

## 3D-фрактализация на естественных коллоидных микровключениях

© А.П. Кузьменко, Ньен Аунг Чан, В.В. Родионов

Юго-Западный государственный университет,  
305040 Курск, Россия  
e-mail: ark3527@mail.ru

(Поступило в Редакцию 15 апреля 2014 г.)

Представлены результаты микро- и наноразмерных исследований фрактальных структур, возникающих в осадках минеральных вод, получаемых методом из капли. Качественный анализ происходящих физических явлений, позволил установить условия их 3D-фрактализации, учитывающие размеры коллоидных наночастиц, их местоположение от центра и высоты капли:  $r_{\min} = R_{\max} = h_{\max}$  и  $r_{\max} = R_{\min} = h_{\min}$ . Показано, что основной вклад в 3D-фрактализацию при нормальных условиях вносят силы поверхностного натяжения и кулоновского взаимодействия.

### Введение

Переход к электронной элементной базе с наноразмерными базовыми транзисторными элементами (с размерами  $\sim 10$  nm) [1,2] свидетельствует о том, что традиционные технологические приемы столкнулись с проблемой, обусловленной фундаментальными физическими пределами, которые существенно затрудняют развитие в области нанoeлектроники. Это во многом определяется тем, что переход в нанодиапазон сопровождается проявлением новых размерных физико-химических эффектов и явлений [3], в частности самоорганизации и самосборки, с практическим использованием которых связаны большие надежды разработчиков как электронной техники, так и новых наноструктурированных материалов.

В этой связи естественные каплевидные объекты, содержащие коллоидные микровключения с радиусом частиц ( $R$ ), полная энергия ( $E$ ) которых определяется как  $E = \alpha R^3 + \beta R^2 + \gamma R$ , где учтены вклад энергии объемной —  $\alpha$ , поверхностной —  $\beta$  и поверхностного натяжения —  $\gamma$ , представляют собой удачный модельный материал для изучения закономерностей процессов пространственной самоорганизации и самосборки. В [4] с помощью двумерного клеточно-автомата изучена компьютерная планарная модель процессов самосборки и самоорганизации кластерных нанодендритных образований как элементов „нековалентного“ синтеза, возникающих вследствие адгезии между составляющими молекулами и ансамблями, с учетом распределения плотности диффундирующих частиц. Однако решались лишь планарные задачи. Формирование 1D-мерных столбчатых полупроводниковых полимерных наноструктур, возникающих при спиновом литье, с учетом влияния подложки, растворителя, концентрации и прикладываемого внешнего электрического поля исследовано в [5]. Синтез и исследования самосборных 3D-мерных капельных коллоидных микроструктур, формируемых на супергидрофобной поверхности, имеющей зародышевые структурные элементы коллоидных размеров, в зависимости от условий испарения, размеров и количеств частиц описаны в [6]. Авторами [7] приме-

нительно к бинарным системам из металлов предложена аналитическая модель самоорганизации кластеров путем объемной кристаллизации в переохлажденном состоянии, в которой учтены их кинетические изменения, нелинейность и неравновесность процессов их генерации. Таким образованиям ставится в соответствие наборы собственных частот. Параметрическое или резонансное возбуждение этих частот позволяет, по мнению авторов [7], управлять процессом кристаллизации кластерных бинарных систем. Результаты исследований на фрактальных структурах (ФС) из гетерогенных и гетерофазных систем природного происхождения, получаемых „методом капли“, когда гидродинамические потоки и роль гравитационных воздействий малы, т.е. при условии  $L < (\sigma/\rho g)^{1/2} \sim 3$  mm для воды, а в процессы самоорганизации и самосборки вносят основной вклад капиллярные силы (зависящие от поверхностных сил —  $\sigma$ ), адсорбция и межфазные силы (зависящие от плотности реагирующих систем —  $\rho$ ) представлены в [8,9].

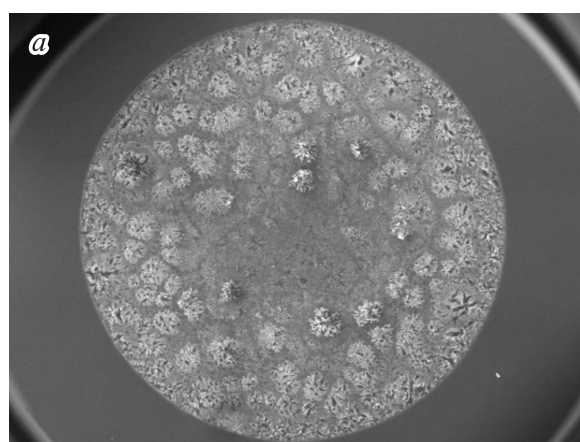
Вновь полученные данные по 3D-фрактализации в распределении химических элементов и соединений, возникающих при испарении капель минеральных вод (МВ), представляющих идеальные естественные коллоидные растворы, на наш взгляд, дополняют уже имеющиеся знания о процессах и явлениях самосборки и самоорганизации в таких системах и являются практически значимыми для разработок в области наноматериаловедения и электроники.

