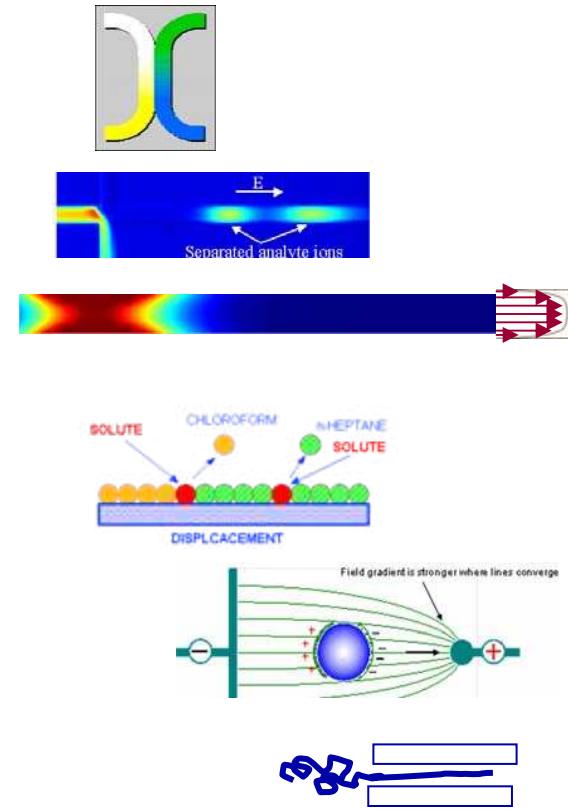


Лекция 9: Микро/нанофлюидика: капиллярность, смачивание и межфазная гидродинамика



Ольга Игоревна Виноградова
ИФХЭ РАН и НОЦ МГУ
oivinograd@yahoo.com

Soft matter = колloidная + полимерная физика
Soft matter + течение = микро/нанофлюидика

Содержание

Капиллярность и смачивание

- Классические законы. Роль химической модификации.
- Прилипающие капли (гистерезис, пиннинг)
- Неприлипающие капли (текстуры, поверхностные силы)
- Эластокапиллярность

Микро- и нанофлюидика

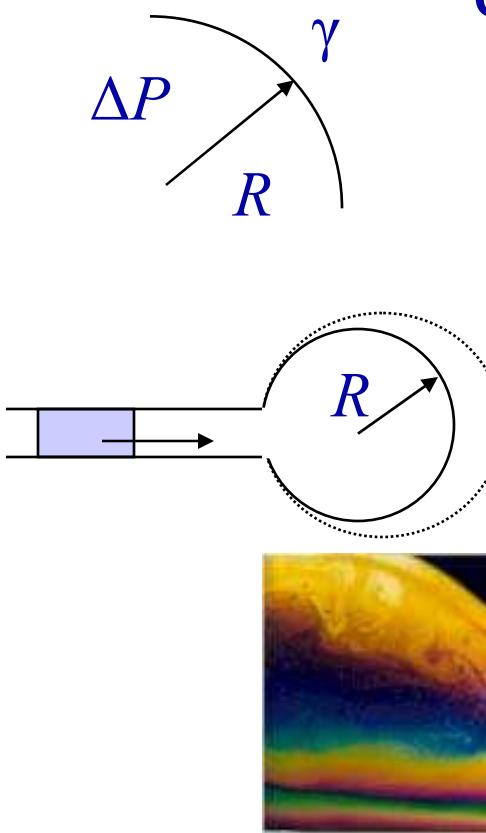
- Проблемы течения и перемешивания/сепарации
- Континальная и цифровая микрофлюидика
- Хаотические миксеры
- Гидрофобное скольжение
- Электрокинетика
- Основные приложения

Влияние поверхностей и межфазных потоков на макроскопическое поведение

Часть 1

Капиллярность и смачивание

Закон Лапласа



Соображения размерности

$$\Delta P \sim \frac{E_S}{L^3} \sim \frac{\gamma R^2}{R^3} \sim \frac{\gamma}{R}$$

«Точный» анализ

$$E_S = 4\pi R^2 \gamma$$

$$dE_S = 8\pi R \gamma dR$$

$$dV = 4\pi R^2 dR$$

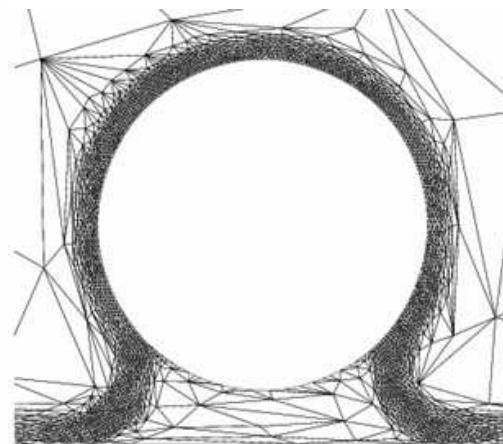
$$dE_S = P dV \Rightarrow \Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

мыльный пузырь
 $\Delta P \sim 3$ Па $\sim 10^{-5}$ бар

пузырь шампанского
 $\Delta P \sim 10^3$ Па $\sim 10^{-2}$ бар



Закон Лапласа



Общий случай

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

главные радиусы кривизны

Некоторые примеры поведения капель воды «большая» или «маленькая»?)

Падающие капли



Основные силы:

Тяжести, капиллярные, гидродинамические

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2}$$

капиллярная
длина $O(\text{мм})$ \Rightarrow маленькие капли: $R < \kappa^{-1}$

Некоторые примеры поведения капель воды

Брызги воды

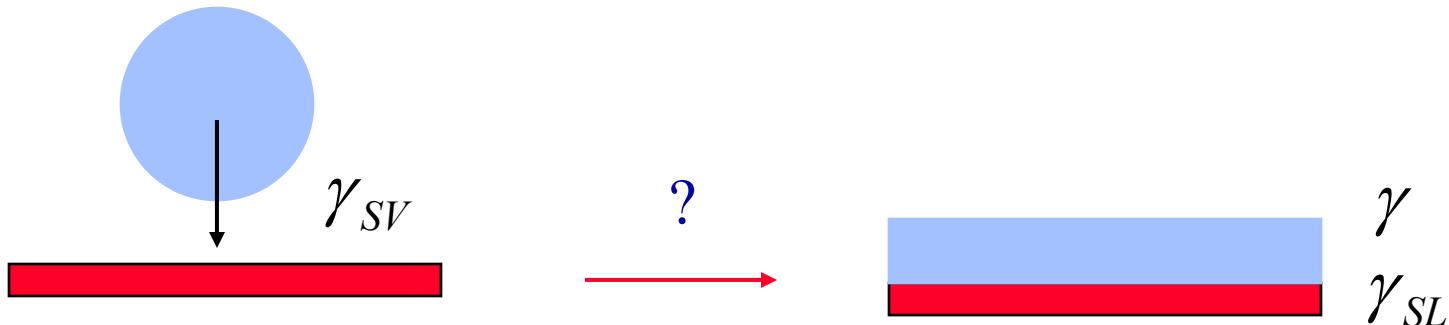


Состояние поверхности начинает доминировать

Рельеф, смачиваемость, поверхностные силы => много
других характеристических длин (малы по сравнению с
капиллярной)

