

КАПЕЛЬНЫЙ РЕАКТОР В НАНОТЕХНОЛОГИЯХ

© 2018 Д. А. Жукалин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2018

Аннотация. Структурная эволюция высыхающих капель коллоидных растворов представляет собой комплекс сложных физико-химических и механических процессов, объединяемых понятием дегидратационная самоорганизация. Высыхающая капля рассматривается как нанореактор с постоянно меняющимися параметрами: концентрация, радиус кривизны, поверхностное натяжение, температура. Наряду с биологической и медицинской диагностикой, самосборкой наночастиц и другими применениями, «капельный нанореактор» представляет большой интерес при синтезе наноструктурированных композитных и гибридных материалов.

Ключевые слова: высыхающая капля, нанореактор, самоорганизация, наносистема, автоволновые процессы, диссипативная структура.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/478>

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимосвязи процесса формирования и свойств конечной структуры является одной из актуальных задач физики конденсированного состояния. Процесс самоорганизации особенно важен при формировании наноструктурированных композитных и гибридных материалов [1, 2]. Локальные взаимодействия наноконпонентов в активной среде при контролируемых начальных условиях открывают новые возможности формирования иерархически-связанных структур [3]. Г. Хакен рассматривал самоорганизацию как упорядочение в открытой системе, которое связано с согласованным взаимодействием большого числа элементов ее составляющих [4]. Концепцию самоорганизации структур и возникновения порядка из хаоса в открытой системе развивали И. Пригожин [5, 6] и Ю. Л. Климонтович [7].

Позже Ж.-М. Леном [8] было введено понятие «самосборка», возникшее более двух десятков лет назад в супрамолекулярной химии для описания процессов упорядочения высокомолекулярных соединений, например, образования молекулы ДНК.

За последние несколько десятилетий разработано множество методов синтеза наночастиц контролируемой формы, размера и дисперсности для

большого числа материалов. Кроме характеристики оптических, электронных, механических и каталитических свойств отдельных наночастиц, большое внимание уделяется разработке методов сборки наночастиц в большие упорядоченные или разупорядоченные сверхструктуры.

Эти методы сборки базируются на существовании множества различных типов межчастичных взаимодействий (Ван-дер-Ваальсовы, магнитные, электростатические, молекулярные дипольные, ковалентные и водородные связи). Большая часть этих взаимодействий имеют заданное направление либо действуют лишь на определенных расстояниях, и только электростатические взаимодействия [9] могут быть как притягательными, так и отталкивающими, а их сила и дальность действия определяется зарядом на поверхности наночастиц, диэлектрической проницаемостью среды и концентрацией ионов, присутствующих в растворе.

В последнее время для изучения раннего структурообразования (коагуляции) в коллоидных системах используют капельный метод [10, 11]. Капельный метод широко применяется на практике, например, он лежит в основе аналитических методов идентификации неорганических [12] и органических (биологических) веществ [13]. Явление дегидратационной самоорганизации жидкости за-

патентовано. При кажущейся простоте метод оказался чрезвычайно сложным физико-химическим процессом [14–16].

Научно-популярно процесс испарения капли был описан еще в 1977 году в книге «Капля» Я. Е. Гегузина [17]. За годы исследований направление изучения процессов испарения стало междисциплинарным, привлекая внимание физиков, химиков, биологов и математиков. В 2009 году в Институте теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН успешно защищена диссертация Л. Ю. Бараша «Испарение и динамика лежащей на подложке капли» [18]. Интерес к физике процесса испарения капли растет с каждым годом как со стороны теоретиков [19], так и практиков [20].

Целью данной работы является обобщение литературных данных по исследованию дегидратационной самоорганизации в капле и определение основных параметров для динамических систем ограниченного объема.

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ В ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ

Основные типы самоорганизованных структур рассмотрены в работах С. Е. Кушнира и П. В. Лебедева-Степанова [2, 3]. Самоорганизованная система является открытой, то есть происходит обмен энергией (в том числе, возможно, и веществом) с окружающей средой; поведение системы на макроуровне может быть описано управляющими параметрами и параметром порядка, определяющими поступление энергии в систему извне; существует критическое значение управляющих параметров, при которых система спонтанно переходит в упорядоченное состояние, обусловленное согласованным действием элементов системы. Упорядочение проявляется только на макроуровне. Важно заметить, что подобное состояние может существовать только при постоянном потоке энергии или вещества в системе.

Имеется три стандартных примера самоорганизации:

- лазер (генерация когерентного излучения при достижении определенных параметров накачки);
- ячейки Бенара (образование стационарных конвективных потоков, имеющих сотовую структуру);
- реакция Белоусова–Жаботинского (концентрационные автоколебания).