### Методики подготовки образцов, методы и результаты исследований

Объектом исследования стали осадки из МВ знаменитых источников Северного Кавказа, а также минеральных источников Курской области (табл. 1). Эти МВ характеризует большое разнообразие катионных и анионных коллоидных образований, из которых при нормальных условиях (н.у.) после осаждения методом из капли формируются дендритные ФС. Особенности ФС изучены на атомно-силовом микроскопе

**Таблица 1.** Элементный анализ ФС в осадках разных МВ с оценкой уровня вхождения каждого элемента

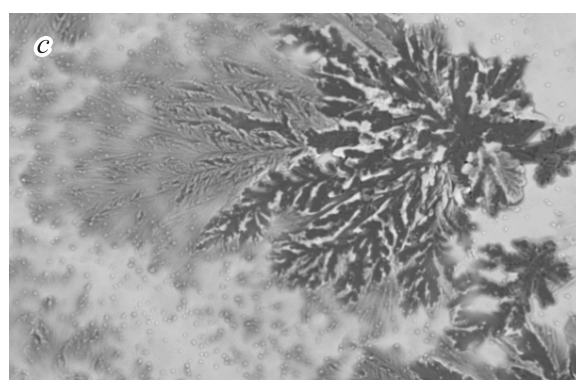
Название		C	O	Na	S	Cl	ca	Mg
Эссендуки 4	На фрактале	9.65	48.5	20.4	–	–	–	–
	Атомный вес, %	19.5	47.1	27.2	–	5.6	–	0.6
Эссендуки 17	На фрактале	17.3	59.3	74.8	–	–	–	–
	Атомный вес, %	20.6	41.4	26.5	–	11.6	–	–
Боржоми	На фрактале	10.2	41.4	27.2	–	–	–	–
	Атомный вес, %	22.4	48.4	23.1	–	5.4	0.7	–
Источник 1 (Курск)	На фрактале	–	11.5	6.2	69.4	–	32.6	–
	Атомный вес, %	–	43.3	7.5	3	–	8.8	3.4
Источник 2 (Курск)	На фрактале	–	27.5	10.6	62.9	–	42.4	–
	Атомный вес, %	–	48	7	4	–	8.8	3.3



SEI 20 kV WD 10 mm SS 50  $\times 30$  500  $\mu\text{m}$   
SWSU 0000 24 Feb 2014