Капли дождя, аэрозоли, струи чернил,
устройства для микрофлюидики

Классические законы смачивания



$$S = \gamma_{SV} - (\gamma + \gamma_{SL})$$

Коэффициент растекания

$S > 0 \Rightarrow$ Полное смачивание (жидкая плёнка)

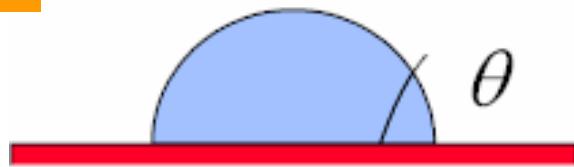
переход смачивания

Cahn

$S < 0 \Rightarrow$ Неполное смачивание (капля)

Классические законы смачивания

Young



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma}$$

Краевой угол определяет форму капли в
миллиметровом масштабе

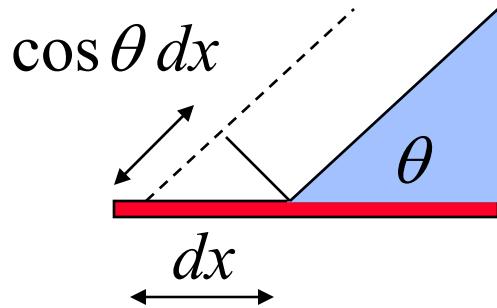
Краевой угол может быть существенно изменён
при нанесении монослоя функциональных групп
с толщиной менее 1 нанометра

Полное высушивание (не реализуется)

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} > \gamma, \quad \theta = 180^\circ$$

К выводу уравнения Юнга

- Минимизация E_S при постоянном V (физика)
- Проекции сил (инженерная литература)
- Возмущение контактной линии вблизи равновесия ($dE_S = 0$)

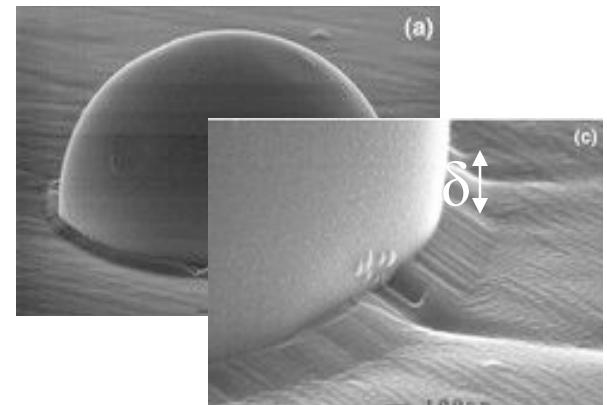


$$dE_S = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma \cos \theta dx$$

$$\gamma \sin \theta \sim E\delta$$

Деформацией поверхности можно пренебречь:

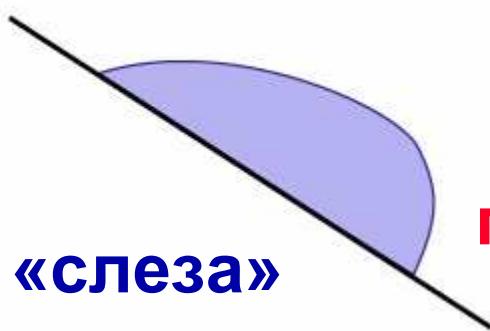
$$E=1\text{GPa} \Rightarrow \delta=1\text{nm}$$



Капли дождя на



стекле



«слеза»

ПИННИНГ

Химическая
неоднородность
Шероховатость

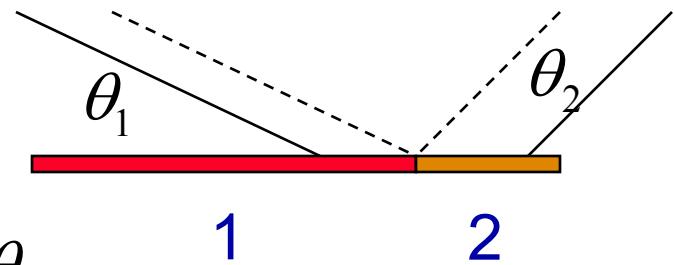
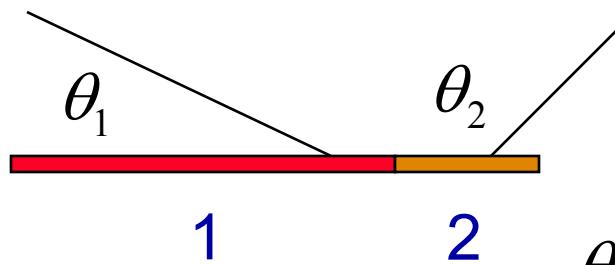


зонтиковое дерево

$$\pi \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \geq \rho g V \sin \alpha$$

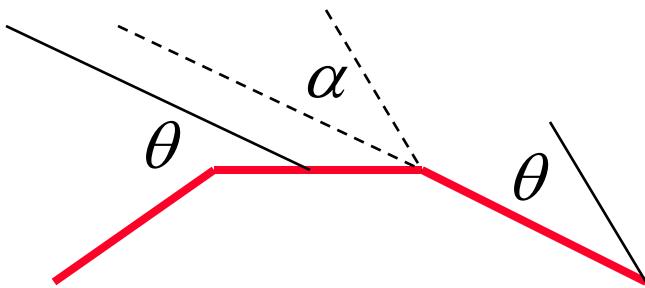
Гистерезис

Химическая неоднородность

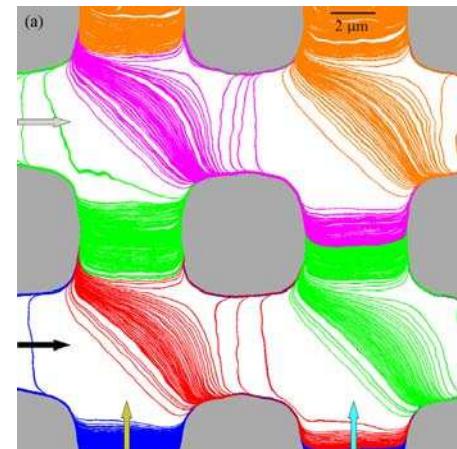


$$\theta_a = \theta_2, \theta_r = \theta_1$$

Шероховатость



$$\theta_a = \theta + \alpha, \theta_r = \theta - \alpha$$



Lohse et al

Неприлипающие капли. Эффект “лотоса”