Системы с накачкой (лазеры) подробно описаны в работах В. Ф. Бункина [21]. Химически активная среда без внешнего воздействия со временем тяготеет к переходу в квазиравновесное состояние.

Закрытые системы могут характеризоваться устойчивым состоянием термодинамического равновесия, при котором наблюдается минимум изобарного потенциала системы. Скорости прямой и обратной реакций равны. В открытых систем, таких как проточные реакторы с неизменяющейся скоростью массообмена, может быть несколько стационарных состояний. Также в открытых системах могут наблюдаться и более сложные состояния, такие, в которых концентрации участвующих в реакции веществ меняются периодическим образом (например, реакция Белоусова–Жаботинского). В какое из состояний перейдет система будет зависеть от начальных условий, констант скоростей реакций и параметров реактора.

Новый тип автоколебательного процесса – образование структур в мениске на вертикальной пластинке, установленной в чаше коллоидного раствора, который испаряется в атмосферу [22].

Фундаментальный интерес представляют работы С. П. Курдюмова. В работе [23] с помощью численных методов изучены спектры собственных функций (СФ) автомодельной задачи для нелинейного уравнения теплопроводности с присутствием объемного источника тепла. Была установлена зависимость числа собственных функций от значения параметров. Автомодельные решения для таких систем могут развиваться в режиме с обострением [24–26] и являются нестационарными диссипативными структурами, локализованными в пространстве. Режимы с обострением актуальны при исследовании процессов протекания реакций в высокотемпературной плазме [27], таких, как термоядерное горение. На сегодняшний день нестационарные диссипативные структуры находят все больше и больше областей применения в физике и ряде других наук.

ИСПАРЕНИЕ И ДИНАМИКА ЛЕЖАЩЕЙ НА ПОДЛОЖКЕ КАПЛИ

Испаряющаяся на подложке капля чистого растворителя сохраняет свой краевой угол. В присутствии растворенных веществ или взвесей краевой угол становится меньше при неменяющейся площади (явление пиннинга). В капле появляются течения, приводящие к выносу вещества на периферию капли, что приводит к закреплению границы. С течением времени, после высыхания капли остается кольцеобразный след. Конкурирование процессов диффузии и капиллярного течения связано с испарением капли. В работе [16] показано, что подобное возникновение течений является уни-

версальным. Для его существования достаточно, чтобы в капле были растворенные вещества или взвеси. Эти вещества обеспечивают закрепление линии трехфазной границы. В случае низкой концентрации веществ (взвесей) возможен отрыв линии трехфазного контакта при испарении (депиннинг). При этом на подложке могут оставаться разнообразными структуры [28].

В работе [11] предложена модель капельного реактора при пиннинге линии трехфазного контакта (рис. 1), на твердой горизонтальной подложке.

Исследуется случай, когда внутри капли присутствует одно вещество. Тогда закон сохранения вещества примет вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho h v) + J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} = 0, \quad (1)$$

где J – плотность потока пара с поверхности капли, ρ – плотность раствора, h – толщина капли, v – скорость капиллярного течения внутри капли. Все величины зависят от координаты r и времени t .

Для компонента, растворенного в капле, закон сохранения вещества представляет собой выражение (2):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c h) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho h c \tilde{v}) = 0, \quad (2)$$

где $\tilde{v} = v + v_d$ – скорость перемещения растворенного компонента, вызванная как диффузией, так и капиллярным течением, c – концентрация. $c v_d = -D \text{grad} c$, где D – коэффициент диффузии. Тогда

$$v_d = -\frac{D}{c} \frac{\partial c}{\partial r}. \quad (3)$$

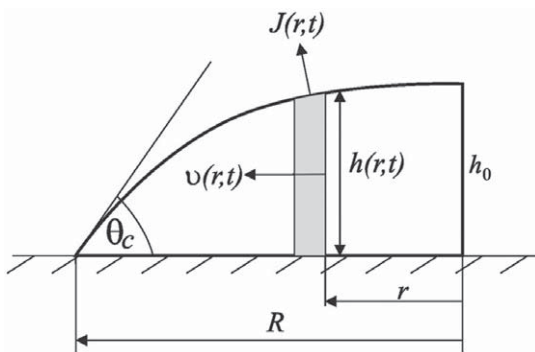


Рис. 1. Профиль капли: θ_c – краевой угол капли; h_0 – высота в начальный момент времени; $h(r,t)$ – толщина; $v(r,t)$ – усредненная по высоте скорость капиллярного течения; $J(r,t)$ – плотность потока пара

[Fig. 1. Droplet profile: θ_c – contact angle; h_0 – height at initial time; $h(r,t)$ – thickness; $v(r,t)$ – averaged velocity of the capillary flow; $J(r,t)$ – vapor flux density]