250  $\mu\text{m}$

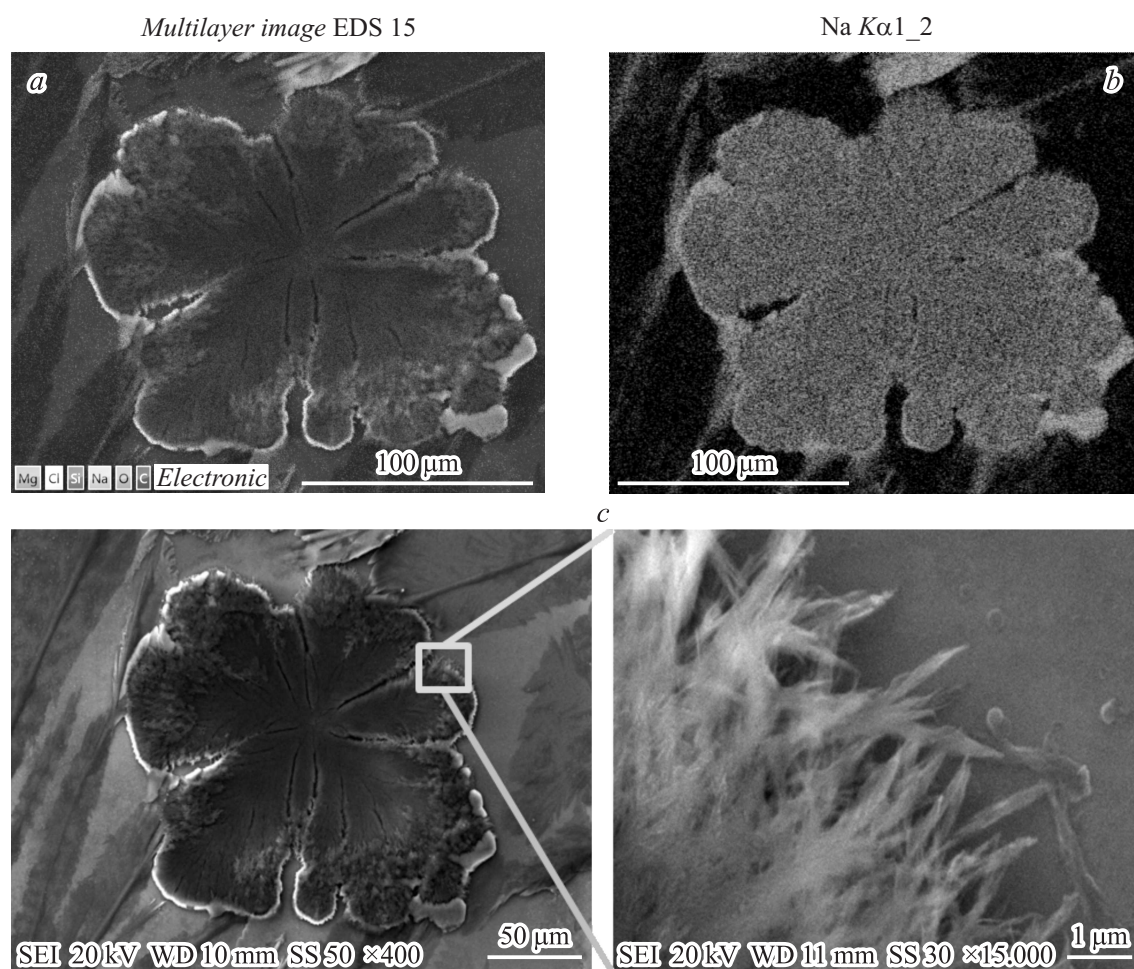


250  $\mu\text{m}$

**Рис. 1.** СЭМ-изображения осадков МВ на кремниевой подложке: *a* — кольцообразование из ФС Боржоми, *b* и *c* — фрагменты ФС Эссендуки 4 и 17 соответственно.

(АСМ) (SmartSPM АИСТ НТ, Россия), сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) — (JSM 6610-LV, JEOL, Япония), цифровом голографическом микроскопе (Lupseetec, Швейцария). Элементный состав ФС и их распределение по толщине проанализированы методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) — (EDX Oxford

Instruments, Англия). Химическая структура определена методом ИК-фурье-спектроскопии (Nicoletis50, Thermo Fisher Scientific, США). Этим аналитическим оборудованием располагает Региональный центр нанотехнологий при Юго-Западном государственном университете.



**Рис. 2.** Элементное распределение ФС в осадке МВ Эссенуки 4: *a* — общий вид представленных элементов (Mg, Cl, Si, Na, O, C), *b* — для Na, *c* — СЭМ-изображение ФС и ее увеличенный в  $15 \times 10^3$  раз краевой фрагмент.

**Таблица 2.** Химический состав ФС по данным ЭДА от величины ускоряющего напряжения

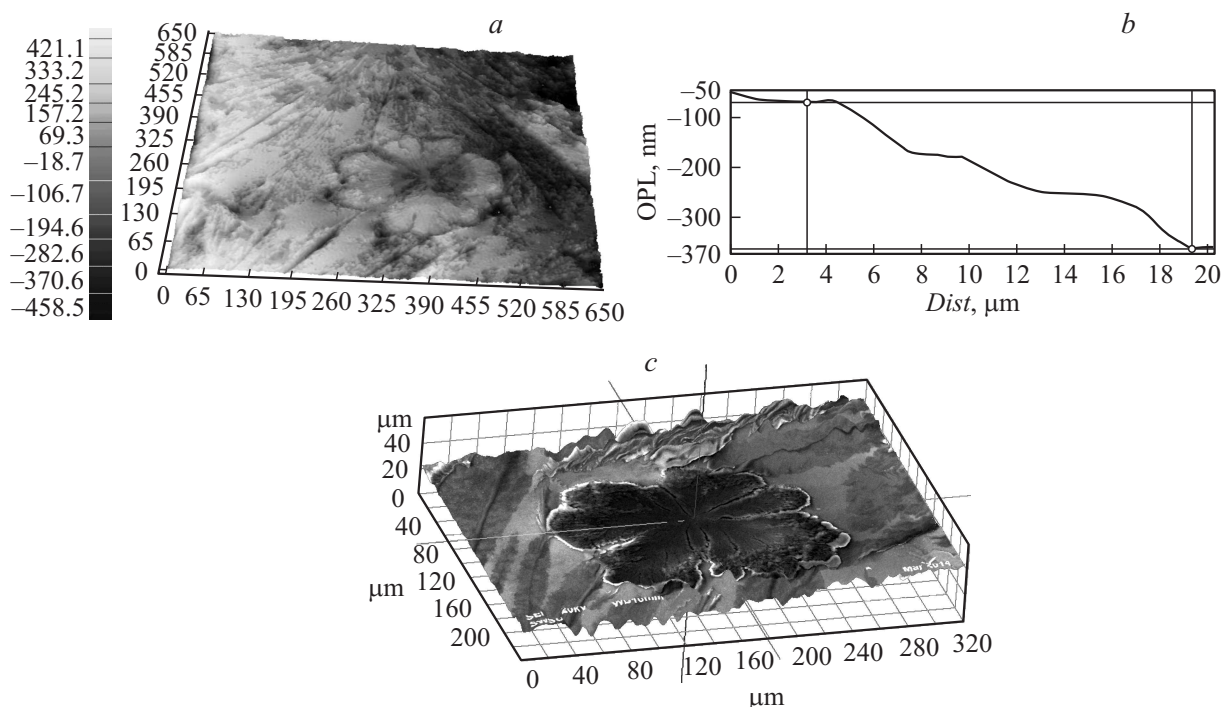
Напряжение, kV	Химический атомный вес, % / расчетные радиус области обнаружения, $\mu\text{m}$				
	O	Na	Mg	Cl	
2	46.3/0.02	26/59.7	25.9/0.06	1.9/0.04	-/0.02
3	26/0.04	36/117.5	37/0.12	1.5/0.07	-/0.04
5	21.7/0.1	34.6/275.9	29.3/0.28	0.8/0.16	13.6/0.09
10	20.5/0.33	41.4/878	28.1/0.9	0.6/0.52	6.4/0.29
20	21.8/1.04	45.8/2794	26.2/2.87	0.6/1.66	5.6/0.9

