

05;11;12

Эволюция морфоструктуры двумерного кластера, полученного при линейной траектории движения микрочастиц в режиме диффузионно-ограниченной агрегации

© Д.Б. Берг

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург
Институт промышленной экологии Уральского отделения РАН,
Екатеринбург

Поступило в Редакцию 11 мая 1999 г.

Экспериментально реализован процесс двумерной диффузионно-ограниченной агрегации сферических микрочастиц при их прямолинейном движении ("баллистическая агрегация") на границе раздела "вода-воздух". Получен перколяционный кластер и исследована эволюция его морфопараметров при сжатии. Обнаружены изменение ориентации пор кластера и нелинейный процесс их слияния и распада. Предложена технология получения монослойных пленок, аналогичная методу Лэнгмюра.

1. Введение

Водные суспензии микрочастиц (например, микросфер латекса) одинакового микрометрового размера успешно используются для изучения процессов кристаллизации в "идеальных" системах, в которых коллоидные частицы представляют атомы [1,2]. Процессы двумерной кристаллизации-плавления удается наблюдать в плоской сэндвичейке, толщина которой не превышает двух или трех диаметров частицы [3], либо при расположении микросфер на плоской границе раздела "вода-воздух" [4]. В зависимости от типа микросфер и добавленных в водную среду так называемых "противо-ионов" удастся получить широкий спектр структур — от плотной кристаллической решетки (например, гексагональной) до разветвленных дендритных и фрактальных

форм [5]. Их образование описывается в терминах универсальных механизмов роста — диффузионно- и реакционно-ограниченной агрегации [6,7], которые отличаются вероятностью присоединения частиц к кластеру (аналог поверхностного натяжения). В общем случае эти режимы реализуются при различной траектории движения частиц — броуновской (случайные блуждания) и баллистической (прямолинейное движение) [8]. Вследствие соударений молекул воды с микрочастицами при агрегации в суспензии имеет место броуновское движение частиц [9]. Баллистическая агрегация экспериментально наблюдалась только в разреженной газовой атмосфере или вакууме при конденсации паров испаренного материала, когда длина пробега частицы превышала размеры растущего кластера [8].

В данной работе экспериментально реализована баллистическая диффузионно-ограниченная агрегация микрочастиц на поверхности раздела "вода–воздух".

2. Экспериментальная методика баллистической диффузионно-ограниченной агрегации

Баллистическая агрегация микрочастиц реализуется на поверхности капли воды, свободно лежащей на прозрачной стеклянной подложке, рисунок 1, *a*. Объем капли 20–40 мкл, диаметр пятна контакта с подложкой — 3–4 мм, начальная высота — 2–3 мм. Микрочастица, нанесенная на поверхность, под действием силы тяжести скатывается по радиальному направлению вниз и присоединяется к кластеру, растущему от периферии к центру. Кластер растет ветвями, вытянутыми в радиальном направлении навстречу двигающимся частицам. В этом же направлении ориентированы и поры. Как правило, длина ветви не превышает 6–8 частиц, т.к. при большей длине наблюдается "ре-структуринг" [8] — разворот всей ветви вокруг контакта с кластером у основания ветви до тех пор, пока не образуется второй контакт. Микрочастицы добавляются по одной, постепенно они заполняют всю поверхность капли — образуется двумерный перколяционный кластер, рисунок 1, *b*, его фрактальная размерность составляет 1.95 ± 0.02 [8].

Сжатие кластера происходит при сокращении площади поверхности капли вследствие ее высыхания и определяется по удельной площади пор на изображении либо по тени капли. Скорость сжатия регулируется

