08

Иерархия процессов самоорганизации и самосборки на примере роста пленок на границе „углеводород–графеновый нанофлюид“

© Ю.В. Пахаруков,[1,2] Ф.К. Шабиев,[1,2] Р.Ф. Сафаргалиев,[2,3]¶ Е.В. Галунин[1]

[1]Тюменский государственный университет,
625003 Тюмень, Россия
[2]Тюменский индустриальный университет,
625000 Тюмень, Россия
[3]Филиал Уральского государственного университета путей сообщения в Тюмени,
625008 Тюмень, Россия
¶e-mail: ruslan.safargaliev@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 октября 2024 г.
В окончательной редакции 17 октября 2024 г.
Принято к публикации 17 октября 2024 г.

Проведено комплексное исследование взаимодействия графеновых наночастиц и углеводородов с целью изучения механизмов, влияющих на образование упорядоченных нанокристаллических структур на границе н-октана и графенсодержащих наножидкостей. Описана оригинальная установка и предложен метод выращивания пленки из молекул углеводородов и графеновых нанопластин. С помощью методов рентгеноструктурного анализа и молекулярно-механического моделирования получена структура кристаллической пленки. Показано, что механизм роста пленки связан с процессами самоорганизации и самосборки графеновых наночастиц на границе наножидкость–углеводород. Установлено, что иерархия процессов самоорганизации и самосборки определяет конечную структуру пленки. Показано, что управление процессами самоорганизации и самосборки возможно при изменении начальной температуры системы и концентрации графеновых частиц в наножидкости.

Ключевые слова: графен, наножидкости на основе графена, наноструктурированная пленка, самоорганизация, самосборка.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59863.353-24

Введение

Концепция возникновения порядка из хаоса или самоорганизации большого числа элементов в открытой системе были развиты еще в середине прошлого века И. Пригожиным [1].

Самоорганизация — явление, которое развивается в открытых диссипативных системах. Вследствие нелинейности возникает упорядочение структуры. Для таких систем характерно наличие длин корреляции (однородных на больших расстояниях). Известны следующие процессы самоорганизации: ячейки Бенара, лазерное излучение, реакция Белоусова–Жеботинского, спиральные волны [2,3]. Самосборка — это эффект локальной самоорганизации на молекулярном уровне. Такие структуры стремятся к равновесному состоянию. Совокупность процессов самоорганизации и самосборки реализуется как самоорганизованная критичность при наличии движения среды. Как пример, это процессы с обострением, носящие взрывной характер вблизи критической точки [4]. Самоорганизация формируется в результате нелинейности. На больших пространственно-временных размерах формируются новые структуры на границе раздела различных сред в результате эффекта самосборки наночастиц [5,6]. Эти явления могут наблюдаться на границе раздела различных наножидкостей. Переход из неустойчивого в устойчивое состояние происходит в условиях неравновесности. Выход из неравновесности в метастабильное состояние формирует условия для самосборки [7]. Таким образом, наблюдается иерархия: неравновесность–самоорганизация–метастабильность–самосборка.

Самосборка — явление, протекающее в равновесных или квазиравновесных условиях. Одним из ярких и подробно изученных примеров самосборки являются пленки Ленгмюра. С появлением наножидкостей интерес к данному явлению стремительно возрос, так как это недорогой и относительно простой способ получения молекулярного слоя. На данный момент пленки, полученные по методу Ленгмюра–Бложет, переживают очередной ренессанс, о чем свидетельствует обзор 2020 г. [8]. Наиболее яркими новыми материалами в так называемой наноархитиктонике по методу Ленгмюра–Бложет могут быть двумерные материалы, такие, как графен, оксид графена и др. [9,10]. Для того чтобы избежать разрушения в монослоях Ленгмюра, необходимое условие — это термодинамическое равновесие, отсутствие вибраций и потоков жидкостей на границе, т.е. это равновесный процесс. Однако в ряде работ продемонстрирована самосборка тонких пленок методом Ленгмюра–Бложет на поверхности жидкости при потоках жидкостей на межфазных границах. В [11] был

Таблица 1. Характеристики применяемых в исследовании наночастиц

Параметр	Графеновые наночастицы
Плотность, g/cm^3	2.1
Число слоев	3–5
Толщина, nm	1–2
Средний латеральный размер наночастиц, nm	2000

предложен простой способ синтеза углеродных нанопленок толщиной около 10 nm из углеродных наночастиц. В настоящей работе пленки были получены при помощи вращающегося вокруг собственной оси стакана. В результате сборки, вызванной движением, образовывались тонкие пленки из углеродных наночастиц.

С помощью метода жидкостного осаждения получают углеродные каркасы различной формы, такие, как нановискеры, нанотрубки, нанолисты, нанокубы и их микроскопические аналоги [12,13]. В работе [14] авторы продемонстрировали изготовление высокоориентированных массивов микротрубок, структурной единицей которой выступал фуллерен C_{70}, методом жидкостного осаждения и конвективных потоков. Для пленок с высокоориентированными микротрубочными каркасами из C_{70} наблюдалось усиление фотолюминесценции по сравнению с молекулами C_{70} в виде порошка. Метод конвективных вихрей в ориентации наночастиц углерода также был использован для приготовления подложек для ориентации роста клеток с выровненными нановискерами C_{60} различной кривизны и культивирование клеток на этих подложках [15].

Появление самоорганизованных конвективных вихрей, как в случае ячеек Бинара, приводит к самосборке наночастиц графена из графеносодержащих наножидкостей (ГНЖ) на подложке [16]. Авторы данной работы показали образование пористой структуры, что может изменять микроморфологию, смачиваемость и шероховатость поверхности. Это приводит к увеличению коэффициента теплопередачи на более чем 80 %. В работе [17] авторы, используя самоорганизацию конвективных потоков при кипении водной наножидкости и самосборку наночастиц восстановленного оксида графена, также продемонстрировали образование упорядоченных структур на поверхности подложки. Коэффициент теплопроводности и критический тепловой поток были увеличены на 340 % и 203 % соответственно. Авторы работ [18–21] связывают наблюдение ван-дер-ваальсовых волн на границе углеводород-графеновая наножидкость с пленкой, сформированной в результате самоорганизации графеновых наночастиц. Образующаяся пленка в результате самоорганизации частиц графена приводит также к изменению оптических свойств наножидкостей, например, к гашению фотолюминесценции [22].

Используя некоторую иерархичность неравновестных и равновесных состояний, можно вырастить различные пленки, в том числе с заданными параметрами, свойства которых отличаются от свойств своих аналогов, полученных либо при равновесном (например, методом Ленгмюра), либо неравновесном (например, методом высыхающих капель) методе роста.

Таким образом, речь идет о новом механизме образования наноструктурированных объектов на межфазных границах с участием наночастиц углерода. Предположительно данный механизм связан с выстраиванием иерархий между самоорганизацией и самосборкой. В данном исследовании мы, на примере роста пленок на межфазных границах ГНЖ–октан, попытаемся выяснить, каким образом влияют на структуру процессы самоорганизации и самосборки.