Примечание. В знаменателе приведены расчетные радиусы области проникновения электронов,  $\mu\text{m}$

Использовано формирование самоорганизованных структурных образований методом из капли, которое обладает неоспоримыми преимуществами: простотой и диапазоном применимости. Для формирования ФС использовались подложки из стекла, монокристаллического кремния и алюминия. Установлено, что наиболее контрастные СЭМ-изображения формируются на подложке из кремния. Типичные СЭМ-изображения таких структур из МВ Боржоми, Эссенуки 4 и 17 приведены на рис. 1. Аналогичного типа образования формирова-

лись и в осадках некоторых МВ из источников Курской области.

Результаты ЭДА распределения химических элементов, образующих ФС, иллюстрирует рис. 2, *a*, *b*, на котором в качестве примера представлен отдельный фрагмент осадка Эссенуки 4 (рис. 1, *b*). Сопоставление СЭМ-изображений многослойного ЭДА (рис. 2, *a*) с изображениями их распределений для Na и Cl указывает на совпадение как по общей конфигурации, так и по деталям для отдельных химических элементов: Na, O и



**Рис. 3.** Изображение одного из фракталов из осадка Эссентуки 4: *a* — 3D-изображение, *b* — его профиль, *c* — 3D-СЭМ-изображение.

С. Распределение этих элементов в центральной части ФС характеризуется равномерностью. В то же время имеет место элементное распределение для Na, которое повторяет только внешний контур ФС. Такая особенность присуща всем другим исследованным минеральным осадкам, в которых хорошо представлены хлориды и карбонаты. На рис. 2, *c* представлены СЭМ-изображения как всего исследуемого ФС (с поперечным размером  $211 \mu\text{m}$ ), так и детальное изображение его краевого фрагмента с размером части ФС —  $8.6 \mu\text{m}$  (на вставке). Следует отметить, что по данным элементного анализа именно в этой части ФС отсутствует хлор. Изображение на рис. 2, *c* по морфологической структуре содержит висцерные кристаллы [10].

С помощью ЭДА при разных ускоряющих напряжениях (2, 4, 5, 10 и  $20 \text{ kV}$ ), когда изменяется глубина проникновения электронного пучка, во всех исследуемых ФС определено содержание наиболее представленных химических элементов на разных уровнях от поверхности (табл. 2). Наблюдаемые по данным ЭДА в содержании отдельных химических элементов изменения с глубиной могут указывать на 3D-мерность их распределения в ФС осадка. К примеру, содержание С и Mg фактически остается неизменным начиная с  $5 \text{ kV}$ , тогда как Cl при этом напряжении только обнаруживается, что явно подтверждает его расположение в нижней части ФС.

Анализ изображений ФС-образований, полученных на цифровом голографическом микроскопе, также указывает на их 3D-мерность. На рис. 3, *a* представлен негатив 3D-изображения такой структуры и ее профиль вдоль

одной из ветвей ФС: от центра к краю с перепадом по высоте в диапазоне от  $-50$  до  $-370 \text{ nm}$ . Изменения толщины ФС носят четкий ступенчатый характер, как это видно из рис. 3, *b*. Определенные по этому рисунку высоты на разных уровнях ФС относительно подложки представлены в табл. 3. С верхнего уровня ( $-370 \text{ nm}$ ) толщина ФС последовательно убывает, принимая ряд значений: 303, 285, 165 и  $137 \text{ nm}$ . Данный ряд значений через усредненные коэффициенты аппроксимируется зависимостью:  $h = -0.12r^2 + 1.09r - 0.1$ , где  $r$  — расстояние от центра ФС. 3D-мерность ФС подтверждается и данными СЭМ-изображения (рис. 3, *c*), из которого следует, что наибольший перепад высот осадка составляет порядка  $40 \mu\text{m}$ .

Как следует из рис. 3, *b* этому распределению соединений Cl и Na (в частности, гидрокарбонату натрия) соответствует нижняя ступенька ( $-70 \text{ nm}$  на негативе). Это достаточно хорошо согласуется с данными СЭМ (вставка к рис. 2, *c*), в соответствии с которыми соединения типа  $\text{NaHCO}_3$  обнаруживаются именно

**Таблица 3.** Изменения высоты ФС над уровнем кремниевой подложки (рис. 3, *b*)

Марка МВ	Высота и номер уровня фрактала над подложкой Si ( $h$ ), $\mu\text{m}$			
	0–1	0–2	0–3	0–4
Эссентуки 4	0.135	0.44	0.725	0.89
Эссентуки 17	1.3	2.2	2.8	3.2
Боржоми	1.2	2.2	2.8	3