лист лотоса



лист капусты

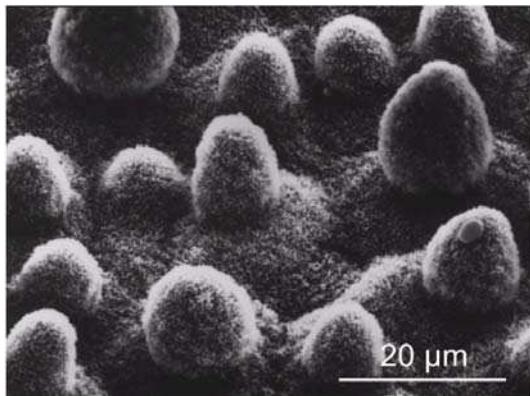


синтетические
поверхности

Водозащита, оптика

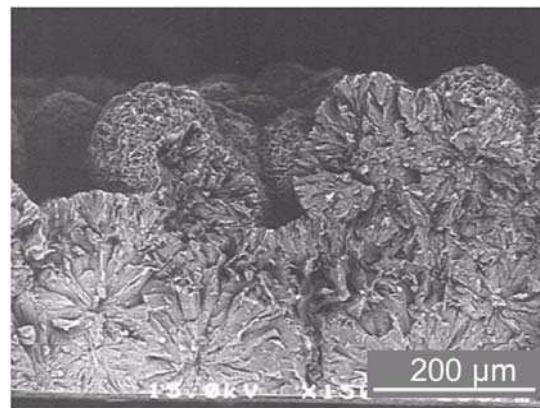
Неприлипающие капли. Эффект “лотоса”

Химическая гидрофобность + шероховатость



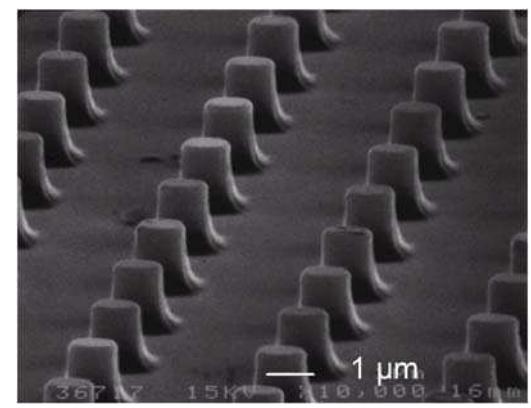
лист лотоса

Barthlott & Neinhuis



гидрофобный воск

Onda et al



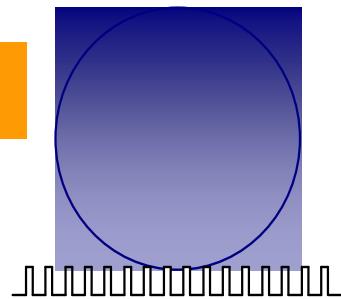
текстурированная
поверхность

Bico et al

Состояние Касси или Венцеля?

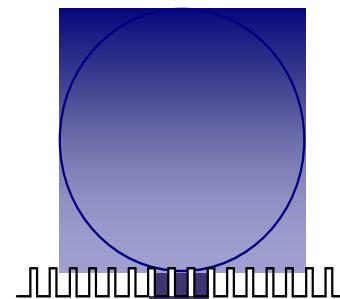
Cassie

«факир»



$$\cos\theta_C = \phi_s \cos\theta - 1 + \phi_s$$

Wenzel



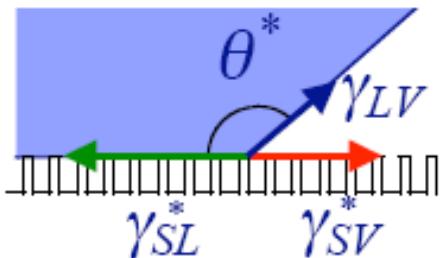
«насаживание
на кол»

$$\cos\theta_W = r \cos\theta, r \geq 1$$

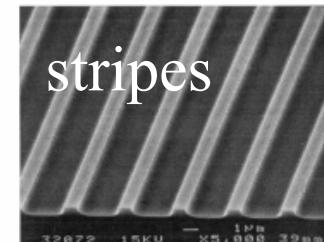
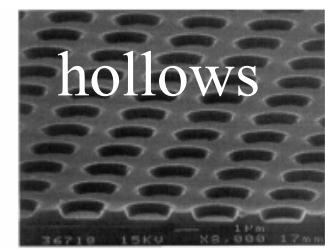
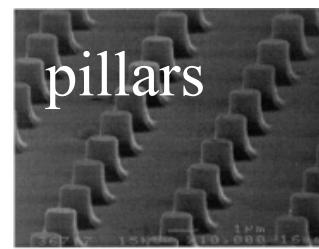
$$\theta < \pi/2 \Rightarrow \theta^* < \theta$$

$$\theta > \pi/2 \Rightarrow \theta^* > \theta$$

Домашнее задание

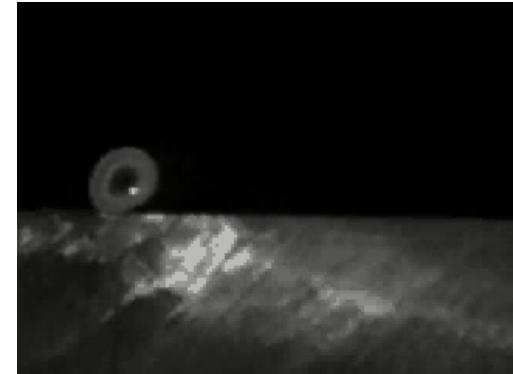
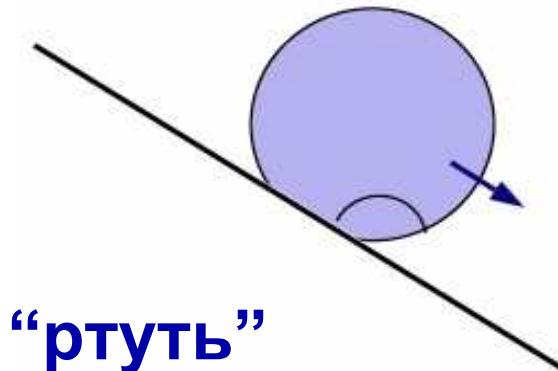


- ✓ Вывести уравнения
- ✓ Оценить θ_C и θ_W для



Состояние Касси предпочтительно не из-за величины угла, а из-за подвижности

Капли на поверхности Касси: качение



$$\pi l \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \geq \rho g V \sin \alpha$$