Усредненную по высоте скорость капиллярного течения можно определить с учетом, что плотность раствора остается постоянной [16]. Для небольшой концентрации растворенных веществ и начальных стадий испарения тогда можно записать:

$$v = -\frac{1}{\rho r h} \int_0^r \left(J \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} + \rho \frac{\partial h}{\partial t} \right) r dr. \quad (4)$$

На начальной стадии испарения форма капли незначительно отклоняется от сферического сегмента. При этом высота капли:

$$h(r,t) = \sqrt{\left(\frac{h(0,t)^2 + R^2}{2h(0,t)}\right)^2 - r^2} - \frac{R^2 - h(0,t)^2}{2h(0,t)}, \quad (5)$$

где R – радиус основания капли, $h(0,t)$ – высота капли в центре.

Форма капли отклоняется от сферического сегмента только на поздних этапах испарения. Стоит отметить, что высота капли меняется с течением времени по линейному закону с большой точностью только на первых этапах испарения.

Используя факт, что высота капли намного меньше ее радиуса: $h_0/R \ll 1$, профиль капли задается приближением:

$$h(r,t) = (h_0 - v_0 t) \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right). \quad (6)$$

Плотность потока пара в капле одинакова во всех точках поверхности в начальный момент времени, но испарение быстро переходит в стационарный режим, и из уравнения Лапласа можно найти плотность потока пара:

$$J(r,t) = J_0 f(\lambda) \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^{-\lambda}, \quad (7)$$

где $\lambda = (\pi - 2\theta_c)(2\pi - 2\theta_c)$, θ_c – краевой угол.

В исследовании Андерсона и Девиса [29] представлена следующая формула для плотности потока пара, в которой все величины полагаются безразмерными:

$$J(r,t) = \frac{1}{K + h(r,t)}. \quad (8)$$

Формула со временем модифицирована Фишером [30]:

$$J(r,t) = \frac{1}{K + h(r,t)} \left(1 - \exp(-A(r-1)^2)\right), \quad (9)$$

где A – длина, на которой осевшие коллоидные частицы препятствуют испарению. Такая модификация уместна, то есть капиллярное течение способствует выносу вещества на периферию капли,

где оно осаждается, образуя твердый осадок, сокращая площадь свободной поверхности.

Воспользуемся законом, который описывает плотность потока пара с учетом формулы (2):

$$J = \frac{\rho \vartheta_0}{2}. \quad (10)$$

В итоге уравнение для описания временной и пространственной динамики растворенного вещества принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial r} + \left(\frac{x}{4(1-\tau)} + D \frac{2x}{1-x^2} \right) \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{c}{2(1-\tau)(1-x^2)}, \quad (11)$$

где $x = r/R$ – безразмерная координата, τ – безразмерное время, D – безразмерный параметр, который определяет какой процесс – диффузия или испарение – играет доминирующую роль в перераспределении компонентов.

$$D = \frac{t_e}{t_d} = \frac{h_0 D}{\vartheta_0 R^2}. \quad (12)$$

В рамках предложенной модели авторы [11] делают вывод, что диффузионные процессы могут значительно противодействовать выносу примеси на край капли капиллярным течением.

Этот подход позволяет учесть влияние диффузии и капиллярного течения на перераспределение компонентов в высыхающей капле многокомпонентной жидкости.

Одной из важных характеристик взаимодействия капли и подложки является смачивание, или способность растекаться по поверхности.

Параметрами, характеризующими смачивание, являются степень и скорость [31]. Очевидно, что степень смачивания характеризуется контактным углом (рис. 2).

Необходимым условием инициации процессов самоорганизации в высыхающей капле является

пиннинг. Капля воды на поверхности слюды сохраняет равновесную форму при испарении и уменьшает объем в направлении от периферии к центру, вплоть до полного испарения. Каплю жидкости с содержанием коллоида прикрепляют к субстрату. В этом случае центробежное течение выносит коллоидную фазу на край капли, в результате чего формируется кольцо отложений по окружности высохшей капли (рис. 3) [28, 31].