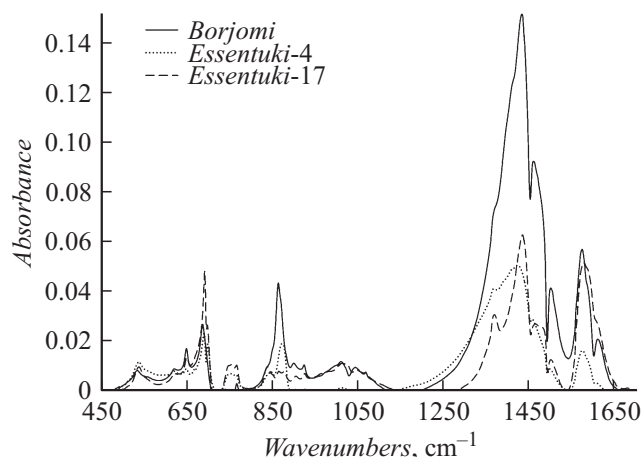


Рис. 4. ИК-спектры ФС в осадках МВ.

Таблица 4. ИК-спектры осадков МВ

Химическое соединение	Линии поглощения, $\text{cm}^{-1}$		
	Боржоми	Эссентуки 4	Эссентуки 17
$\text{H}_2\text{O}_4\text{S}$	1610		
$\text{H}_3\text{BO}_3^{3-}, \text{Cl}^-$	1574	1575	1578
	1500	1498	1501
	1460	1457	1466
	1434		1435
		1424	
$\text{NO}_3^-$		1367	1370
$\text{BO}_3^{3-}, \text{SiO}_4^{4-}$	1068		
	1044		1047
	1010		1014
	924		925
	899		905
$\text{SO}_4^{2-}$		872	877
$\text{CO}_3^{2-}$	863		865
$\text{Cl}^-$		847	
$\text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$			838
$\text{BO}_3^{3-}, \text{SiO}_4^{4-}$		765	766
		754	754
		700	
		690	691
	648	648	649
$\text{SO}_4^{2-}$	620	620	620
		595	
$\text{SiO}_4^{4-}, \text{SO}_4^{2-}$	534	538	538

на краях ФС. Можно предположить, что следующие ступеньки соответствуют химическим соединениям с меньшей молекулярной массой, содержащим Mg, Na и так далее, которые входят в состав всех изученных осадков МВ.

Для всех МВ в фундаментальном диапазоне спектра ИК-поглощения наблюдалось поглощение на линиях  $3397$  и  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Для определения химических структур, образующих ФС, ввиду малости размеров и количества исследуемого материала, оказался применимым только метод ИК-фурье-спектроскопии. Полученные спектры ИК-фурье-анализа осадков МВ с ФС, начиная от края среднего диапазона  $450 \text{ cm}^{-1}$  и вплоть до  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , показаны на рис. 4, а возникающие линии поглощения и их идентификация приведены в табл. 4.

## Обсуждение результатов

Следует подчеркнуть, что ФС формировались из соединений и микроэлементов, входящих в состав МВ в катионной или анионной форме (в виде карбонатных, сульфатных и др. химических соединений — табл. 4).

Учтем, что ЭДА, проведенный при разных ускоряющих напряжениях (табл. 2), позволяет рассчитать радиусы областей проникновения электронов по эмпирической зависимости, вытекающей из уравнения Бете в приближении Канайя–Окаяма:  $H = 0.276AE_0^{1.67}/(Z^{0.88}\rho)$ . Здесь  $A$  и  $Z$  — атомный вес и номер химического элемента,  $E_0$  — энергия первичных электронов  $E_0 = eU$ ,  $\rho$  — плотность. Результаты расчетов представлены в табл. 2. Численный анализ траекторий столкновений электронов пучка с атомами исследуемых ФС методом Монте-Карло, проведенный с количеством электронов не менее 100, позволил определить для некоторых соединений пространственные размеры области этого взаимодействия. В частности, для гидрокарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ), как одного из основных осадочных компонентов для МВ Эссентуки 4, расчетные значения диаметра области взаимодействий и глубины проникновения составили при напряжениях 3, 5, 10 и 20 kV соответственно 316, 720, 2080 и 8800 nm — по диаметру и 240, 446, 1580 и 6700 nm — по глубине. Результат численного расчета диаметра области взаимодействия  $e$  при ускоряющем напряжении 20 kV, составивший  $8.8 \mu\text{m}$ , практически совпал с размером наблюдаемой области с нитевидными кристаллическими образованиями, характерными для  $\text{NaHCO}_3$  —  $8.6 \mu\text{m}$ , которая приведена на вставке к рис. 2, с. Такая структура характерна для гидрокарбоната натрия —  $\text{NaHCO}_3$  [10]. Этот же вывод, как уже отмечалось, следует из поперечного профиля ФС (рис. 3, b и табл. 3), при этом наблюдается хорошее совпадение по размерам соответствующих областей.

Анализ ИК-спектров показал, что спектральное разрешение  $1 \text{ cm}^{-1}$  вполне достаточно для изучения таких микрообъектов, так как наблюдаемые нами линии поглощения в капле МВ соответствуют колебаниям, согласно принятым в [11] обозначениям (вдоль или перпендикулярно оси  $c$  — радиальных колебаний II или асимметричных I типа соответственно). В [11] по данным ИК-спектроскопии обнаружены различия в частотах этих колебаний ( $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) соответственно на  $54$  и  $35 \text{ cm}^{-1}$  в слое воды толщиной около  $100 \mu\text{m}$ .