1. Материалы и методы

1.1. Материалы

В качестве углеводорода был выбран химически чистый н-октан. Выбор данного углеводорода (C_8H_{18}) был продиктован методикой эксперимента по созданию и изучению образования квазикристаллической наноструктурированной пленки и последующему математическому описанию данного явления.

В качестве наночастиц графена был использован: графен толщиной в 3–5 слоев (NanoTechCenter Ltd., Тамбов, Россия). Характеристики применяемых графенсодержащих наночастиц представлены в табл. 1.

Графеновые наножидкости были синтезированы двухступенчатым методом: на первом этапе исходный порошок графена засыпался в емкость с дистиллированной водой и механически перемешивался магнитной мешалкой в течение 2 h, после чего была проведена фильтрация через фильтр с максимальным размером пор 500 nm, чтобы отсеять крупные агломераты наночастиц. На втором этапе полученный раствор подвергался ультразвуковому диспергированию в течение 30 min. Затем производилась вакуумная фильтрация через фильтр с максимальным размером пор 100 nm.

1.2. Методы

1.2.1. Экспериментальная установка и методика эксперимента

Для изучения роста пленок на межфазной границе октан–ГНЖ была сконструирована оригинальная установка, изображенная на рис. 1. Изучение роста пленок

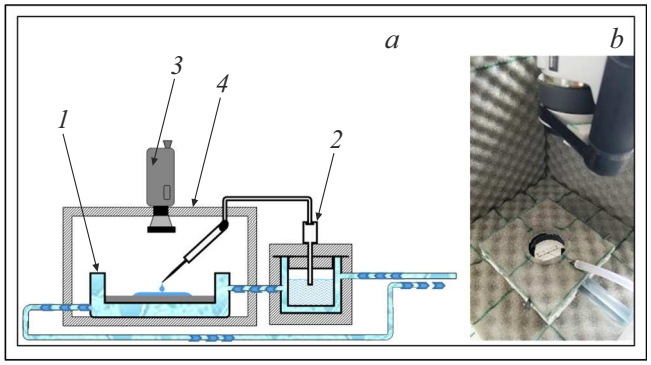


Рис. 1. Экспериментальная установка: *a* — схема установки: *1* — теплоизолированная чаша, соединенная с жидкостным термостатом, *2* — система подачи и инжекции углеводорода, *3* — видеомикроскоп, *4* — теплоизоляционный короб; *b* — фотография внутренней части установки.

состоит из нескольких этапов. На первом этапе в теплоизолированную чашу *1*, соединенную с жидкостным термостатом, наливается подготовленная ГНЖ различной концентрации. Затем система термостатируется. Температура, при которой производилось наблюдение образования пленок, — от 0 °C до 60 °C с шагом 1 °C. Абсолютная погрешность термометра термостата ΔT ± 0.01 °C. На поверхности чаши имеется датчик температуры (платиновый термистор) с абсолютной погрешностью $\Delta T = \pm 0.001$ °C. Для уменьшения тепловых потерь система отделена от окружающей среды теплоизолирующим коробом *4*. Октан также предварительно термостатируется в теплоизолированной камере при той же температуре. На втором этапе в чашу *1* при помощи системы подачи и инжекции *2* тонким слоем наливается октан на поверхность ГНЖ. Далее при помощи видеомикроскопа *3* ведется запись процесса образования пленки на межфазной границе октан–ГНФ. После обработки видео с микроскопа *3* изучался процесс роста пленки.

1.2.2. Анализ структуры пленок

Структура пленок изучалась методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7(ОАО „Буревестник“, Санкт-Петербург, Россия) (CuK_α-излучение $\lambda = 1.5406$ Å, сцинтилляционный детектор). Межплоскостные расстояния в кластерах оценивались по методу наименьших квадратов с применением программного пакета PDWin [23].

Моделирование взаимодействия углеводородных молекул со слоями графена были выполнены в несколько этапов. На начальном этапе были смоделированы структуры молекулы н-октана и графенового листа в приближении метода функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP и двухэкспонентного базиса гауссовых атомных функций (6-31G), дополненного поляризационными функциями на всех атомах функциональных групп (6-31G(d,p)) с использованием программного пакета Siesta [24,25]. На следующем этапе результаты моделирования были использованы для определения взаимодействия углеводородных молекул с графеном. Расчеты взаимодействия были выполнены методом атом-атомного потенциала. При этом предполагалось, что взаимодействие осуществляется только посредством сил Ван-дер-Ваальса и не приводит к искажению молекул углеводородов и графена. Для определения энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами углеводородов и графена был выбран потенциал Букингема:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \left(-A_{ij} \cdot r_{ij}^{-6} + B_{ij} \cdot \exp(-\alpha_{ij} \cdot r_{ij}) \right), \qquad (1)$$

где r_{ij} — расстояния между каждым i-м атомом графена и каждым j-м атомом углеводородной молекулы, N_1 и N_2 — число атомов в графене и углеводородной молекуле соответственно, A_{ij}, B_{ij}, α_{ij} — коэффициенты, найденные по экспериментально измеренным значениям энергий ван-дер-ваальсовых связей в различных соединениях для углерод-углеродных, углерод-водородных и водород-водородных взаимодействиях [26]. Далее вычислялась удельная энергия взаимодействия, приходящаяся на один атом углеводородной молекулы: $E = \frac{\varepsilon}{N}$.

Во всех случаях при моделировании полагалось, что слой графена имеет форму круга, в центре которого на некотором расстоянии от плоскости помещалась исследуемая молекула или молекулы. Диаметр слоя графена выбирался таким образом, чтобы удельная энергия взаимодействия молекулы и максимально удаленных атомов углерода графена отличалась менее чем на 0.01 %.

Энергия взаимодействия углеводородной молекулы и графена рассчитывалась для различных положений относительно слоя графена, которые включали в себя линейные сдвиги и углы поворота молекулы относительно продольной и перпендикулярной осей к плоскости графена. Расчеты проводились как для одиночной молекулы, так и для группы молекул от 2 до 16. По результатам расчетов удельных энергий определялось наиболее выгодное положение молекулы относительно слоя графена, после чего определялась конечная геометрия образованной структуры.