При испарении воды возрастает ионная сила раствора. Силы поверхностного натяжения растут за счет уменьшения радиуса Дебая, радиус взаимо-

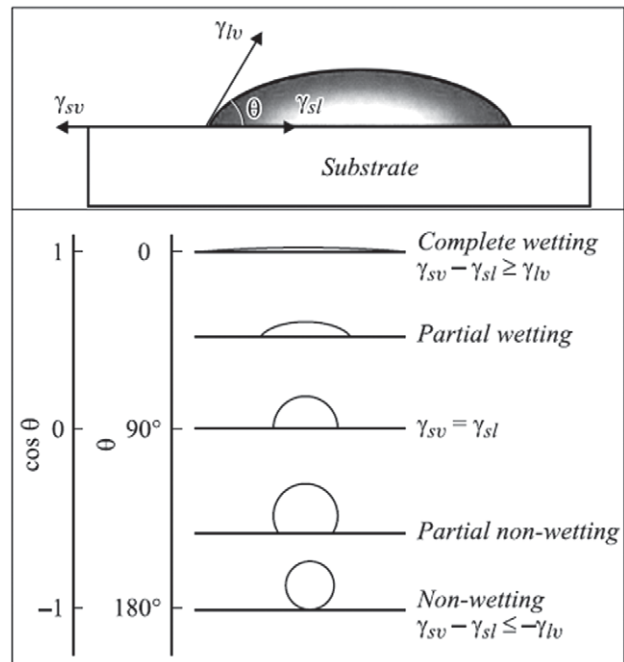


Рис. 2. Различные варианты капли в зависимости от гидрофильности подложки (степени смачивания). Снизу вверх: несмачивание; частичное несмачивание; $\gamma_{sv} = \gamma_{sl}$; частичное смачивание; полное смачивание [Fig. 2. Different droplet options depending on the hydrophilicity of the substrate (degree of wetting). Bottom up: non-wetting; partial non-wetting; $\gamma_{sv} = \gamma_{sl}$; partial wetting; complete wetting]

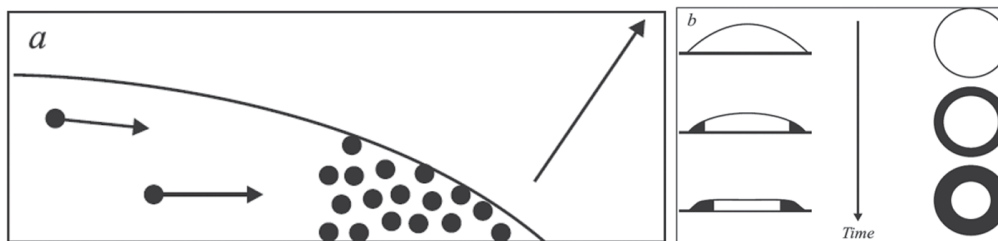


Рис. 3. Вынос частиц на периферию капли центробежным течением, диффузией и конвекцией (a) и эволюция профиля капли (b) [Fig. 3. Movement of the particles to the periphery of the drop by centrifugal flow, diffusion and convection (a), and the evolution of the droplet profile (b)]

действия частиц уменьшается. Коллоидные частицы могут образовывать различные структуры. Затем раствор может переходить в метастабильное состояние, за которым следует коагуляция. Также в работах отмечается предрасположенность коллоидных частиц к формированию фрактальных кластеров [32].

В последнее время капля рассматривается как нанореактор [33, 34]. Под нанореактором часто понимают реактор для химических реакций в небольшом (ограниченном) объеме, параметры которого не превышают 100 нм по одному из измерений. Однако при высыхании капли процесс взаимодействия частиц оказывается более сложным в сравнении со статичным объемом. Высыхающая капля коллоидных взвесей является динамической системой с постоянно меняющимися параметрами: концентрация, радиус кривизны, поверхностное натяжение. При возрастании давления появляются мощные турбулентные потоки внутри капли, способные сближать частицы на сверхмалые расстояния. При этом, безусловно, важными параметрами взаимодействующих частиц являются: соразмерность, гидратируемость, заряд, наличие функциональных свойств. Благодаря условиям капельного нанореактора открываются перспективы контролируемого синтеза материалов с заданными свойствами [35].

В работах научной группы Воронежского государственного университета [20, 35] исследовались тепловые диссипативные структуры при аг-

регации углеродных нанотрубок (УНТ) в высыхающей капле. При теплофизических исследованиях агрегации УНТ наблюдаются три этапа формирования структур: индукционный, самоорганизации и релаксации системы к равновесным условиям. На первом этапе при испарении в течение ~ 25 минут на границе капля–подложка происходит перераспределение тепла. Температура поверхности капли близка к температуре окружающей среды, а кремниевая подложка, выполняющая роль теплоотвода, вблизи трехфазной границы раздела охлаждается на ~ 5 К. На втором – обнаружены спонтанные быстропротекающие (~ 10 с), распределенные во времени и пространстве температурные волны с нарастанием амплитуды от 0.2 до 0.9 К (рис. 4b). Этим волнам на тепловом портрете поверхности капли соответствуют гидродинамические периодические структуры (рис. 4a). Каждому моменту времени соответствует свой тепловой паттерн, а индикатором процесса возбуждения служит динамически меняющийся градиент температур. Этап самоорганизации завершается спонтанной агрегацией. На третьем этапе происходит релаксация к равновесному состоянию в течение ~ 30 минут.