Отмечено также разнонаправленное смещение с ростом толщины исследуемых образцов в более низкочастотную область для  $\nu_1$ , а для  $\nu_2$  — наоборот, в высокочастотную. В нашем случае при типичной толщине слоя МВ в капле порядка  $250 \mu\text{m}$  по данным ИК-спектроскопии возбуждаются колебания второго типа, для которых реализуются два сценария движений в виде либо молекулы воды с катионом Na, либо соединения с ним двух молекул воды. При этом также отмечается рост частотного сдвига между этими колебаниями ( $\nu_1$  и  $\nu_2$ ) в прямо противоположных направлениях, что подтверждает применимость ИК-спектроскопии для изучения коллоидных микровключений как в водных растворах, так и в их осадках.

По спектрам возникающих колебательных возбуждений на ФС в осадках из МВ (рис. 4) на основании базы данных [12] идентифицированы анионные (гидрокарбонат —  $\text{HCO}_3^-$ , сульфат —  $\text{SO}_4^{2-}$ , хлорид —  $\text{Cl}^-$ ) и катионные (кальция —  $\text{Ca}^{2+}$ , магния —  $\text{Mg}^{2+}$ , натрия и калия —  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) химические соединения (табл. 4). Молекулярные массы образованных из этих коллоидных микровключений, в частности,  $\text{NaHCO}_3$  и сульфатов натрия, калия, магния, составляют: 84, 120, 142 и  $174 \text{ g/mol}$ . Однако по данным ЭДА для ФС содержание катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  находится на грани обнаружения, поэтому их вкладом можно пренебречь. Из анализа ИК-спектров (рис. 4) полные интенсивности (сумма всех линий в ИК-фурье-спектре), отвечающие каждому коллоидному микровключению, для всех наиболее представленных химических соединений составили:  $I_{\text{СO}_3}^- = 38.5\%$ ,  $I_{\text{S}_2\text{O}_4}^- = 7\%$ ,  $I_{\text{S}_2\text{B}_3\text{O}_4}^- = 6.9\%$ . Отсюда следует, что основную роль на начальной стадии фракталообразования играют именно гидрокарбиды типа  $\text{NaHCO}_3$  и хлориды Ca, Mg, Na и K, обладающие наибольшей молекулярной массой. То есть распределение химических элементов и соединений по высоте ФС описывается эмпирической зависимостью типа  $H \sim \mu^{-1}$ .

Воспользуемся допущениями, предложенными Дж.К. Максвеллом для изучения процессов, возникающих в капле, в рамках диффузионной модели испарения растворителя (МВ) в атмосферу, согласно которым сила тяготения, понижение температуры и автоколебания могут не приниматься во внимание, т. е. эффект Марангони ( $Mg$ ) не учитывается. Действительно, применительно к нашему случаю для исследуемых МВ оценки  $Mg = L\Delta T(\alpha\eta)^{-1} d/dT$  дают очень малую величину  $Mg \ll 1$ , так как изменения поверхностного натяжения от температуры ( $\Delta T$ ) и диаметр капли ( $L$ ) крайне малы, а определяющими величину  $Mg$  параметрами становятся  $\eta$  — динамическая вязкость,  $\alpha$  — температуропроводность воды и  $\sigma$ . Это означает, что в процессе фрактализации отсутствуют конвекционные явления.

В качестве наиболее важных процессов, влияющих на формоизменения капли вследствие испарения коллоидного раствора, выступают гидродинамические потоки внутри капли и взаимодействия микровключений с подложкой. Все исследования проводились в режиме пиннинга вдоль контактной линии „жидкость–подложка“,

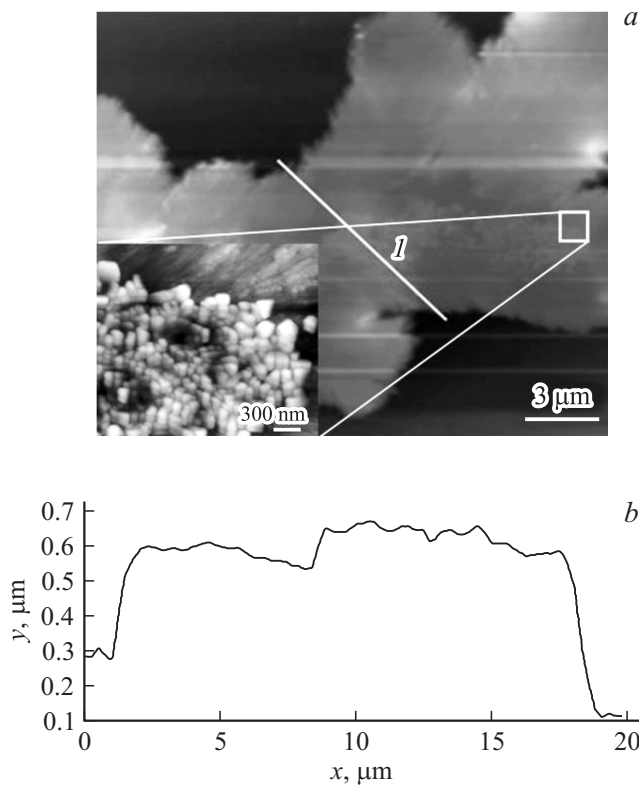
т. е. в условиях высокой смачиваемости капли с подложкой. Для анализа процессов межчастичных взаимодействий коллоидных микровключений в растворе и на подложке воспользуемся выводами [13]. Геометрия и состав материалов (МВ и коллоидных микровключений) обуславливают реализацию однозначного сценария фрактализации: „испарение воды → гидродинамический поток → радиальное распределение частиц“. Подтверждением справедливости данного сценария является строго кольцеобразная форма ФС во всех осадках МВ (рис. 1, а).