$$R_d \sim R \left(\frac{\rho \omega^2 R^3}{\gamma} \right)^{1/3}$$

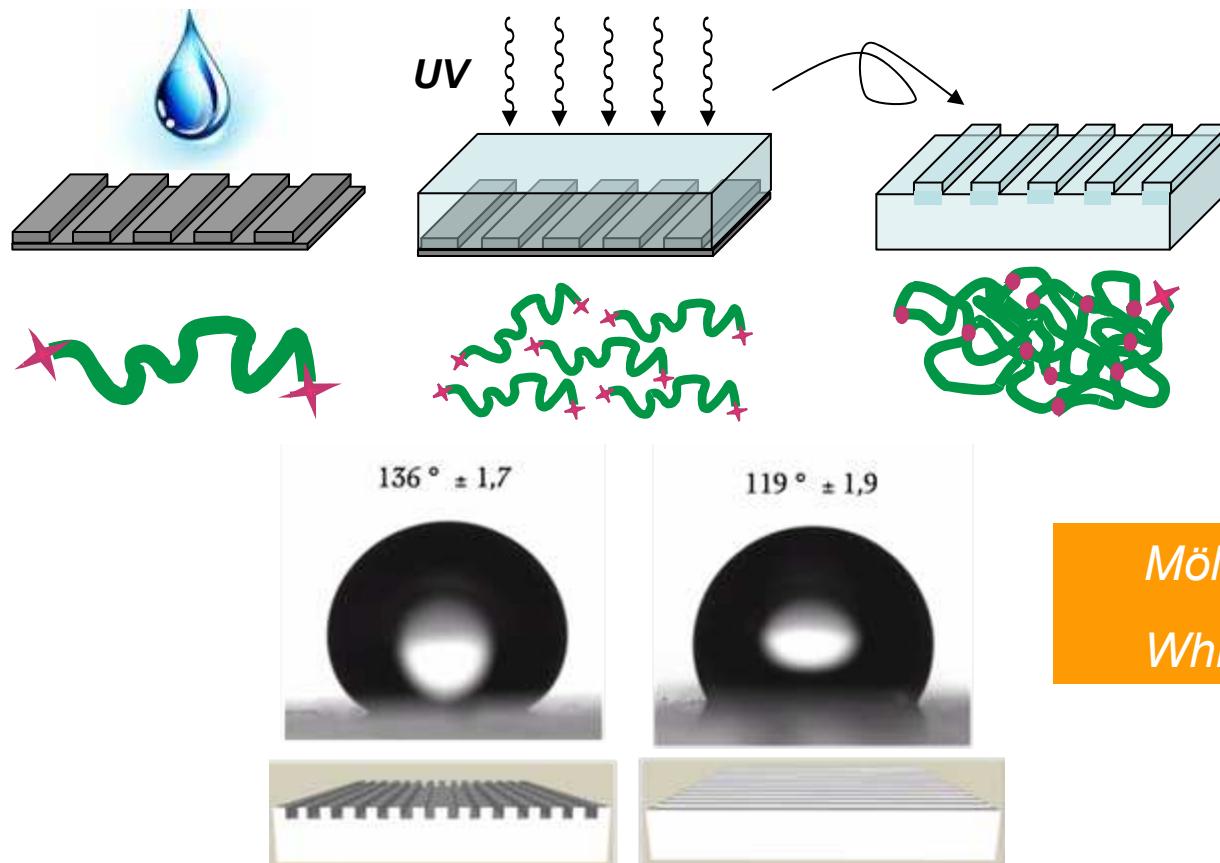


Aussillous & Quere

Brown & Scriven

Самоочистка

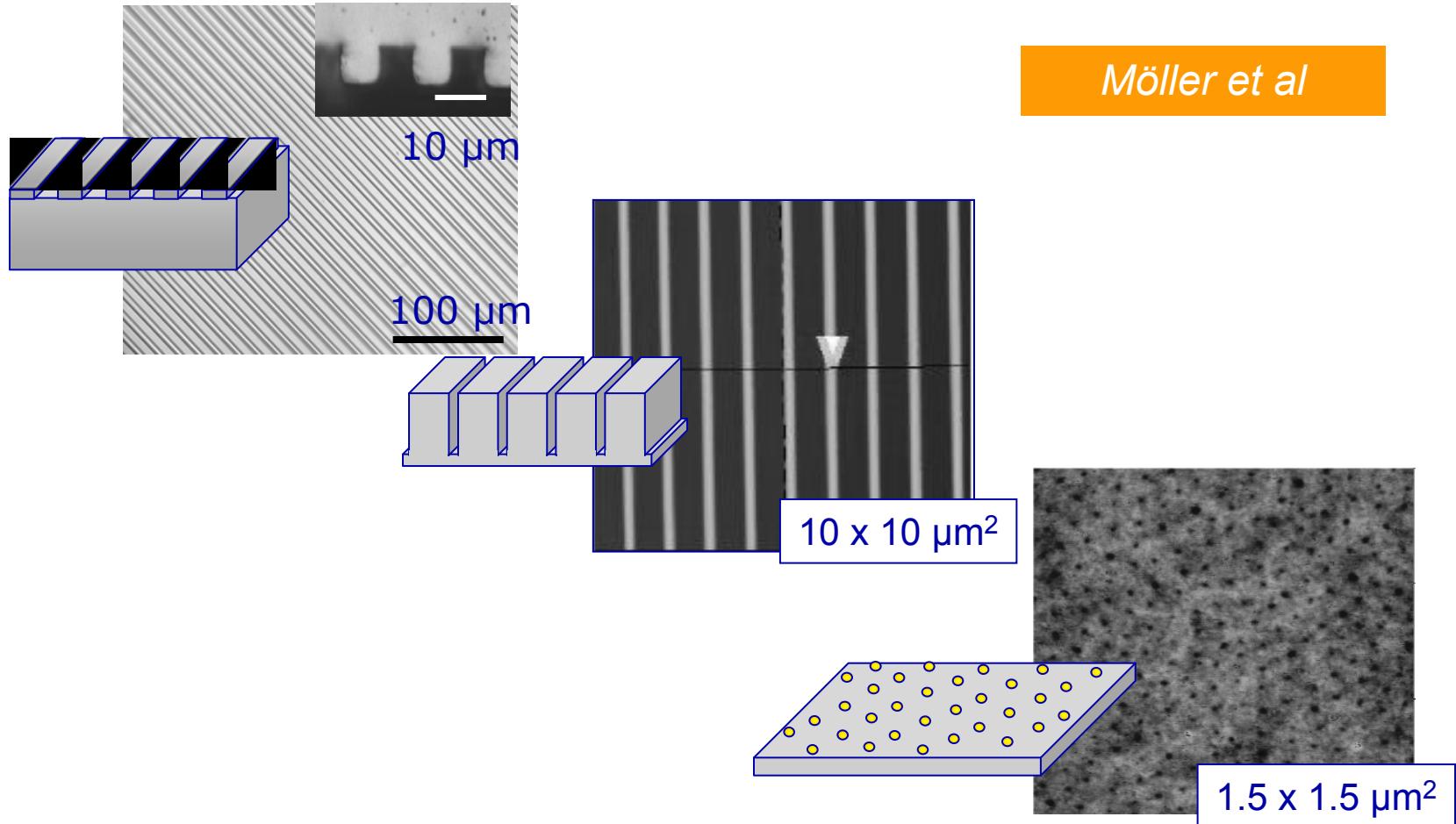
Микро/nanoимпринтинг гидрофобного полимера