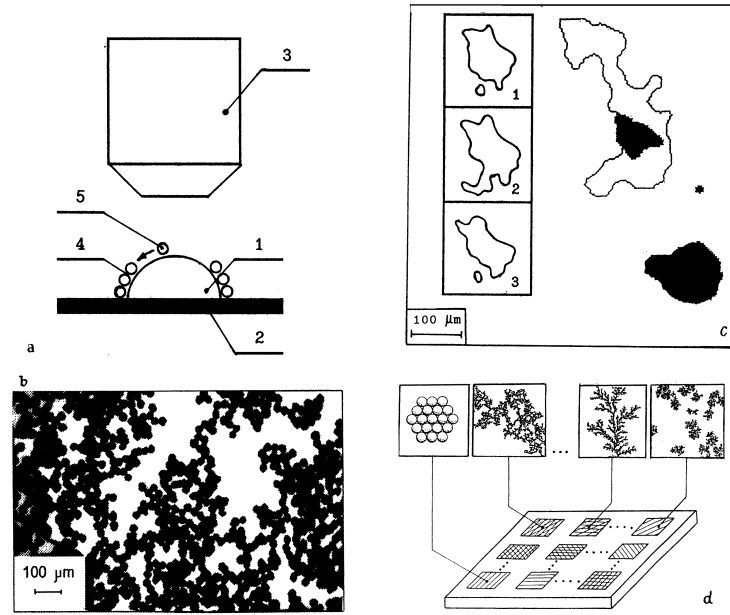


Рис. 1. Кластер микрочастиц на границе раздела "вода-воздух". *a* — получение кластера и наблюдение его в оптический микроскоп, вид сбоку (схема): 1 — капля, 2 — прозрачная подложка, 3 — объектив, 4 — растущий кластер микрочастиц, 5 — отдельная частица, после попадания на поверхность капли движется в радиальном направлении, указанном стрелкой; *b* — кластер в верхней части капли, вид сверху; *c* — распад крупной поры кластера (начальное положение показано контуром) на мелкие (показаны черным) при сжатии; на вставке — временное слияние двух пор; *d* — твердотельная подложка с нанесенными функциональными монослоями микрочастиц различной природы (схема).

скоростью ее высыхания. Эволюция перколяционного кластера определяется по морфопараметрам его пор: периметра, площади, фактора формы F_f и ориентации по угловой зависимости диаметра Фере D_f [10] — длине проекции поры в заданном направлении.

Количественный морфоанализ выполнен на программно-аппаратном комплексе анализа изображений "Siams" (г. Екатеринбург) для кластера в верхней части капли, где отсутствуют искажения. В качестве микрочастиц использованы микроспоры *Licorodium clavatum* — сферы одинакового диаметра $37 \mu\text{m}$, что дает возможность прямого наблюдения процесса агрегации в микроскоп [11]. Они имеют гидрофобную поверхность, на плоской границе раздела "вода-воздух" образуют типичные фрактальные кластеры, соответствующие кластер-кластерной диффузионно-ограниченной агрегации восковых микросфер [9] с фрактальной размерностью 1.48 ± 0.03 .