Радиальные движения микровключений описываются методом диссипативной динамики в виде уравнения Ланжевена, дополненного авторами [13]. Наличие анионных и катионных микровключений в составе МВ требует учета силы кулоновского взаимодействия:  $F_C = q_i q_j / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}^2)$ , которая будет существенно влиять на динамику движения коллоидных частиц и их фрактализацию. На наш взгляд, учет  $F_C$  также соответствует опытно обнаруженной квадратичной зависимости изменения высоты ФС для разных коллоидных микровключений. Итоговое уравнение движения частиц будет таким:

$$m \frac{dv}{dt} = m \left( \frac{\partial V}{\partial t} + v(\nabla V) \right) - \sum_{i \neq j}^N \nabla U(r_{ij}) + F_s(r_s) + F_L(r_L) - 6\pi\eta(v_i - V) + F_B + F_C.$$

В этом уравнении учтены силы взаимодействия с подложкой —  $F_s(r_s) = -nA_s \exp(-ar_s)$ ; межфазной границей „жидкость–воздух“ —  $F_L(r_L) = 2\pi R f n$  для  $|r_L| < \{h, L\}$  (взяты только частицы внутри капли с высотой  $h$  и диаметром  $L$ ). Здесь  $n$  — внутренняя единичная нормаль к межфазной границе „жидкость–воздух“,  $f$  — эффективная плотность поверхностной энергии (на единицу площади контакта частицы и растворителя) суммы сил взаимодействия между  $i$ -й и  $j$ -й частицами при условии действия части потенциала из известной теоретической модели Дерягина–Ландау–Фервея–Овербика в виде функции Дебая–Гаккеля в форме:  $U(r) = (A/r) \exp(-r/\lambda)$ , где  $\lambda$  — дебаевский радиус экранирования для частицы,  $A = (Ze \exp(-R/\lambda)^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0(1 + R/\lambda)^2))$  — постоянная, определяемая характеристиками частицы. Рассматриваются также стоковая сила вязкого трения —  $6\pi R\eta(v_i - V)$ , случайная сила броуновского движения гауссова вида —  $F_B$ , силы, обусловленные изменением объема капли —  $m[(\partial V/\partial t) + v(\nabla V)]$ .

Представленное уравнение динамики более полно учитывает роль кулоновских сил, которые ранее учитывались только в потенциале взаимодействия  $U(r)$  с учетом  $\lambda$ . В исследуемом МВ коллоидные микровключения, как это следует из анализа ИК-спектров, обладают электрическими зарядами, отличными как по знаку, так и по величине. К примеру, анионные заряды  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , с одной стороны, и катионные —  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , с другой стороны. Данный состав оказывает дополнительные воздействия на процессы радиальных движений



**Рис. 5.** *a* — АСМ-изображения фрагмента ФС и его части ( $2 \times 2 \mu\text{m}$ ), *b* — поперечный профиль ФС вдоль линии 1.

коллоидных микровключений, которые сопровождаются нейтрализацией зарядов и их агрегацией (коагуляцией). В самом общем случае потенциал взаимодействия коллоидных частиц с зарядами  $Z_i$  и  $Z_j$ , радиусами  $R_i$  и  $R_j$  при расстоянии между ними  $r$ , согласно [14]:

$$U_{ij}(r) = k_B T Z_i Z_j \lambda_B \exp k(R_i + R_j - r) \times [(1 + kR_i)(1 + kR_j)r]^{-1}.$$

В первом приближении получаем:  $U_{ij}(r) \sim k_B T \lambda_B \times \exp k(R_i + R_j - r)/r$ , где  $k = (8\pi\lambda_B C)^{1/2}$ , а  $\lambda_B$  — длина Бьеррума, которая для  $\text{H}_2\text{O}$  составляет при н. у.  $0.7 \text{ nm}$ . Экстраполяция зависимости  $U_{ij}(r)$  на начальном и конечных участках позволяет установить два характерных расстояния:  $r_{\min}$  и  $r_{\max}$  от центра капли, которые определяют диапазон для данной коллоидной системы из частиц с наибольшим и наименьшим радиусами  $r_{\min} = R_{\max}$ , а  $r_{\max} = R_{\min}$ , где должен реализоваться сценарий устойчивого фракталообразования.