2. Результаты и обсуждения

2.1. Характеристики ГНЖ

После ультразвукового диспергирования графеновых частиц в дистиллированной воде был получен нанофлюид с массовой долей частиц 0.1 %. Измерение дзета-потенциала с использованием NANOTRAC Wave II Zeta (Microtrac MRB) показывает значение 30 mV. Характерный размер частиц и их структура после ультразвукового диспергирования приведены на рис. 2. На рис. 2, *b*

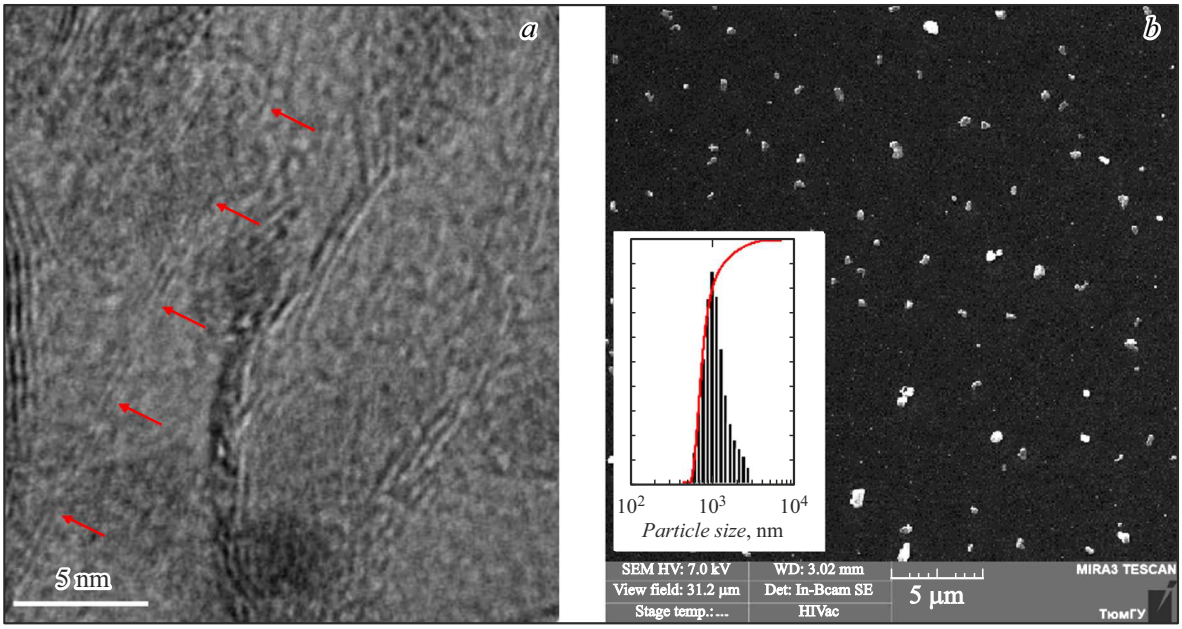


Рис. 2. Характеристика графеновых наночастиц после получения ГНЖ: *a* — ТЭМ изображение графеновых частиц, полученное при помощи электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Tokyo, Japan) (стрелочками выделена трехслойная частица графена); *b* — СЭМ изображение частиц, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 (TESCAN) на кремневой пластинке после удаления воды. На вставке — распределение частиц по размеру.

на вставке приводится распределение частиц по размерам, полученное при помощи метода динамического рассеяния света (NANOTRAC Wave II Zeta). Максимум распределения приходится на размер $\sim 1000\,\mathrm{nm}$, что согласуется с заявленными размерами исходных частиц (табл. 1). Толщина частиц также осталась неизменной — $\sim 2\,\mathrm{nm}$, что соответствует 2–5 слоям графена (рис. 2, *a*).

2.2. Самоорганизация и самосборка частиц графена на границе раздела октан–ГНЖ

При нанесении октана на повехность ГНЖ образуется капля, по периметру которой формируются конвективные потоки (рис. 3, *a*).

Сформировавшийся конвективный поток начинает захватывать частицы графена, образуя уплотнения. В результате такой самоорганизации формируются переодически распределенные по периметру капли образования, так называемое ожерелье, „бусинки“ которого увеличиваются с течением времени. Так, на рис. 3, *b* наблюдаются уплотнения, сформированные при температуре $T_0 = 20\,^\circ\mathrm{C}$ и начальной концентрации частиц в ГНЖ $C_0 = 0.0050$ массовой доли через $\Delta t = 54\,\mathrm{s}$, длинной $r_c = 1.0\,\mathrm{mm}$, расстояние между которыми $\Delta l = 1.5\,\mathrm{mm}$. Как можно наблюдать (рис. 3, *b*), из „бусинок“ частицы графена выбрасываются потоком и продолжают движение вдоль границы с последующей самосборкой. В процессе такой самосборки фомируется пленка (рис. 3, *b*).

Изменяя начальную концентрацию частиц C_0 и начальную температуру T_0 системы, можно наблюдать изменения в процессах сомоорганизации и самосборки (рис. 4). Так, при температуре $T_0 = 10\,^\circ\mathrm{C}$, и начальной массовой долей частиц $C_0 = 0.0025$, образования ожерелий не наблюдается, а сформировавшаяся пленка имеет фрактальную структуру (рис. 4, *a*). Повышение начальной концентрации частиц в два раза ($C_0 = 0.0050$ при температуре $T_0 = 10\,^\circ\mathrm{C}$) не приводит к появлению ожерелий (рис. 4, *b*).

При повышении температуры до $T_0 = 20\,^\circ\mathrm{C}$, для концентрации $C_0 = 0.0025$ наблюдается образование ожерелий длиной уплотнений $r_c = 0.6\,\mathrm{mm}$, расстояние между которыми $\Delta l = 1.4\,\mathrm{mm}$ (рис. 4, *c*). При концентрации $C_0 = 0.0050$ и температуре $T_0 = 20\,^\circ\mathrm{C}$ изменяется структура ожерелья: $r_c = 1.0\,\mathrm{mm}$; $\Delta l = 1.5\,\mathrm{mm}$ (рис. 4, *d*). Структура пленки, полученная при температуре $T_0 = 20\,^\circ\mathrm{C}$ более плотная для концентрации $C_0 = 0.0050$, чем для концентрации $C_0 = 0.0025$.

Дальнейшее повышение температуры также изменяет струтуру как ожерелий, так и пленки, т. е. влияет на процесс самоорганизации и самосборки. Так, для температуры $T_0 = 30\,^\circ\mathrm{C}$ и концентрации $C_0 = 0.0025$, значения $r_c = 4.3\,\mathrm{mm}$ и $\Delta l = 1.0\,\mathrm{mm}$ (рис. 4, *e*), а для концентрации $C_0 = 0.0050$ уплотнения становятся сплошными, т. е. $\Delta l = 0\,\mathrm{mm}$, а значение $r_c = 2\pi R = 42.5\,\mathrm{mm}$ (рис. 4, *f*).