Контрольные эксперименты для высыхающей капли дистиллированной воды также выявили гидродинамическую неустойчивость с температурной нестабильностью. При этом диссипативные процессы превалируют над процессами локализации.

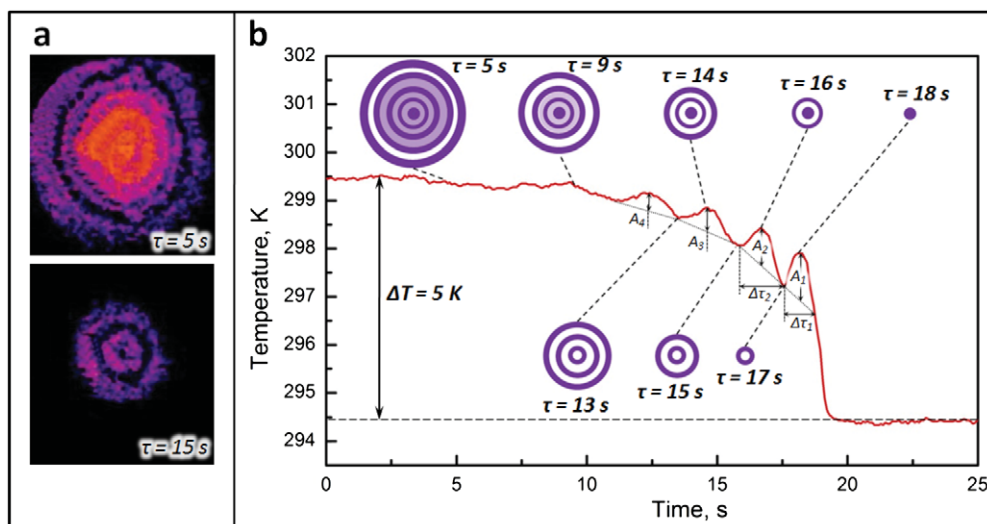


Рис. 4. Эволюция пространственно-временных тепловых структур в центральной точке высыхающей капли коллоидной взвеси УНТ. Тепловой портрет капли (a) и автоволновые колебания температуры (b)
[Fig. 4. Evolution of spatio-temporal thermal structures at the central point of a drying droplet of a colloidal CNT slurry. Thermal pattern of a drop (a) and autowave temperature oscillations (b)]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высыхающая капля коллоидных взвесей является динамической системой с постоянно меняющимися параметрами: концентрация, радиус кривизны, поверхностное натяжение. При возрастании давления появляются мощные турбулентные потоки внутри капли, способные сближать частицы на сверхмалые расстояния порядка 0.1 нм. Это свойство высыхающей капли в сочетании со свойствами взаимодействующих внутри нее частиц может быть использовано в качестве универсального метода синтеза материалов различной природы. Рассмотренная в статье модель позволяет учесть влияние на перераспределение компонентов в высыхающей капле многокомпонентной жидкости диффузии и вызванного испарением капиллярного течения.

Необходимым условием инициации процессов самоорганизации в высыхающей капле является пиннинг. В капле появляются течения, приводящие к выносу вещества на периферию капли, что приводит к закреплению границы. При испарении воды раствор может переходить в метастабильное состояние, за которым следует коагуляция.