3. Эволюция морфоструктуры кластера

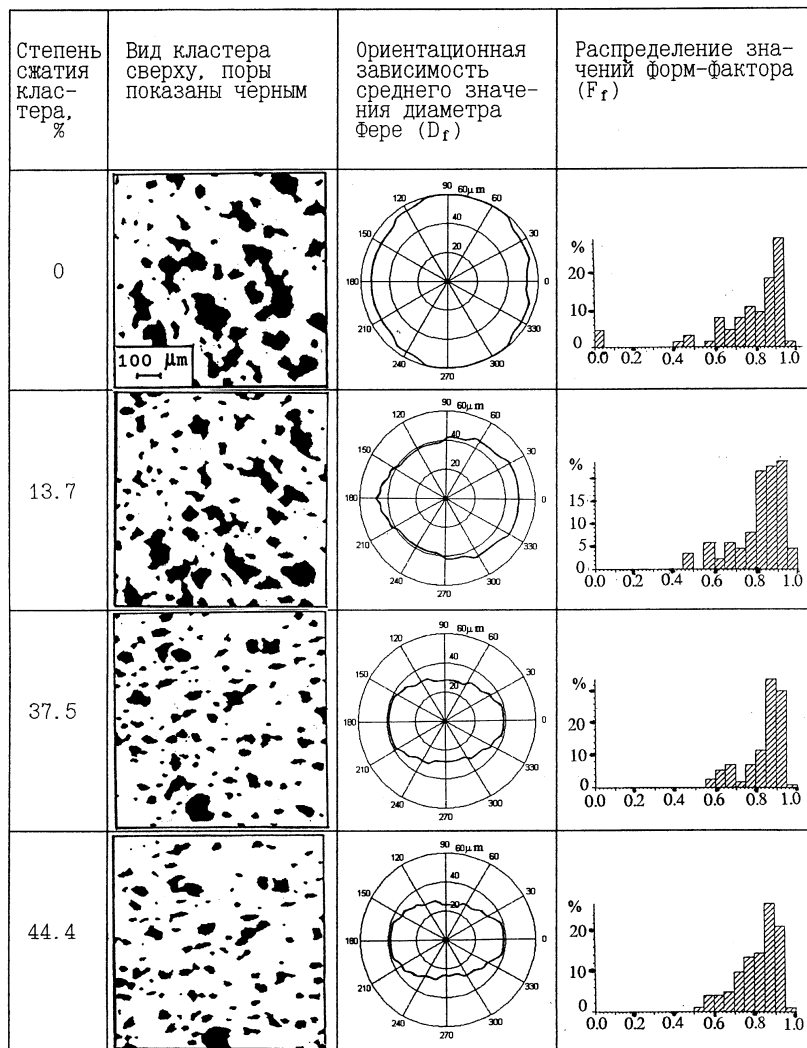
Выявлены следующие закономерности изменения морфопараметров пор кластера (Таблица):

- форма пор становится более округлой, распределение факторов формы сужается;
- имеет место не только распад пор, но и их слияние, рисунок 1, с;
- средние значения площади и периметра монотонно уменьшаются;
- изменяется направление ориентации пор.

4. Аналогия с методом Лэнгмюра

Микрочастицы на поверхности капли могут быть заменены амфифильными молекулами, ориентирующимися на границе раздела "вода-воздух". Тогда сжатие их монослоя при испарении капли будет соответствовать движению барьера, сжимающего мономолекулярный слой на поверхности водной субфазы в ванне Лэнгмюра [12]. Таким образом, предложенная методика позволяет сжимать монослои микрочастиц на малой площади (менее 0.3 cm^2) и может быть использована для нанесения на твердотельную подложку (кристаллическую, аморфную, лэнгмюровскую пленку и др.) пленок различного функционального назначения.

Эволюция морфопараметров пор перколяционного кластера при сжатии



В качестве микрочастиц могут выступать макромолекулы, надмолекулярные агрегаты макромолекул и их комплексов (например, фермент-субстрат, антиген-антитело), микросферы (полимерные, керамические и др.) и другие супрамолекулярные объекты, ориентирующиеся на границе раздела фаз "вода-воздух".

Данная работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства общего и профессионального образования по фундаментальным вопросам естествознания и Международной R&D программы российских университетов "Новые органические материалы для молекулярной электроники" (OMMEL).

Список литературы

- [1] *Prost J., Rondelez F.* // Suppl. Nature. 1991. V. 350. P. 11–23.
- [2] *Pusey P.N.* // J. Phys. (Paris). 1987. V. 48. P. 709–712.
- [3] *Murray C.A., Van Winkle D.H.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 12. P. 1200–1203.
- [4] *Pieranski P.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 569–572.
- [5] *Skjeltorp A.T., Helgesen G.* / Random Fluctuations and Pattern Growth. 1989. Dordrecht. P. 56–61.
- [6] *Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 3093–3113.
- [7] *Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A. et al.* // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. N 4. P. 2005–2020.
- [8] *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 135 с.
- [9] *Jullien R., Botet R.* Aggregation and Fractal Aggregates. Singapore. World Scientific. 1987. 120 p.
- [10] *Kieshi Gotoh.* // Powder technol. 1984. N 1. P. 5–9.
- [11] *Mintz R.I., Berg D.B.* / 7-th Int. conf. on organized molecular films. Abstract book. Ancona, Italy. 1995. P. 36.
- [12] *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 540 с.