долгое время, процесс кристаллизации в этой области протекал дольше, чем на периферии. Поэтому в центральных областях слой осажденного вещества толще, чем по краям. Это особенно заметно в экспериментах с большой начальной концентрацией (рис. 2, *a*), поскольку в этом случае относительно большая часть времени высыхания капли приходится на стадию выпадения кристаллов. С уменьшением концен-

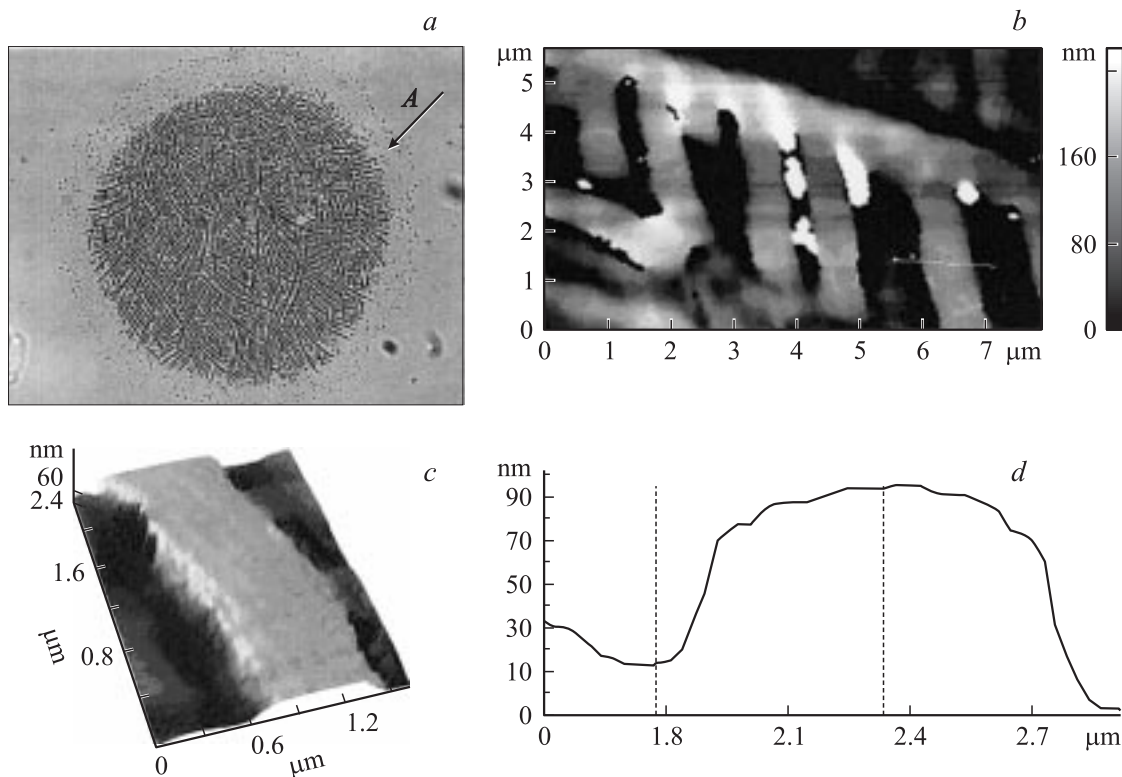


Рис. 6. Дендритные кристаллы тиомочевины, образованные из водного раствора с примесью NaOH при высыхании микрокапли с начальным диаметром около $150\ \mu\text{m}$. *a* — две характерные зоны на подложке: дендритная система окружена областью, в которой упорядоченное выпадение кристаллов еще не началось; диаметр дендрита составляет около $100\ \mu\text{m}$. *b* — детальное изображение одной из дендритных ветвей: в центре видны кристаллы NaOH в промежутке между „зубцами“ гребенчатой структуры дендрита тиомочевины (размер фото $6 \times 8\ \mu\text{m}$). *c* — один из зубцов дендрита дан в разрезе (сечение помечено на рис. *b* белой чертой). *d* — профиль зубца. Рис. *b-d* получены с помощью модуляционного интерференционного микроскопа МИМ-2.1, разработанного и созданного в ООО „Лаборатории АМФОРА“.