*Möller et al
Whitesides*

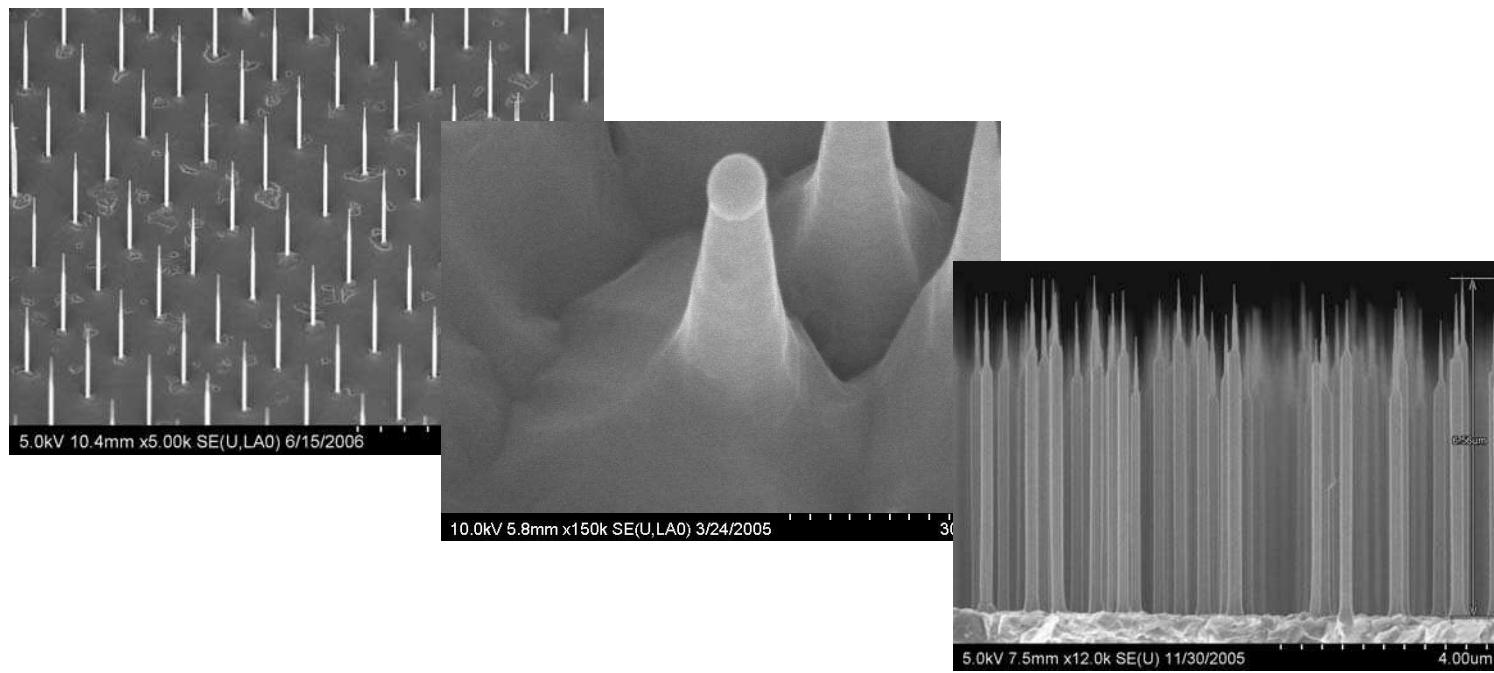
Методы мягкой литографии

Микро/наноимпринтинг



+ подходы «снизу вверх»:
полиэлектролитные мультислои и т.д

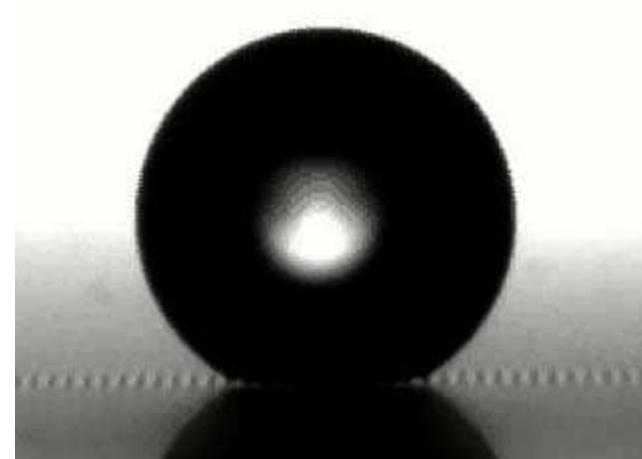
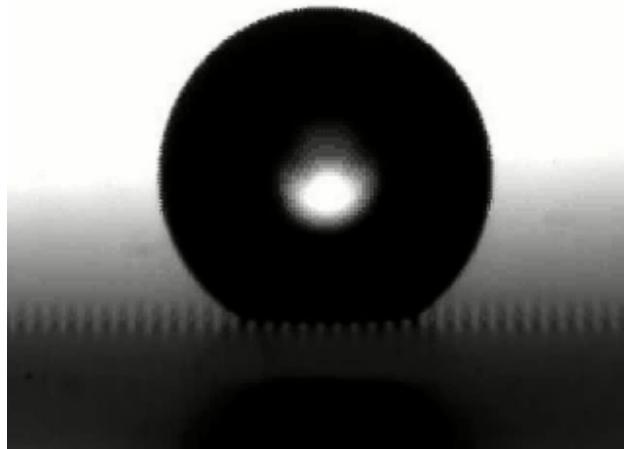
Другие методы: molecular beam epitaxy



GaAs нановискеры

+ алмазные плёнки, графен?

Роль текстуры

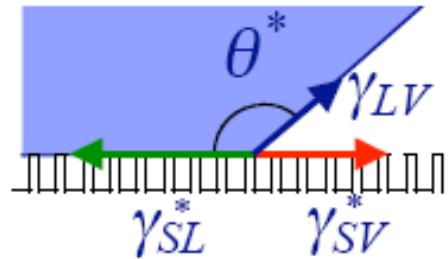


Quere et al

Tsekov et al

Проблема: устойчивость состояния Касси и Венцеля

Макроскопические аргументы



$$\cos\theta_c = -\frac{1-\phi_s}{r-\phi_s}$$

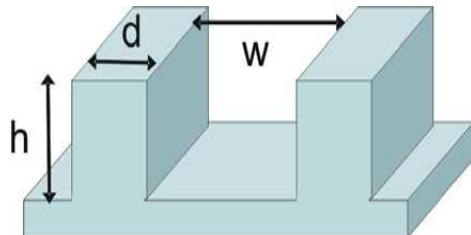
Bico & Quere

Учёт капиллярного давления

$$\Delta\Omega_c = (\gamma + h\Delta p) \cos\theta_c - \gamma \cos\theta > 0$$

Cottin-Bizonne et al

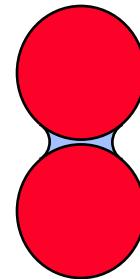
Не описывает эксперименты по испарению капель!