В изотермических условиях для гетерофазных коллоидных систем наиболее существенно на скорость формирования ФС будут влиять величины  $R$  и  $E$ . В соответствии с формулой Стокса-Эйнштейна:  $D = k_B T / (6\pi R \eta)$ , величина коэффициента диффузии частиц в растворе обратно пропорциональна их размеру. То есть крупные частицы не способны перемещаться на большие расстояния и, очевидно, выпадают в осадок первыми

при прочих равных условиях. Отметим, что скорость агрегации частиц определяется формулой Фукса:  $\partial n / \partial t = -8\pi R D n^2 \exp(-E/k_B T)$ . Здесь  $n$  — концентрация не агрегированных частиц,  $D$  — коэффициент диффузии частицы в растворе,  $E$  — высота энергетического барьера агрегации,  $T$  — температура раствора. Фактически формула Фукса определяет скорость объединения частиц во ФС, которая понижается при росте  $E$  и толщины диффузионного слоя, а также при уменьшении радиуса капли. Агрегация указывает как на более высокую скорость этого процесса для более крупных частиц (радиусом  $R_i$  или  $R_j$ ), так и на наличие разных по высоте потенциальных барьеров ( $E$ ), что косвенно подтверждается ступенчатым характером ФС (рис. 3, *b* и табл. 3). В этой ситуации существенна роль высоты капли. Очевидно, что как только она достигает размеров крупных частиц их диффузионные перемещения либо затрудняются, либо прекращаются, что соответствует нижней границе диапазона фрактализации. Аналогично при дальнейшем испарении, когда высота капли достигает минимального размера частиц, их диффузионные перемещения также становятся невозможными.

Таким образом, действительно, можно говорить о 3D-фрактализации при условии выполнения следующего ряда равенств:  $r_{\min} = R_{\max} = h_{\max}$  и  $r_{\max} = R_{\min} = h_{\min}$ . В пользу этого вывода говорят АСМ-изображения, представленные на рис. 5, *a* и вставке к нему с показанными АСМ-изображениями полного фрагмента ФС в поле  $21 \times 21 \mu\text{m}$  и его части —  $2 \times 2 \mu\text{m}$ . Здесь же на рис. 5, *b* показан профиль АСМ-изображения, включающий поперечное сечение одной из ветвей ФС вдоль линии, обозначенной „1“. Точность измерения по сечению профиля вдоль  $Z$ -й координаты не хуже  $40 \text{ pm}$ . Профиль поперечного сечения ФС вдоль указанной линии имеет три отличные по высоте области. Две крайние из них практически совпадают, тогда как средняя часть этой фрактальной ветви приподнята почти на  $50 \text{ nm}$ . Отметим, что эта область сформирована из наночастиц с размерами  $100 \text{ nm}$ , как это видно из вставки к рис. 5, *a*. Обнаруженный здесь перепад высот на разных составных элементах ФС совпал с его измерениями, приведенными выше на рис. 3, *b* и табл. 3, согласно которым он определен с точностью порядка  $1 \text{ nm}$ , характерной для используемого голографического микроскопа.

## Заключение

Полученные результаты по наноразмерным исследованиям процессов самоорганизации и самосборки, наблюдаемые в осадках из минеральных вод коллоидных микровключений, установленные условия их 3D-фрактализации имеют практическое значение как для моделирования этих явлений, так и разработки на их основе новых наноструктурированных материалов и элементов, в том числе и в области электроники.

## Список литературы

- [1] *Lu W., Sastry A.M.* // IEEE T. Semiconduct. M. 2007. Vol. 20. N 4. P. 421–431.
- [2] *Сейсян Р.П.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 8. С. 1–14.
- [3] *Сергеев Г.Б.* // Рос. хим. журн. 2002. № 5. С. 22–29.
- [4] *Безносюк С.А., Лерх Я.В., Жуковская Т.М.* // Ползуновский вестник. 2005. № 4–1. С. 143–151.
- [5] *Nguyen T.-Q., Martel R., Bushey M.* et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. N 9. P. 1515–1532.
- [6] *Marin A.G., Gelderblom H., Susarrey-Arce A.* et al. // PANS Early Edition. 2012. Vol. 109. N 41. P. 1–4.
- [7] *Мурзаде Ф.Х.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 74–80.
- [8] *Кузьменко А.П., Чаков В.В., Чан Ньен Аунг* // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Математика. Физика. 2013. № 11(154). Вып. 31. С. 174–182.
- [9] *Kuzmenko A.P., Chakov V.V., Chan Nyein Aung, Dobromyslov M.B.* // J. Nano- and Electron. Phys. 2013. Vol. 5. N 4. P. 04019-1–04019-3.
- [10] *Mohammad A.A., Morsali A.* // Nanocrystal. Intech. 2011. P. 237–262.
- [11] *Fukuda J., Shinoda K.* // Phys. Chem. Miner. 2008. Vol. 35. P. 347–357.
- [12] База данных ИК-спектроскопии:  
[http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)
- [13] *Andreeva L.V., Koshkin A.V., Lebedev-Stepanov P.V., Petrov A.N., Alfimov M.V.* // Colloid. Surfaces A. 2007. Vol. 300. P. 300–306.
- [14] *Mirjam E.L., Christina G.C., Hynninen A.-P.* et al. // Nature. 2005. Vol. 437. P. 235–240.