трации (рис. 2, *b, c, d*) слой тиомочевины распределяется более равномерно.

Периферийная и центровая картины кристаллизации

Испарение капли характеризуется движением межфазовой границы раствор—воздух и раствор—подложка, а также уменьшением высоты капли. В приповерхностных областях капли на границе с воздухом образуется зона, обогащенная растворенным веществом, а на подложке, в тех местах, откуда отступает граница, могут образовываться первые зародыши кристаллов. Это связано как с локальным пересыщением раствора в приграничной области, так и с адсорбцией растворенного вещества подложкой.

Кристаллизация может начаться по мере испарения растворителя еще до достижения состояния пересыщенного раствора в масштабах всей капли лишь за счет локальных микрофлуктуаций концентрации или дефектов (особенностей рельефа) подложки. Для активных веществ, таких как растворы электролитов, это проис-

ходит в периферийных областях капли сразу после ее установки на подложку.

Там, где за счет локальной флуктуации концентрации произошло образование зародыша, по механизму диффузионно-ограниченной агрегации развивается фрактальный кластер, размер которого зависит от скорости кристаллизации в растворе и времени высыхания данной области, а также — взаимодействия с подложкой. Эксперименты показали, что такой механизм кристаллизации (с образованием первичных зародышей в периферийных областях капли) преобладает для NaOH (рис. 3) и, видимо, должен иметь место для ионных растворов вообще. Кристаллизация NaOH происходит в периферийных областях капли как на стеклянной, так и на слюдяной подложках, задолго до достижения состояния пересыщенного раствора в капле в целом. На периферии капли на стеклянной подложке образуется семейство звездообразных фрактальных кластеров размером около $5\ \mu\text{m}$ (рис. 3, *a-c*), которые собирают практически все вещество, растворенное в капле. Аналогичные фрактальные кластеры были получены при электроосаждении цинка [9] или осаждении золота [18].

На слюдяной подложке (рис. 3, *d*) число начальных зародышей меньше (при той же начальной концентрации раствора, что и на рис. 3, *a*), а сами кластеры больше в несколько раз. Это может быть связано как с тем, что слюдяная подложка имеет более гладкий микрорельеф, так и с тем, что в водных растворах поверхность слюды отрицательно заряжается. Это способствует адсорбции подложкой ионов Na^+ из раствора: ускоряет присоединение ионов металла к звеньям растущего кластера и активирует весь процесс кристаллизации.

Эксперименты с кристаллизацией NaOH показывают, что с точки зрения распределения вещества в осадке (его размеров и морфологии) важно то, в какой области раньше всего произошло образование зародышей кристаллизации. Раствор в периферийной области имеет повышенную активность и подверженность флуктуациям концентрации в связи с более тонким слоем раствора в этой зоне и относительно мощными конвективными потоками, поэтому первичные зародыши возникают именно здесь. Процесс кристаллизации на возникших зародышах происходит лавинообразно, поскольку и сам зародыш является локальным концентратором растворенных ионов, а вблизи растущего кристалла режим кристаллизации также поддерживается, что приводит к оттоку вещества из толщи растворителя и снижению вероятности образования новых зародышей в глубине капли.

Такое раннее зародышеобразование, приводящее к периферийной кристаллизации, должно быть характерным именно для веществ, активно взаимодействующих в растворе (например, диссоциированных), обладающих большой подвижностью и адсорбируемых подложкой. Для веществ, не образующих ионы в растворе, таких как тиомочевина, характерен иной механизм кристаллизации — центрованный (рис. 4 *a*). Из-за невысокой активности молекулы в растворе для начала кристаллизации (образования зародышей) необходимо достижение пересыщения раствора в макрообласти, что происходит только на поздней стадии процесса, когда значительная часть растворителя испаряется.