Каплю можно рассматривать как гидродинамический реактор, в котором энергия взаимодействия компонентов приводит к образованию локализованных диссипативных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Третьяков Ю. Д. // *Успехи химии*, 2014, т. 72, № 8, с. 731–763. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n08ABEN000836>
- Кушнир С. Е., Казин П. Е., Трусов Л. А., Третьяков Ю. Д. // *Успехи химии*, 2012, т. 81, № 6, с. 739–760. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEN004250>
- Лебедев-Степанов П. В., Кадушников Р. М., Молчанов С. П., Иванов А. А., Митрохин В. П., Власов К. О., Рубин Н. И., Юрасик Г. А., Назаров В. Г., Алфимов М. В. // *Российские нанотехнологии*, 2013, т. 8, № 3–4, с. 5–23. DOI: 10.1134/S1995078013020110
- Хакен Г. *Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах*. М.: Мир, 1981, 420 с.
- Николис Г. *Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации*. М.: Мир, 1979, 512 с.
- Пригожин И. *Введение в термодинамику необратимых процессов*. Ижевск, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 160 с.
- Климонтович Ю. Л. *Введение в физику открытых систем*. М.: Янус-М, 2002, 290 с.
- Лен Ж.-М. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Новосибирск, Наука, 1998, 334 с. DOI: 10.1002/3527607439
- Walker D. A., Kowalczyk B., Cruz M. O. and Grzybowski B. A. // *Nanoscale*, 2011, vol. 3, pp. 1316–1344. DOI: 10.1039/C0NR00698J
- Ouyang Q., Castets V., Boissonade J., et al. // *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, pp. 351. DOI: 10.1063/1.461490
- Тарасевич Ю. Ю., Православнова Д. М. // *ЖТФ*, 2007, т. 77, № 2, с. 17–21.
- Файгель Ф., Ангер В. *Капельный анализ неорганических веществ*. М.: Мир, 1976, т. 1, 390 с., т. 2., 320 с.
- Яхно Т. А., Казаков В. В., Санина О. А., Санин А. Г., Яхно В. Г. // *ЖТФ*, 2010, т. 80, № 7, с. 17–23.
- Алфимов М. В., Кадушников Р. М., Штуркин Н. А., Алиевский В. М., Лебедев-Степанов П. В. // *Российские нанотехнологии*, 2006, т. 1, № 1–2, с. 127–133.
- Лебедев-Степанов П. В., Громов С. П., Молчанов С. П., Чернышов Н. А., Баталов И. С., Сазонов С. К., Лобова Н. А., Шевченко Н. Н., Меньшикова А. Ю., Алфимов М. В. // *Российские нанотехнологии*, 2011, т. 6, № 9–10, с. 72–78. DOI: 10.1134/S1995078011050119
- Андреева Л. В., Новоселова А. С., Лебедев-Степанов П. В., Иванов Д. А., Кошкин А. В., Петров А. Н., Алфимов М. В. // *ЖТФ*, 2007, т. 77, № 2, с. 22–30.
- Гегузин Я. Е. *Капля*. Научно-популярная серия АН СССР, 2-ое доп., М.: Наука, 1977, 161 с.
- Бараш Л. Ю. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, 2009, 74 с.
- Barash L. Yu. // *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, vol. 102, pp. 445–454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.042>
- Битюцкая Л. А., Жукалин Д. А., Тучин А. В., Фролов А. А., Буслев В. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 4, с. 425–430.
- Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // *УФН*, 1982, т. 138, № 1, с. 45–94. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0138.198209b.0045>
- Молчанов С. П., Лебедев-Степанов П. В., Климонский С. О., Шеберстов К. Ф., Третьяков С. Ю., Алфимов М. В. // *Российские нанотехнологии*, 2010, т. 5–6, с. 54. DOI: 10.1134/S1995078010050034
- Куркина Е. С., Курдюмов С. П. // *ДАН*, 2004, т. 395, № 6, с. 743–748.
- Курдюмов С. П. *Режимы с обострением. Эволюция идеи*. М.: Наука, 1998, 255 с.
- Galaktionov V. A., Vazquez J. L. // *J. Discrete and Contin. Dynamical Systems*, 2002, vol. 8, № 2, pp. 399–433.
- Самарский А. А., Галактионов В. А. и др. *Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений*. М.: Наука, 1987, 480 с.
- Змитренко Н. В., Курдюмов С. П. и др. // *Письма в ЖЭТФ*, 1978, т. 26, № 9.

28. Deegan R. D., et al. // *Phys. Rev. E.*, 2000, vol. 62, pp. 756–765. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.868623>
29. Anderson D. M., Davis S. H. // *Phys. of Fluids*, 1995, vol. 7, pp. 248–265. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.868623>
30. Fisher D. J. // *Langmuir*, 2002, vol. 21, № 9, pp. 3972–3980.
31. Яхно Т. А., Яхно В. Г. // *ЖТФ*, 2009, т. 79, № 8, с. 133–141. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784209080210>
32. Битюцкая Л. А., Головинский П. А., Жукалин Д. А., Алексеева Е. В., Авилов С. В., Лукин А. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 1, с. 59–64.
33. Bin Su, Shutao Wang, Yanling Song, Lei Jiang // *Nano Research*, 2011, vol. 4, № 3, pp. 266–273. DOI: [10.1007/s12274-010-0078-5](https://doi.org/10.1007/s12274-010-0078-5)
34. Xuemei Zhang, Yongtao Shen, Shuai Wang, Yanyuan Guo, Ke Deng, Chen Wang, Qingdao Zeng // *Scientific Reports*, 2012, vol. 2, № 742. DOI: [10.1038/srep00742](https://doi.org/10.1038/srep00742)
35. Tuchin A. V., Zhukalin D. A., Bityutskaya L. A., Kalashnikov A. V. // *Letters on Materials*, 2016, vol. 6 (4), pp. 333–337. DOI: [10.22226/2410-3535-2016-4-333-337](https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-4-333-337)