- Для устойчивости состояния Касси нужно
 - увеличить h
 - уменьшить w

Tsekov et al

Капиллярная конденсация



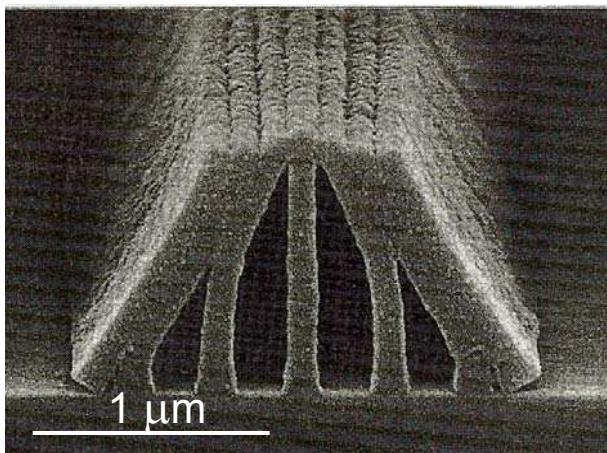
$$F_{adh} = 2\pi R\gamma \cos\theta$$

макро-масштаб

микро- и наномасштаб?

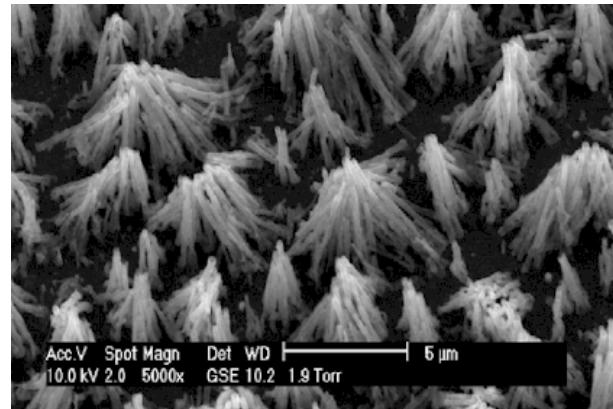
Andrienko et al

«Мокрые волосы»



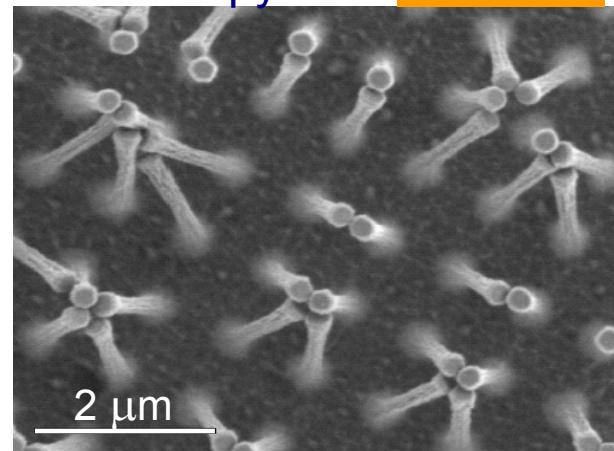
фоторезист

Tanaka et al.



лес нанотрубок

Bico et al.

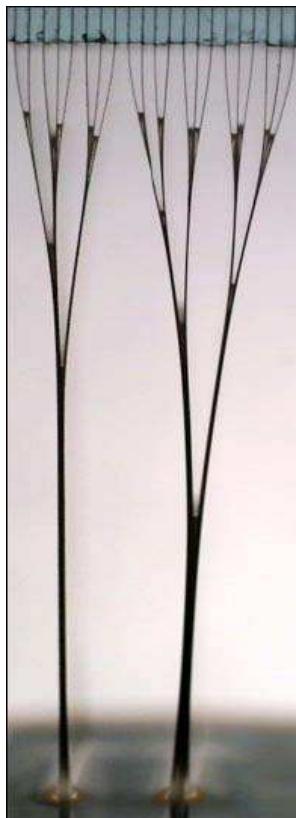


искусственный
геккон

Geim et al.