2.3. Результаты структурного анализа пленок

Результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рис. 5 и в табл. 2. На рис. 5 приведены дифрактограммы пленок, полученных при различных начальных концентрациях C_0 и температурах T_0. Сравнивая эти

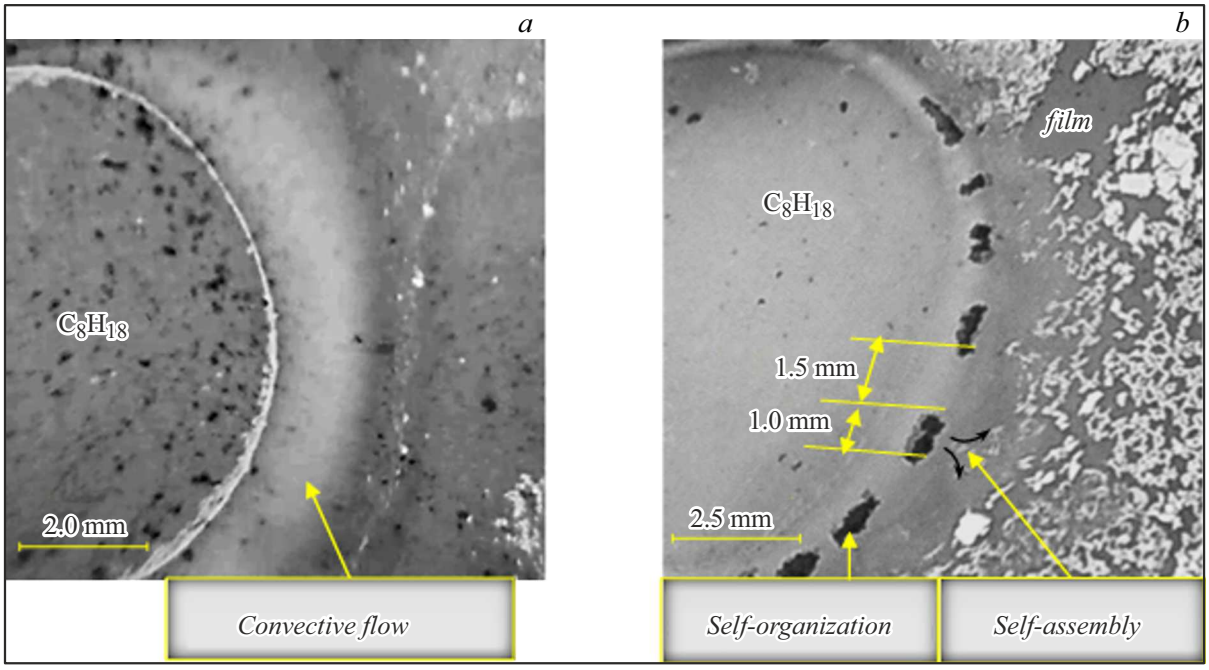


Рис. 3. Самоорганизация и самосборка в процессе роста пленки: *a* — начальный момент образования самоорганизованных потоков частиц графена на границе ГНЖ–октан; *b* — процессы самоорганизации и самосборки (указаны стрелками) на границе ГНЖ–октан через $\Delta t = 54$ s после начала процесса.

результаты, можно выделить общий пик, присущий всем дифрактограммам, соответствующий межплоскостному расстоянию между слоями графена–пик 002 ($2\theta \approx 26°$, $d_{002} = 3.4$ Å) (рис. 5). Очевидно, что пленки, полученные при температурах роста 20 °C и 30 °C, имеют некоторую упорядоченную структуру в отличие от пленок, полученных при температурах 10 °C и 60 °C, которые имеют ярко выраженную дифрактограмму аморфного материала (рис. 5, верхняя и нижняя линии соответственно). Однако пленки, полученные при одной температуре, но разных концентрациях имеют небольшие отличия. Так, пленки, полученные при температуре 20 °C, имеют существенные отличия в пиках, соответствующие 23°, а при температурах 30 °C — незначительные отличия в пиках, соответствующие 17°. Все дифрактограммы отличаются наличием аморфного гало, что указывает на присутствие в структуре аморфной фазы.

Подробный анализ дифрактограммы пленки, полученной при температуре 20 °C и концентрации $C_{02} = 0.0050$, приведен в табл. 2 и на рис. 6, *a*.

Результаты компьютерного моделирования приведены на рис. 6, *b, c*. Результаты XRD (табл. 2) хорошо согласуются с результатами компьютерного моделирования (рис. 6, *b, c*). В результате компьютерного моделирования взаимодействия между молекулами октана и графеновым листом было установлено, что молекулы углеводородов способны образовать упорядоченные структуры в виде кристаллических кластеров.

По результатам компьютерного моделирование установлено также, что наиболее энергетически выгодная ориентация молекул октана — под углом 72° к плоскости графена (рис. 6, *b*). Таким образом, мы имеем дело с кристаллической структурой триклинной симметрии с векторами трансляции 4.16 Å, 4.39 Åи 2.59 Å(рис. 6, *c*). Расстояние между сформированным кристаллитом из молекул октана и графеновым листом имеет значение 3.56 Å(рис. 6, *b*).

Результат расчета удельной энергии взаимодействия молекул углеводородов и графена приведены в табл. 3. Как можно видеть, при формировании квазикристалла удельная энергия кластера из 32 молекул имеет наиболее выгодное состояние с удельной энергией -10.746 kJ/mol. Однако при формировании разупорядоченной структуры (модель аморфного состояния) из 16 молекул октана удельная энергия составила -9.878 kJ/mol, что отличается на 8 % от кристаллического состояния.

2.4. Иерархическая соподчиненность самоорганизации и самосборки

Рассмотрим подробно процессы, происходящие при росте пленок с точки зрения явлений самоорганизации и самосборки. Рассмотрим данный процесс на границе капли октана, нанесенной на поверхность ГНЖ с массовой долей частиц 10^{-4}. На рис. 3, *a* видно, что из глубины к поверхности наблюдается конвективный поток частиц, так что вблизи границы раздела ГНЖ–октан создается область с высокой концентрацией частиц. Эта область неустойчива, и в ней возникает поток вдоль