DROPLET REACTOR IN NANOTECHNOLOGY

© 2018 D. A. Zhukalin

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Received 12.02.2018

Abstract. Recently, a drop is considered as a nanoreactor. The term “nanoreactor” is often understood as a reactor for chemical reactions in a small (limited) volume, the parameters of which do not exceed 100 nm in one of the measurements. However, when the droplet dries, the process of particle interaction is more complicated in comparison with a static volume. A drying droplet of colloidal suspensions is a dynamic system with constantly changing parameters: concentration, radius of curvature, surface tension. The pressure increases, which leads to the appearance of powerful turbulent flows inside the droplet, capable of bringing particles closer to the smallest distances. In this case, the parameters of interacting particles are important: proportionality, hydration, charge, presence of functional properties. Thus, in the droplet, a transition to a highly concentrated system takes place, where the factors regulating the energy parameters of mechanical influences play a decisive role in controlling properties. In other words, the level of energy density necessary to achieve and subsequently maintain a certain degree of structural failure.

Thermal autowave spatiotemporal (dissipative) structures are formed in drying droplet. This phenomenon can be regarded as fundamental. Dissipative structures are a thermodynamic characteristic of the process of self-organization and can be used to diagnose nanosystems in the production of functional materials for various purposes. At the same time, for each system the autowave process has its own set of characteristic parameters (amplitude, oscillation frequency, process duration, number of vibration modes, two-dimensional pattern) that are an indicator of the process of self-organization.

Keywords: drying drop, nanoreactor, self-organization, nanosystem, autowave processes, dissipative structure.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/478>

REFERENCES

1. Tret'yakov Yu. D. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2014, vol. 72, no. 8, p. 651. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n08ABEH000836>
2. Kushnir S. E., Kazin P. E., Trusov L. A., Tret'yakov Yu. D. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2012, vol. 81, no. 6, p. 560. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n06ABEH004250>
3. Lebedev-Stepanov P. V., Kadushnikov R. M., Molchanov S. P., Ivanov A. A., Mitrokhin V. P., Vlasov K. O., Rubina N. I., Yurasik G. A., Nazarov V. G., Alfimov M. V. *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2013, vol. 8, no. 3–4, p. 137. DOI: [10.1134/S1995078013020110](https://doi.org/10.1134/S1995078013020110)
4. Khaken G. *Sinergetika: ierarkhii neustoichivostei v samoorganizuyushchikhsya sistemakh i ustroistvakh* [Advanced Synergetics: Instability Hierarchies of Self-Organiz-