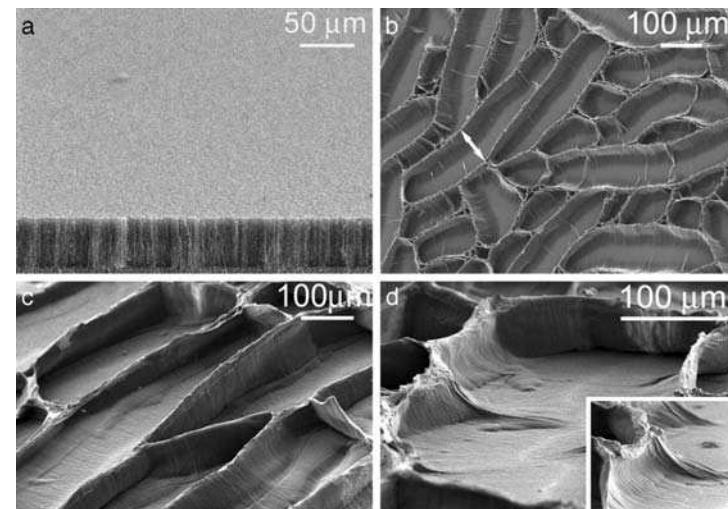
Эластокапиллярность

макро



Bico et al

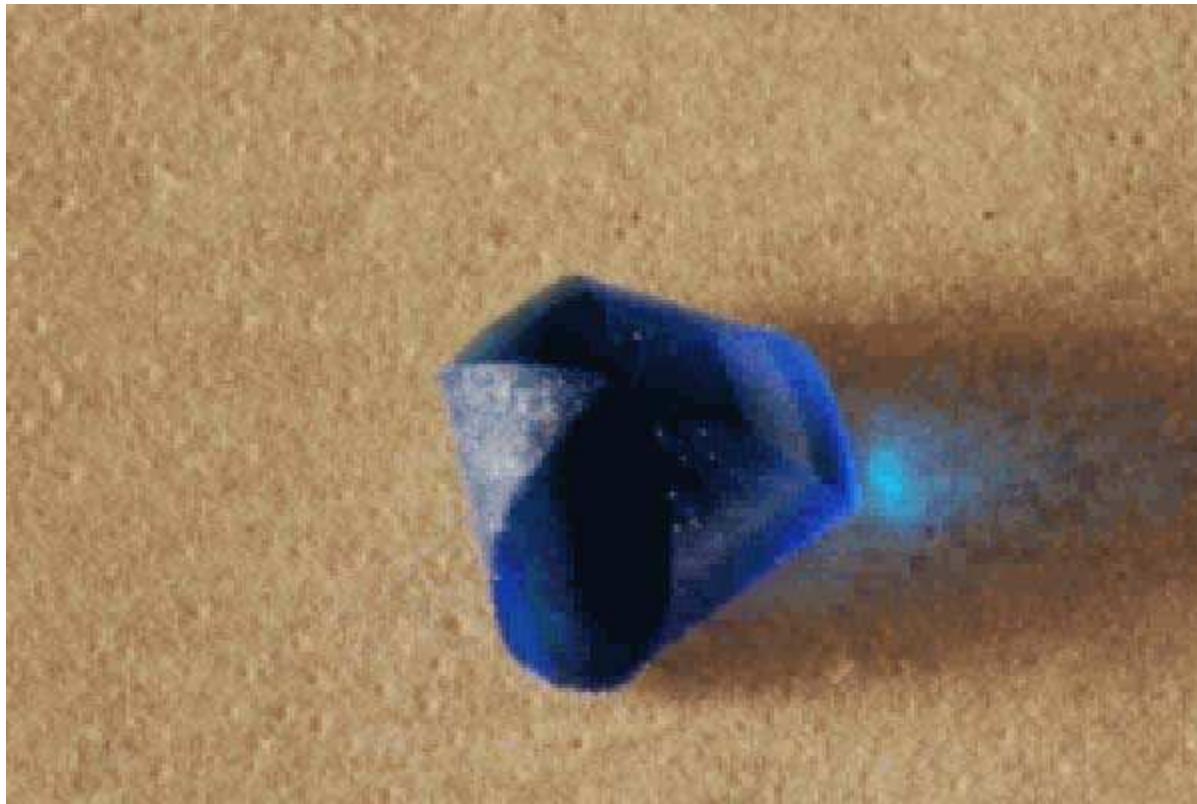
микро/нано



$$L_{EC} = \left(\frac{Eh^3}{\gamma} \right)^{1/2}$$

эластокапиллярная
длина

Эластокапиллярность



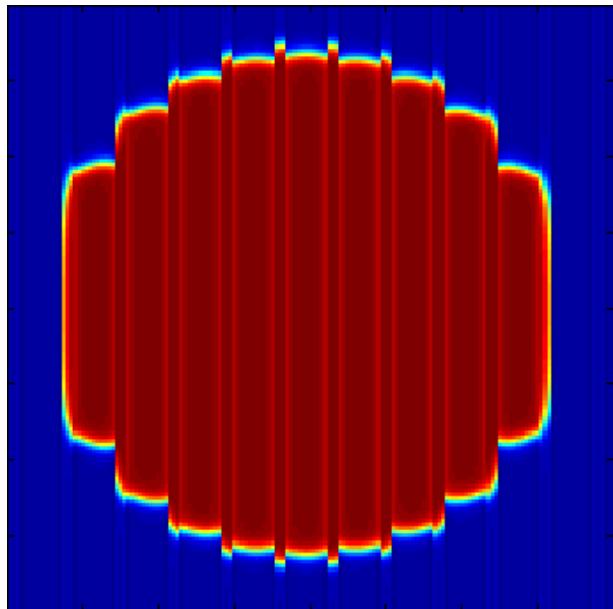
1 мм

Py et al

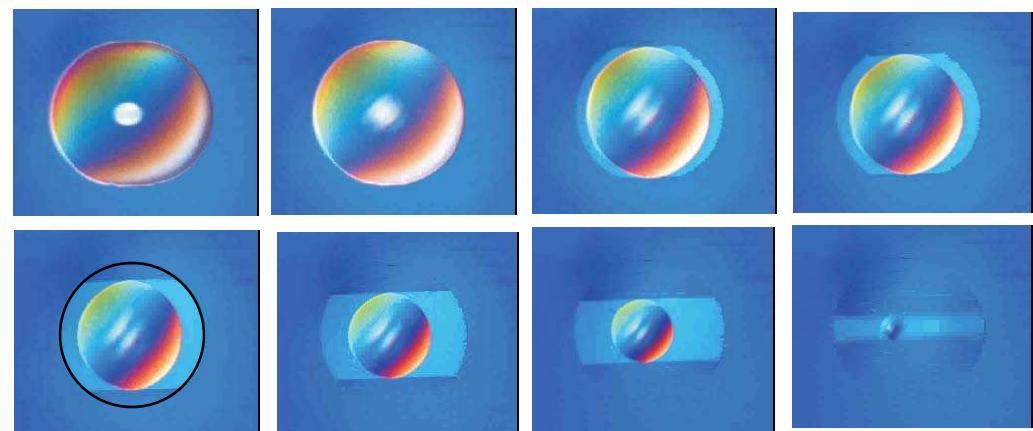
Материалы

Испарение капли Венцеля: frustrated wetting?

Как должно быть



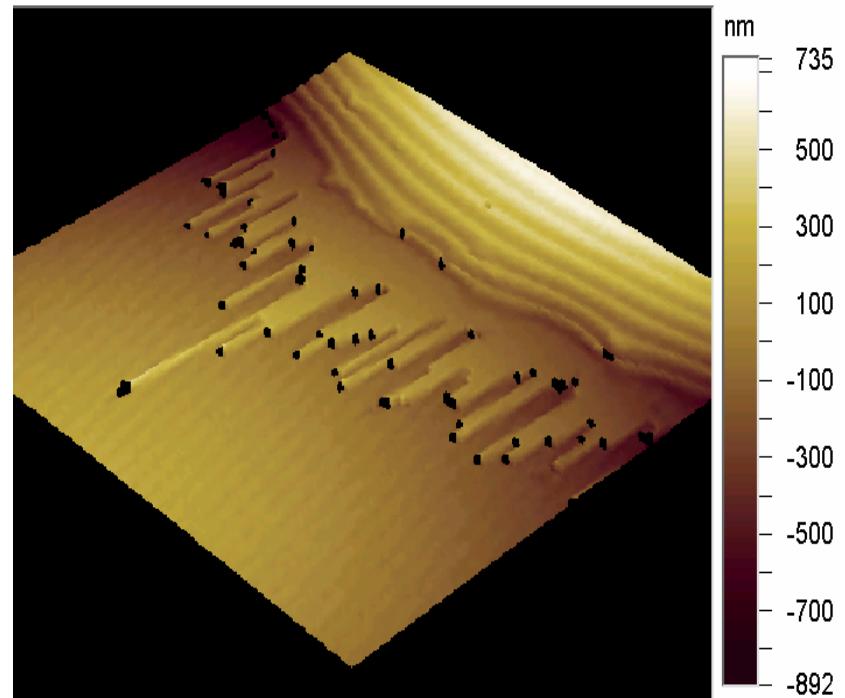
Что мы наблюдаем



Menges et al

*Yeomans,
de Gennes*

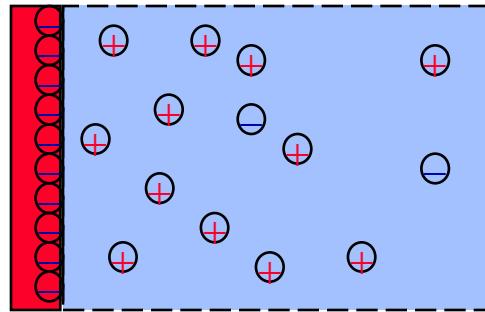
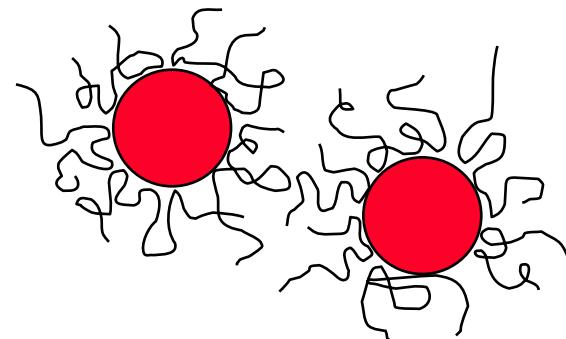
Испарение капли Венцеля: fingering