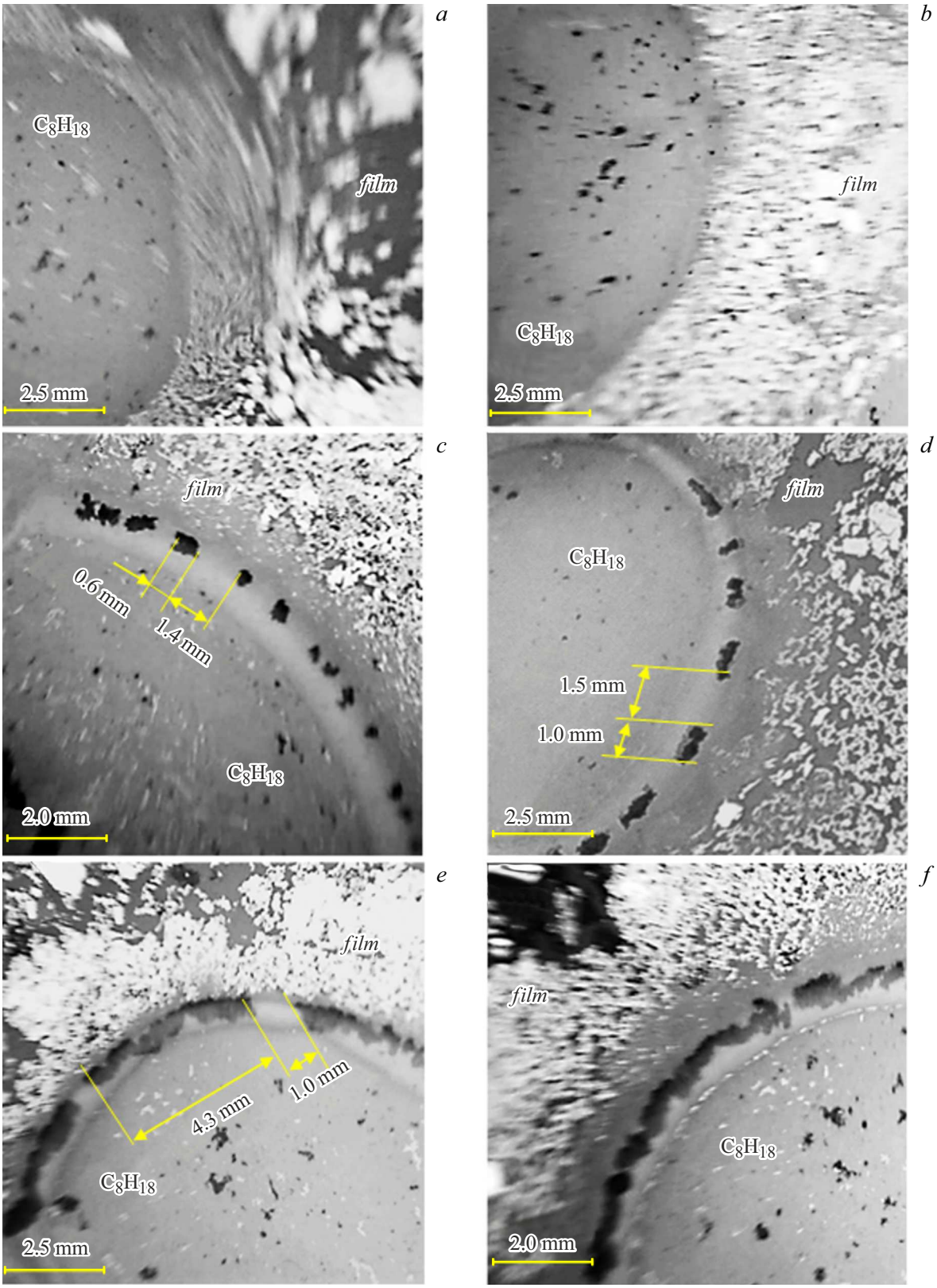


Рис. 4. Самоорганизация и самосборка в процессе роста пленки при различных условиях: *a* — при температуре $T_0 = 10\,^{\circ}\mathrm{C}$, концентрации $C_0 = 0.0025$; *b* — при температуре $T_0 = 10\,^{\circ}\mathrm{C}$, концентрации $C_0 = 0.0050$; *c* — при температуре $T_0 = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$, концентрации $C_0 = 0.0025$; *d* — при температуре $T_0 = 20\,^{\circ}\mathrm{C}$, концентрации $C_0 = 0.0050$; *e* — при температуре $T_0 = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, концентрации $C_0 = 0.0025$; *f* — при температуре $T_0 = 30\,^{\circ}\mathrm{C}$, концентрации $C_0 = 0.0050$.

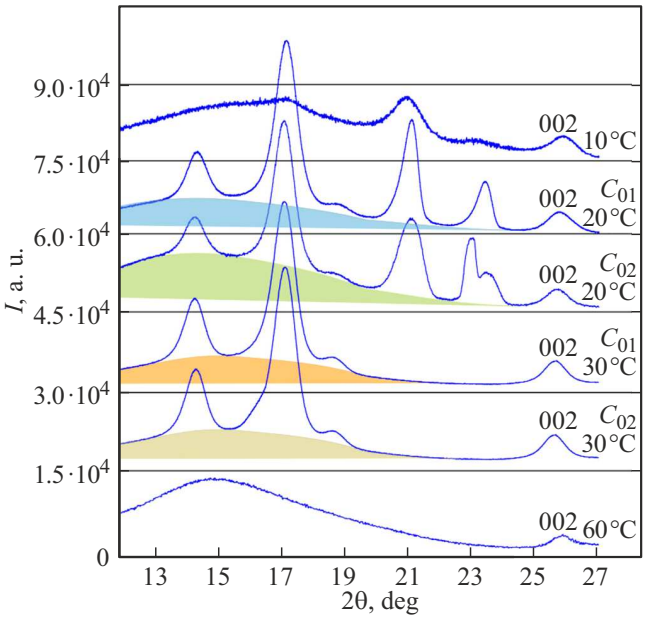


Рис. 5. Рентгенограммы пленок, полученных при температурах 10 °C, 20 °C, 30 °C и 60 °C и концентрациях $C_{01} = 0.0025$ и $C_{02} = 0.0050$ массовых долях.

Таблица 2. РСА анализ пленки, полученной при температуре 20 °C и концентрации $C_{02} = 0.0050$, и результат компьютерного моделирования

$2\theta_{\max}$, deg	$I_{\max}$, a.u.	d, Å	$d_{comp.sim}$, Å
14.2410	7725.3	6.21	–
16.4071	4414.8	5.39	–
16.7829	17408.9	5.28	–
17.1203	29639.4	5.18	5.18
20.5887	4255.8	4.31	4.39
20.918	6745.4	4.24	–
21.2138	11351.2	4.18	4.16
23.0071	14224.5	3.86	4.03
23.6339	5728	3.76	3.75
25.3157	1110	3.52	3.56
25.7378	3566	3.47	–
26.1227	1029.4	3.39	3.35

границы. В этом потоке создается пространственно-неоднородное распределение концентрации $C(r)$. Концентрация будет функцией конкретной точки со средним значением C_0. Разобьем область вдоль границы на ячейки объемом $V_a = N_a\xi^{-3}$, где N_a — число наночастиц в ячейке, ξ — размер ячейки. В каждой ячейке будет своя концентрация C_a, где a — индекс ячейки (рис. 7). По границам ячейки из-за массопереноса будет меняться концентрация. В такой постановке задачи флуктуации концентрации при переходе от ячейки к ячейке можно считать пуассоновскими.

Можно предположить, что поток наночастиц справедливо заменить на перестановки ячеек, так как ячейки отличаются друг от друга только числом частиц в них. Перестановки ячеек приведут к разбиению всей области на блоки объемом V_b и концентрацией C_b:

$$C_b = \frac{1}{V_b}\int C(r)dV = \frac{1}{n}\sum_{a=i}^{nb} C_a \approx C_0, \qquad (2)$$

где $n = \frac{V_b}{V_a}$, $i = (b-1)n + 1$, $V_b > V_a$.