Рассматривая осаждение тиомочевины с примесью NaOH на стеклянную подложку, когда конкурируют два типа кристаллизации: центровая (тиомочевина) и периферийная (щелочь), мы видим, что кристаллизация тиомочевины начинается значительно раньше, чем в случае ее осаждения без щелочи. Размер осажденного пятна становится больше, а слой вещества на нем распределен более равномерно (рис. 5, 6, *a*). При этом образование зародышей тиомочевины становится возможным гораздо раньше. Это происходит в узкой кольцевой зоне трехфазной границы растворитель–подложка–воздух — там, где щелочь только что связалась с подложкой и образовала шероховатую гигроскопичную кромку, в которой создаются условия для формирования зародышей кристаллов тиомочевины.

На этих зародышах происходит так называемый пиннинг [6], или залипание тройной границы межфазного раздела, с образованием по мере испарения капли

дендритной системы высушенных кристаллов. Поскольку повышение концентрации щелочи приводит к более ажурным дендритным образованиям, то кристаллизация происходит при меньших скоростях роста кристалла, т. е. при меньших концентрациях тиомочевины.

При кристаллизации тиомочевины в присутствии щелочи образование дендритов происходит по мере продвижения кольцеобразной межфазной границы растворитель–подложка–воздух. Таким образом, в отличие от традиционного механизма диффузионно-ограниченной агрегации (сборка кластера около выделенного центра), в этом случае зародыши образуются на окружности с непрерывно уменьшающимся радиусом, а дендритная структура возникает в точках подложки, через которые эта окружность проходит по мере уменьшения радиуса. Таков, по-видимому, механизм образования дендритной структуры, изображенной на рис. 6, *a*.

Степень пересыщения раствора

Кристаллизация из раствора — процесс, который аналогично испарению капли в воздухе регламентируется в первую очередь диффузией молекул (или ионов) растворенного вещества в растворителе и зависит от степени близости концентрации раствора в непосредственной близости от зародыша к концентрации насыщения. Проведенный анализ позволяет утверждать, что наибольшие степени пересыщения в масштабах всей капли достигаются для веществ с центровым типом кристаллизации (тиомочевина).

Оценки (1)–(3) показали, что в процессе испарения растворителя концентрация растворенного вещества приблизительно однородна по всей капле и нарастает обратно пропорционально объему капли (который сокращается). Поэтому выпадение осадка начинается сразу по всей площади, занимаемой каплей на подложке к моменту начала кристаллизации. Это означает, что радиус кристаллического осадка на подложке является оценкой радиуса капли к моменту начала кристаллизации.

Следует учесть, что кристаллизация происходит в динамическом режиме, в условиях опережающего роста концентрации за счет испарения растворителя. С учетом того, что скорость зародышеобразования и роста кристаллических дендритов повышается с ростом концентрации, процесс кристаллизации существенно стимулируется испарением, и чем быстрее происходит испарение, тем более высокие степени пересыщения раствора достигаются в этом процессе, тем быстрее происходит кристаллизация и тем более неравновесные формы кристаллов могут быть получены.

Пересыщение раствора в момент начала лавинообразной кристаллизации может быть оценено по формуле

$$a = \frac{c_0}{c_s} \left(\frac{r_0}{r_c} \right)^3, \quad (4)$$

где c_0 и c_s — начальная концентрация и концентрация насыщенного раствора (растворимость), r_0 и r_c —

начальный радиус капли и радиус кристаллического осадка. Предполагается, что форма капли (сферический сегмент) приблизительно сохраняется в процессе высыхания, поскольку является энергетически наиболее выгодной. При отсутствии пиннинга (центровая кристаллизация) это предположение представляется достаточно обоснованным. Подставив значения $c_0 = 0.3 \text{ M}$ и $r_c = 20 \mu\text{m}$ (рис. 2, а) и $c_s = 2.22 \text{ M}$ и $r_0 = 75 \mu\text{m}$, получаем для степени пересыщения оценку $a = 7$. Это минимальное пересыщение, существующее на финальном этапе высыхания. Время этой стадии можно оценить по формуле (1): оно составляет около 50 ms.