- ing Systems and Devices]. Moscow, Mir Publ., 1981, 420 p. (in Russ.)
5. Nikolis G. *Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh. Ot dissipativnykh struktur k uporyadochennosti cherez fluktuatsii* [Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations]. Moscow, Mir Publ., 1979, 512 p. (in Russ.)
 6. Prigozhin I. *Vvedenie v termodinamiku neobrati-mykh protsessov* [Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes]. Izhevsk, NITs «Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika» Publ., 2001, 160 p. (in Russ.)
 7. Klimontovich Yu. L. *Vvedenie v fiziku otkrytykh system* [Introduction to Open Systems Physics]. Moscow, Yanus-M Publ., 2002, 290 p. (in Russ.)
 8. Len Zh.-M. *Supramolekulyarnaya khimiya. Kont-septsii i perspektivy* [Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1998, 334 p. (in Russ.) DOI: 10.1002/3527607439
 9. Walker D. A., Kowalczyk B., Cruz M. O. and Grzy-bowski B. A. *Nanoscale*, 2011, vol. 3, pp. 1316–1344. DOI: 10.1039/C0NR00698J
 10. Ouyang Q., Castets V., Boissonade J., et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, vol. 95, pp. 351. DOI: 10.1063/1.461490
 11. Tarasevich Yu. Yu., Pravoslavnova D. M. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 2007, vol. 77, no. 2, pp. 17–21. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/9047> (in Russ.)
 12. Faigl' F., Anger V. *Kapel'nyi analiz neorganicheskikh veshchestv* [Drip Analysis of Inorganic Substances]. Mos-cow, Mir Publ., 1976, vol. 1, 390 p., vol. 2, 320 p. (in Russ.)
 13. Yakhno T. A., Kazakov V. V., Sanina O. A., Sanin A. G., Yakhno V. G. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 2010, vol. 80, no. 7, pp. 17–23. Avail-able at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/10043> (in Russ.)
 14. Alfimov M. V., Kadushnikov R. M., Shturkin N. A., Alievskii V. M., Lebedev-Stepanov P. V. *Rossiiskie nan-otekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2006, vol. 1, no. 1–2, pp. 127–133. (in Russ.)
 15. Lebedev-Stepanov P. V., Gromov S. P., Molcha-nov S. P., Chernyshov N. A., Batalov I. S., Sazonov S. K., Lobova N. A., Shevchenko N. N., Men'shikova A. Yu., Alfimov M. V. *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2011, vol. 6, no. 569–578, pp. 72–78. DOI: 10.1134/S1995078011050119
 16. Andreeva L. V., Novoselova A. S., Lebedev-Stepa-nov P. V., Ivanov D. A., Koshkin A. V., Petrov A. N., Al-fimov M. V. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* [Technical Physics], 2007, vol. 77, no. 2, pp. 22–30. Available at: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/9048> (in Russ.)
 17. Geguzin Ya. E. *Kaplya* [Drop]. Nauchno-populyar-naya seriya AN SSSR, 2-oe dop. izd. Moscow, Nauka Publ., 1977, 161 p. (in Russ.)
 18. Barash L. Yu. Diss. Can. Sci. Phys.-Math. Moscow, 2009, 74 p.
 19. Barash L. Yu. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, vol. 102, pp. 445–454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.042>
 20. Bityutskaya L. A., Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Frolov A. A., Buslov V. A. *Condensed Matter and Interphase*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 425–430. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_4_2014_004.pdf (in Russ.)
 21. Bunkin F. V., Kirichenko N. A., Luk'yanchuk B. S. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Sov. Phys. Usp.], 1982, vol. 25, pp. 662–687. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0138.198209b.0045> (in Russ.)
 22. Molchanov S. P., Lebedev-Stepanov P. V., Klimon-skii S. O., Sheberstov K. F., Tret'yakov S. Yu., Alfimov M. V. *Rossiiskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia], 2010, vol. 5–6, p. 299. DOI: 10.1134/S1995078010050034
 23. Kurkina E. S., Kurdyumov S. P. *Doklady akademii nauk*, 2004, vol. 395, no. 6, pp. 743–748. (in Russ.)
 24. Kurdyumov S. P. *Rezhimy s obostreniem. Evoly-utsiya idei* [Modes of Extension: the Evolution of The Idea]. Moscow, Nauka Publ., 1998, 255 p. (in Russ.)
 25. Galaktionov V. A., Vazquez J. L. *J. Discrete and Contin. Dynamical Systems*, 2002, vol. 8, no. 2, pp. 399–433.
 26. Samarskii A. A., Galaktionov V. A., et al. *Rezhimy s obostreniem v zadachakh dlya kvazilineinykh parabolicheskikh uravnenii* [Regimes with Peaking in Problems for Quasilinear Parabolic Equations]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 480 p. (in Russ.)
 27. Zmitrenko N. V., Kurdyumov S. P. *JETP Letters*, 1978, vol. 26, no. 9, p. 468. Available at: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1383/article_20963.pdf
 28. Deegan R. D., et al. *Phys. Rev. E.*, 2000, vol. 62, pp. 756–765. Available at: <https://journals.aps.org/pre/pdf/10.1103/PhysRevE.62.756>
 29. Anderson D. M., Davis S. H. *Phys. of Fluids*, 1995, vol. 7, pp. 248–265. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.868623>
 30. Fisher D. J. *Langmuir*, 2002, vol. 21, no. 9, pp. 3972–3980.
 31. Yakhno T. A., Yakhno V. G. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* [Technical Physics], 2009, vol. 54, no. 8, pp. 1219–1227. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784209080210>
 32. Bityutskaya L. A., Golovinskii P. A., Zhukalin D. A., Alekseeva E. V., Avilov S. V., Lukin A. N. *Condensed Mat-ter and Interphase*, 2013, vol. 15, no. 1, pp. 59–64. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_1_2013_011.pdf (in Russ.)
 33. Bin Su, Shutao Wang, Yanling Song, Lei Jiang. *Nano Research*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 266–273. DOI 10.1007/s12274-010-0078-5
 34. Xuemei Zhang, Yongtao Shen, Shuai Wang, Yu-anyuan Guo, Ke Deng, Chen Wang, Qingdao Zeng. *Scien-tific Reports*, 2012, vol. 2, no. 742. DOI:10.1038/srep00742
 35. Tuchin A.V., Zhukalin D.A., Bityutskaya L.A., Kalashnikov A.V. *Letters on materials*, 2016, vol. 6 (4), pp. 333–337, DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-333-337

Д. А. ЖУКАЛИН

Жукалин Дмитрий Алексеевич – к. ф.-м. н., доцент
кафедры физики полупроводников и микроэлектроники,
Воронежский государственный университет;
тел.: +7 (951) 5685250, e-mail: *d.zhukalin@mail.ru*

Zhukalin Dmitry A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.),
Associate Professor, Department of Physics of
Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State
University; ph.: +7 (951) 5685250, e-mail: *d.zhukalin@
mail.ru*