Набор значений $\{C_b\}$ составит некоторую конформацию, для которой можно определить статистический вес $W(C)$ и энергию $E(C)$. Запишем статистическую сумму Z системы для некоторой конформации со значением концентрации C_0:

$$Z(C_0) = \Pi_{a=i}^{m}\int\left\{W(C)e^{-\frac{E(C)}{kT}}\delta\left[\frac{1}{m}\Sigma_{a=i}^{m}(C_a - C_0)\right]Q(C_0)\right\}dC_0,$$

$$Q(C_0) = \Pi_{b-1}^{p-1}\delta(C_b - C_{b+1}), \qquad (3)$$

где функция $Q(C_0)$ соответствует отбору блочной конфигурации, $p = \frac{V_0}{V_b}$ — число укрупненных блоков.

Концентрацию C_b можно считать непрерывной функцией координат: $C_b \approx C(r)$.

Перейдем от дискретного разбиения к непрерывному, тогда $C = f(r)$. Запишем выражение для свободной энергии системы. В такой постановке выражение примет простой вид

$$F(C) = \int[f(z) + K(\nabla C)^2 - h(C - C_0)^2]dV, \qquad (4)$$

где K — параметр порядка, h — вклад диссипации энергии при движении наночастиц.

В рамках этой модели флуктуации концентрации от ячейки к ячейке будут проявляться в изменении концентрации на границе ячеек. Исходя из теории самосогласованного поля [27], можно определить, как проявление самоорганизации, равновесное значение концентрации C из условия минимума термодинамического потенциала. Тогда, согласно вариационному уравнению Эйлера, получим

$$\frac{\partial F(C)}{\partial C(r)} = -K\nabla^2\delta C + \frac{d^2 f}{dC^2}\delta C - h\delta C = 0. \qquad (5)$$

При малом вкладе h можно считать, что $C = C_0 + \delta C$. Решение уравнения (5) описывает распределение δC, вызванное точечным источником внешнего поля $h(r)$, и будет определяться функцией Грина $G(r)$:

$$C(r) = (4\pi K r_c)^{-1}e^{-\frac{r}{r_c}}, \qquad (6)$$

где r_c — радиус корреляции.

Устойчивое состояние будет наблюдаться при

$$r_c = 2\pi\left[\frac{1}{2K}\left(h - \frac{d^2 f}{dC^2}\right)\right]^{-\frac{1}{2}}. \qquad (7)$$

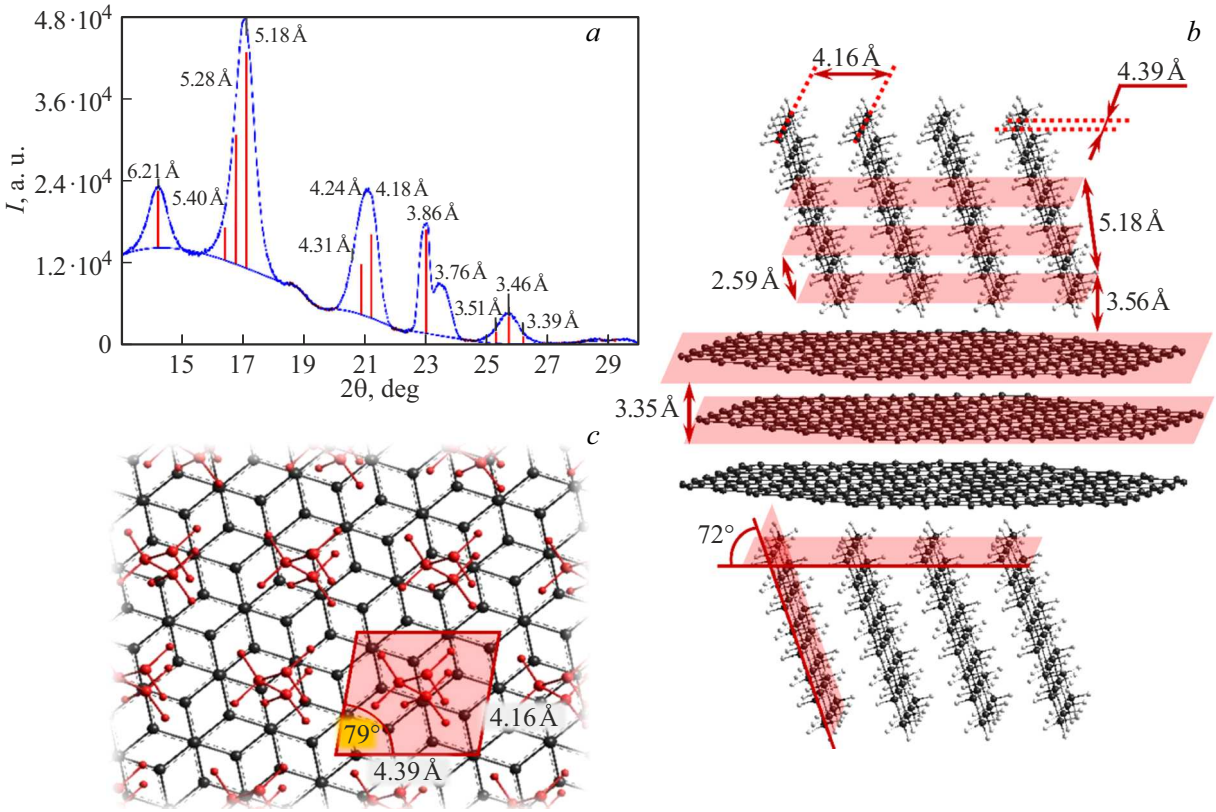


Рис. 6. Структурный анализ: *a* — РСА анализ пленки, полученной при температуре 20 °C и концентрации $C_{02} = 0.0050$; *b* — компьютерное моделирование образования кластера из 32 молекул октана на поверхности трехслойного графена; *c* — вид сверху.

Таблица 3. Удельные энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул октана с графеном

Удельная энергия E, kJ/mol	н-октан C_8H_{18}
Для одиночной молекулы горизонтальная ориентация	−6.446
Для 32 молекулы горизонтальная ориентация	−9.878
Для одиночной молекулы вертикальная ориентация	−4.251
Для домена из 32 молекул вертикальная ориентация	−10.746

Характерный размер флуктуаций $\langle \delta C(r) \cdot C(0) \rangle$ совпадает с $G(r) = \frac{1}{T}\langle \delta C(r) \cdot \delta C(0) \rangle$. Следовательно, $\delta C(r)$ в рамках ячеистой модели может считаться параметром порядка.

В результате наночастицы сбиваются в кластеры вдоль границы раздела наножидкость–углеводород (рис. 7). Такое периодическое распределение наночастиц и есть явление самоорганизации.