Степень пересыщения (порядка 10), достигаемую в микрокапле, в стационарных условиях достичь невозможно. Так, в экспериментах по индуцированной лазером кристаллизации структурно схожего вещества — мочевины — из пересыщенного раствора достигались пересыщения 1.1–1.29 [19]. Поэтому эксперименты с кристаллизацией из высыхающей микрокапли позволяют получить уникальную информацию о нестационарной кристаллизации в условиях сильно пересыщенного раствора.

Заключение

Разрабатываемая методика кристаллизации растворенного вещества из объема испаряющейся микрокапли позволяет формировать на подложке микро- и нанообъекты, различающиеся размером, структурой и физико-химическими свойствами. Теоретическое и экспериментальное изучение влияния режимов нанесения капель, компонентов раствора, свойств подложки, кинетики кристаллизации, внешних условий и возмущающих факторов позволяет прогнозировать результат процесса самоорганизации и продвигаться по пути получения микро- и нанообъектов.

Эксперименты, проведенные в данной работе, показали существование принципиально разных механизмов кристаллизации с точки зрения распределения осадка на подложке для ионных и молекулярных растворенных веществ, показали принципиальную возможность получения разнообразных дендритных структур размером в десятки микрон на подложке с использованием методики нанесения капель, допускающей промышленное применение.

Проведенные исследования процессов самоорганизации вещества в растворе в микро- и нанообъемах могут найти применение в современных высоких технологиях (разработка микро- и наноструктур с заданными свойствами: микро- и наносенсоров, чипов и т.д.), а также, возможно, приведут к получению сильно неравновесных аллотропных модификаций молекулярных кристаллов и развитию новых методов хроматографии в микрообъемах веществ.

Дальнейшие исследования будут ориентированы на получение более сложных объектов и теоретическое описание закономерностей процессов самоорганизации

в сильно нестационарных диссипативных системах, изучение новых механизмов формирования дендритных образований.

Авторы выражают благодарность О.Ю. Рыбакову и А.А. Хлебунову за помощь в организации эксперимента и сотрудникам ООО „Лаборатории АМФОРА“ за высококачественные фотографии микро- и наноструктуры дендритов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32690).

Список литературы

- [1] Тарасевич Ю.Ю. // УФН. 2004. Т. 174. № 7. С. 779–791.
- [2] Раниц Е.Г. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 4. С. 139–142.
- [3] Яхно Т.А., Яхно В.Г., Санин А.Г. и др. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 100–109.
- [4] Раниц Е.Г. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 1. С. 122–133.
- [5] Раниц Е.Г. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 129–131.
- [6] Deegan R. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 61. N 1. P. 475–483.
- [7] Deegan R., Bakajin O., Dupont T. et al. // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. N 1. P. 756–765.
- [8] Берг Д.Б. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 23. С. 80–85.
- [9] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
- [10] Witten T.A., Jr. and Sander L.M. // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 47. N 19. P. 1400–1403.
- [11] Золотухин И.В., Спицина С.В., Янченко Л.И., Коротков Л.Н. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 11. С. 2059–2061.
- [12] Третьяков Ю.Д. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 11. С. 96–102.
- [13] Maeda K., Sano N., Sonoda A., and Fukui K. Cryst. Res. Technol. 2004. Vol. 39. N 4. P. 291–296.
- [14] Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М. 1958. 93 с.
- [15] Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976. 480 с.
- [16] Козырев А.В., Ситников А.Г. // УФН. 2001. Т. 171. № 7. С. 765–774.
- [17] Григорьев И.С. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [18] Hwang R.Q., Schroder J., Gunter C., Behm R.J. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. N 23. P. 3279–3282.
- [19] Garetz B.A., Aber J.E., Goddard N.L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 16. P. 3475–3476.