Оценим длину корреляции r_c, воспользовавшись табличными данными и данными экспериментов. Параметр порядка K должен быть связан с взаимодействием графенового листа и октана. Воспользуемся для оценки K выражением, предложенным в работе [28]:

$$K = nk_BTa^2, \qquad (8)$$

где a — радиус взаимодействия графенового листа и молекулы октана, n — концентрация молекул $(\mathrm{m}^{-3})k_B$ — постоянная Больцмана, T — температура системы.

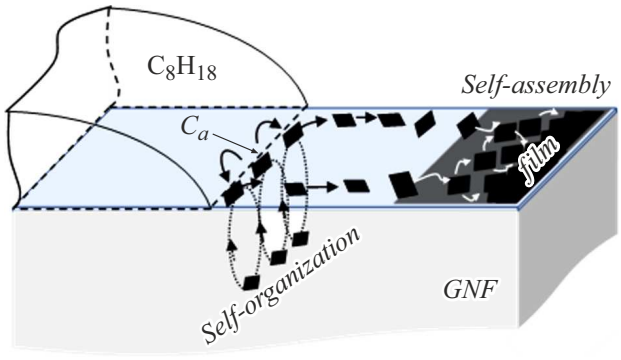


Рис. 7. Модель, демонстрирующая потоки самоорганизованных частиц с последующей их самосборкой.

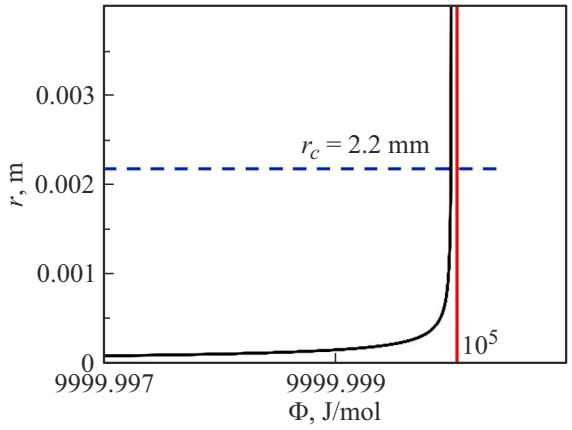


Рис. 8. Анализ зависимости корреляционного радиуса от плотности энергии системы и глубина потенциальной ямы взаимодействия молекулы октана с плоскостью графена (линией обозначена асимптота при $\Phi = U = 104\,\mathrm{J/mol}$).

Преобразуем выражение (8):

$$K = a^2 RT\frac{\rho}{M}, \tag{9}$$

где R — универсальная газовая постоянная, ρ — плотность октана, M — молярная масса октана. Тогда, преобразуя выражения (7) и (9) совместно, получим

$$r_c = 2\pi a\sqrt{\frac{2RT}{U-\Phi}}, \tag{10}$$

где $U = h\frac{M}{\rho}\,(\mathrm{J/mol})$ — глубина потенциальной ямы взаимодействия молекулы октана с плоскостью графена, $\Phi = \frac{d^2 f}{dC^2}\frac{M}{\rho}\,(\mathrm{J/mol})$ — плотность энергии системы при некотором термодинамическом состоянии.

Пусть $a \sim 10^{-9}(\mathrm{m})$ — радиус действия ван-дерваальсового взаимодействия, $T = 300\,\mathrm{K}$, $U \approx 10^4\,\mathrm{J/mol}$, тогда $r_c \approx 1\cdot 10^{-6}\sqrt{\frac{1}{10^4-\Phi}}(\mathrm{m})$. Это означает, что при $\Phi \neq U$ радиус корреляции $r_c \approx 1\,\mu\mathrm{m}$, а при $\Phi \to U$ $r_c \approx 1\,\mathrm{mm}$ (рис. 8), что близко к результату, полученному в эксперименте (рис. 3). При $\Phi = U$ $r_c \to \infty$, однако, это состояние неустойчиво, и, как можно видеть на рис. 4,*f, e*, наблюдается увеличение значения r_c.

Для понимания механизмов роста пленок в результате самосборки образовавшихся нанокластеров необходимо рассмотреть особенности фазовых переходов первого рода в нанообъектах.

Особенностью фазового перехода первого рода в наносистемах является существование твердой и жидкой фаз в интервале температур [29]. В нашем случае — существование молекул октана, адсорбированных на поверхности графеновых листов. Рассматривая молекулярный кластер как систему связанных атомов, необходимо разделять конфигурационное и тепловое возбуждения. Тепловое равновесие устанавливается быстрее времени перехода между локальными минимумами потенциальной энергии на поверхности кластера. При нулевой энергии теплового возбуждения остается только конфигурационное возбуждение. Потенциал взаимодействия между соседними атомами различных молекул углеводородов в нанокристаллите меньше электронной энергии. Согласно приближению Борна–Оппенгеймера, всю систему можно разделить на атомную и электронную подсистемы. В атомной подсистеме тепловая релаксация происходит раньше. Следовательно, атомы (соседних молекул) стремятся образовывать регулярную структуру. Это можно видеть как по РСА анализу, так и по результатам моделирования (рис. 5, 6). Форма поверхности кристаллита будет результатом парного взаимодействия между атомами. Парное взаимодействие превышает коллективное. Коллективное взаимодействие связанно с тепловой релаксацией. При наличии тепловыделения тепловая релаксация сравнивается с конфигурационной, и сформировавшаяся сплошная среда из молекул октана может быть либо кристаллической, либо аморфной. При дальнейшем увеличении тепловыделения тепловая релаксация будет отставать от конфигурационной. Это приведет к росту кристаллической фазы по отношению к аморфной. Это хорошо видно на дифрактограммах, полученных при различных температурах и концентрациях (рис. 5). Так, при температуре 10 °C наблюдается, по большей части, аморфная фаза. При температурах 20 °C и 30 °C наблюдается кристаллическая фаза, однако наблюдается ярко выраженное аморфное гало (рис. 5, залитая область). При дальнейшем росте температуры скорость фронта кристаллизации становится больше времени фазового перехода, поэтому при температуре 60 °C наблюдается только аморфная фаза (рис. 5, нижняя линия). Итак, наблюдается соподчиненность самоорганизации молекул переходящих, при возникновении локального теплового равновесия, в самосборку с последующим формированием кристаллической фазы. Самосборка молекул в кристаллиты или формирование аморфных состояний есть результат выхода системы из неравновесного состояния, где термодинамическая система находилась в условиях самосборки.

Рассмотрим иерархическую соподчиненность самоорганизации и самосборки на следующем этапе формирования пленки. Итак, укрупняясь за счет коалесценции малых кластеров в большие, кластеры образуют самоорганизующиеся потоки. Часть малых кластеров, не участвующих в коалесценции, выбрасывается из потока, что изображено на модели рис. 7 и наблюдается в виде формирования пленки на рис. 3, *b*. В процессе формирования структуры ребра и вершины будут иметь разные значения энергии. Структура при этом не самоусредняется, т. е. не будет наблюдаться сферических зародышей. При наличии тепловыделения тепловая релаксация сравнивается с конфигурационной. При дальнейшем увеличении тепловыделения тепловая релаксация будет отставать от конфигурационной. Это приведет систему из фрактального состояния в упорядоченное, что можно наблюдать на рис. 3, *b* — часть пленки имеет упорядоченную структуру, часть — фрактальную.

Такое поведение есть самосборка кластеров. На этом этапе также наблюдается иерархическая соподчиненность самоорганизации и самосборки. Выход системы из неравновесного состояния на этапе самоорганизации (коалесценция самоорганизованных потоков частиц графена на границе наножидкость–октан) запускает сценарий для самосборки.

Заключение

Благодаря самоорганизации наночастиц графена в углеводороде образуется наноструктурированная кристаллическая пленка, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Конечная молекулярная структура пленок определяется начальными условиями системы — концентрацией частиц графена в ГНЖ и температурой.

Иерархия самоорганизации и самосборки в данных тепловых процессах играет первостепенную роль. Выход термодинамической системы из неравновесного состояния в явлениях самоорганизации определяет сценарий для самосборки, устанавливая конечную структуру наноструктурированного материала, в данном случае графеновой пленки.

Еще одним немаловажным результатом, полученным в работе, является возможность управления ростом пленки. Эффект перегрева границы раздела дает возможность управлять как скоростью, так и направлением роста графеновых пленок, например, за счет локального разогрева. Поэтому результаты работы открывают возможность создания новой технологии нанесения графеновых пленок с управляемой геометрией и структурой на молекулярном уровне.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] I. Prigogine. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (Interscience Publishers, NY., 1961)

[2] M. Eigen. Naturwissenschaften, **58**, 465 (1971). DOI: 10.1007/BF00623322

[3] I. Prigogine, G. Nicolis. *Bifurcation Analysis* (Springer, Dordrecht, 1985), DOI: 10.1007/978-94-009-6239-2_1

[4] E.S. Kurkina, S.P. Kurdyumov. ДАН, **395** (6), 743 (2004).

[5] Q. Li, Y.T. Zhu, I.A. Kinloch, A.H. Windle. J. Phys. Chem. B, **110** (28), 13926 (2006).

[6] L.A. Bityutskaya, D.A. Zhukalin, A.V. Tuchin, A.A. Frolov, V.A. Buslov. Condens. Matter. Interphases, **16** (4), 425 (2014).

[7] P.V. Lebedev-Stepanov, R.M. Kadushnikov, S.P. Molchanov, A.A. Ivanov, V.P. Mitrokhin, K.O. Vlasov, M.V. Alfimov. Nanotechnologies in Russia, **8**, 137 (2013).

[8] K. Ariga. Langmuir, **36** (26), 7158 (2020).

[9] R.K. Ulaganathan, Y.H. Chang, D.Y. Wang, S.S. Li. Bull. Chem. Society Jpn., **91** (5), 761 (2018).

[10] M. Mousavi, A. Habibi-Yangjeh, S.R. Pouran. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **29**, 1719 (2018).

[11] T. Mori, H. Tanaka, A. Dalui, N. Mitoma, K. Suzuki, M. Matsumoto, K. Ariga. Angewandte Chemie Intern. Edition, **57** (31), 9679 (2018).

[12] L.K. Shrestha, Q. Ji, T. Mori, K.I. Miyazawa, Y. Yamauchi, J.P. Hill, K. Ariga. Chemistry–An Asian J., **8** (8), 1662 (2013).

[13] K. Miyazawa. Sci. Technol. Adv. Mater, **16** A, 013502 (2015).

[14] P. Bairi, G.S. Kumar, S. Acharya, S. Maji, K. Ariga, L.K. Shrestha. J. Nanosci. Nanotechnol., **20** (5), 2971 (2020).

[15] V. Krishnan, Y. Kasuya, Q. Ji, M. Sathish, L.K. Shrestha, S. Ishihara, K. Minami, H. Morita, T. Yamazaki, N. Hanagata, K. Miyazawa, S. Acharya, W. Nakanishi, J.P. Hill, K. Ariga. ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 15667 (2015).

[16] B. Chu, F. Zheng, C. Fang, R. Wang, W. Cheng, J. Tao, T. Deng. Intern. J. Heat and Mass Transfer, **197**, 123384 (2022).

[17] G. Choi, M. Yun, W.T. Hsu, D.I. Shim, D. Lee, B.S. Kim, H.H. Cho. Intern. J. Heat Mass Transfer, **197**, 123329 (2022).

[18] Ю.В. Пахаруков, Ф.К. Шабиев, В.В. Мавринский, Р.Ф. Сафаргалиев, В.В. Воронин. Письма в ЖЭТФ, **109** (9), 634 (2019). DOI: 10.1134/S0370274X19090133 [Y.V. Pakharukov, F.K. Shabiev, V.V. Mavrinskii, R.F. Safargaliev, V.V. Voronin. JETP Lett., **109** (9), 615 (2019). DOI: 10.1134/S002136401909011X]

[19] Y.V. Pakharukov, F.K. Shabiev, R.F. Safargaliev, A.V. Shabieva. J. Appl. Mechan. Tech. Phys., **63** (6), 1005 (2022).

[20] Y.V. Paharukov, F.K. Shabiev, R.F. Safargaliev, B.S. Ezdin, A.E. Zarvin, V.V. Kalyada. J. Phys.: Conf. Ser., **1677** (1), 012145 (2020).

[21] S.A. Votyakov, N.A. Samorodov, Y.V. Pakharukov, F.K. Shabiev, R.F. Safargaliev. J. Phys.: Conf. Ser., **1410** (1), 012227 (2019).

[22] Y.V. Pakharukov, F.K. Shabiev, R.F. Safargaliev, S.S. Volkova. Colloid and Interface Sci. Commun., **42**, 100431 (2021).

[23] Н.П. Дымченко, Л.М. Шишлянникова, Н.Н. Ярославцева. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, **XV**, 37 (1974).

[24] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal. J. Phys.: Condens. Matter., **14**, 2745 (2002).

[25] E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, R.M. Martin, P. Ordejón, J.M. Pruneda, D. S'anchez-Portal, J.M. Soler. J. Phys.: Condens. Matter., **20**, 064208 (2008).

[26] А.И. Китайгородский. *Молекулярные кристаллы* (Наука, М., 1971) [A.I. Kitaigorodsky. *Molecular Crystals and Molecules* (Academic Press, NY., 2012)]

[27] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. УФН, **128**, 193 (1979).

[28] П.К. Хабибуллаев, М.Ш. Бутабаев, Ю.В. Пахаруков, А.А. Саидов. Докл. РАН, **6** (324), 1183 (1992).

[29] И.П. Суздалев. *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (КомКнига, М., 2006)