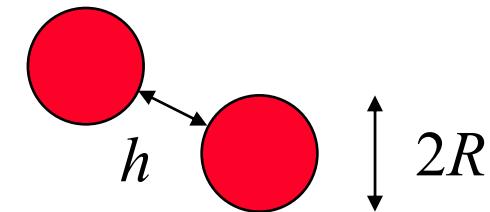
Гидродинамика+пиннинг

Mourran et al

Неприлипающие капли. Расклинивающее давление (поверхностные силы)



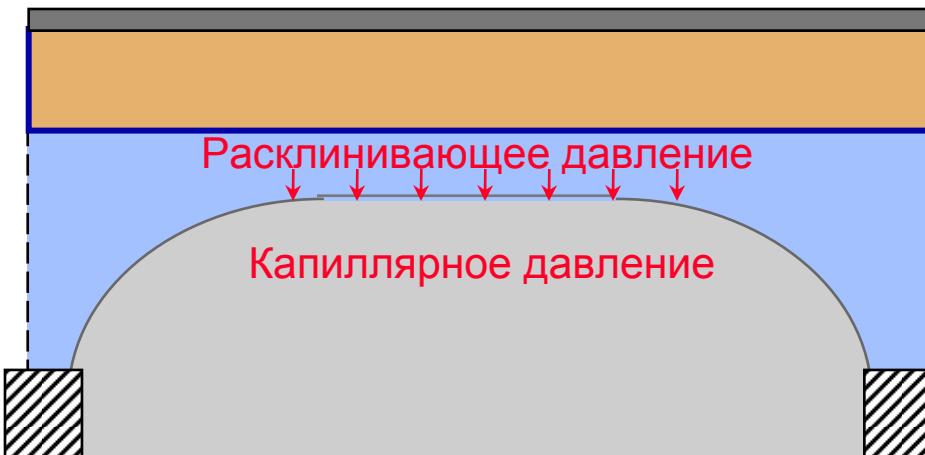
$$F_{el} = BR \exp(-h\kappa)$$



$$F_{vdW} = -\frac{AR}{12h^2}$$

(Дебаевская длина задаёт новый масштаб 1-100 нм)

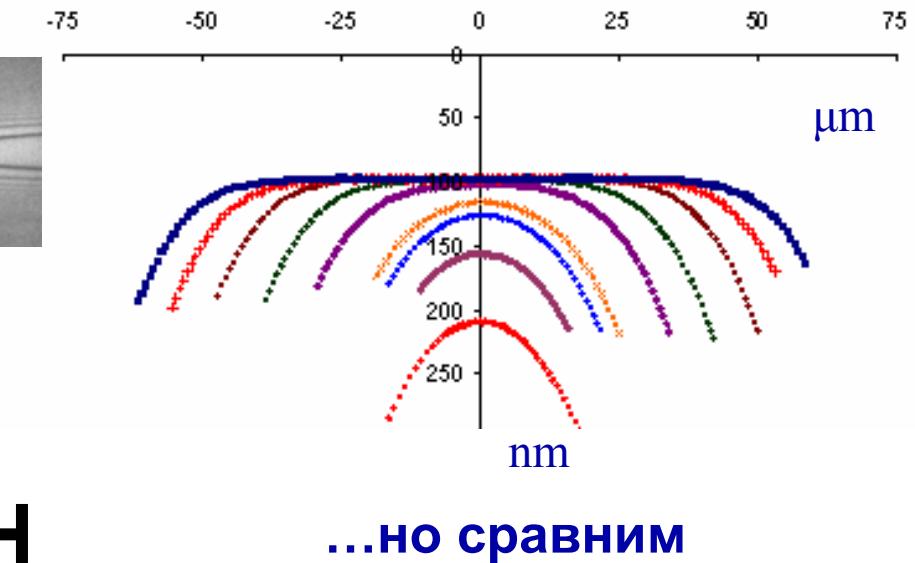
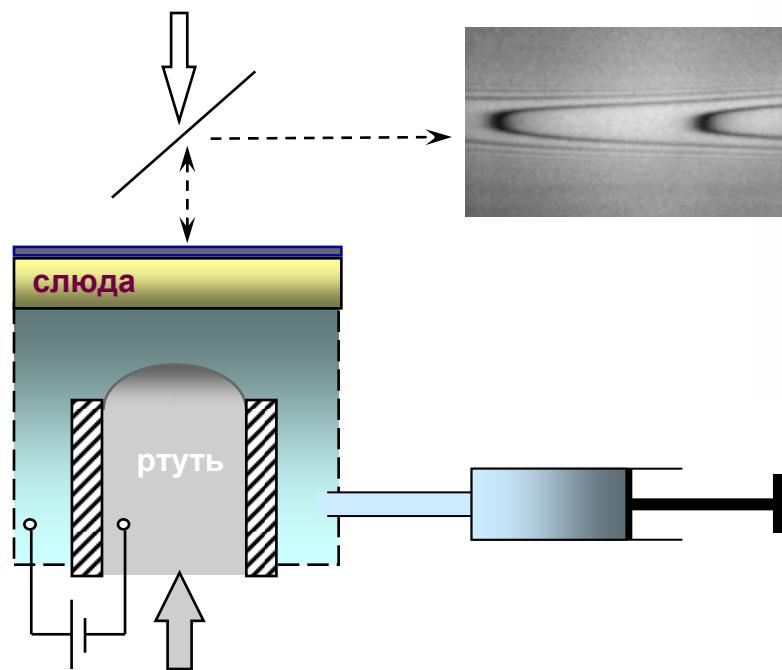
Если мы увеличиваем отталкивающее расклинивающее давление, капля уплощается:



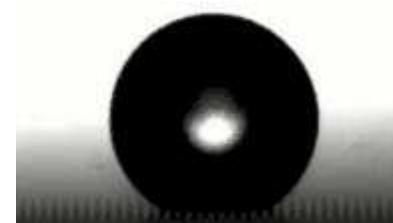
$$\cos \theta = 1 + \frac{\Pi_0 h_0}{\gamma} + \frac{1}{\gamma} \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh$$

Frumkin & Derjaguin

Измерение поверхностных сил. Неприлипающие капли



...но сравним



Аппарат для измерения сил

Connor and Horn
Clasohm et al

супергидрофобная
поверхность

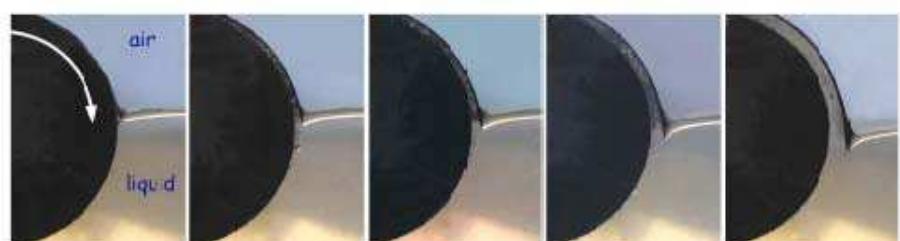
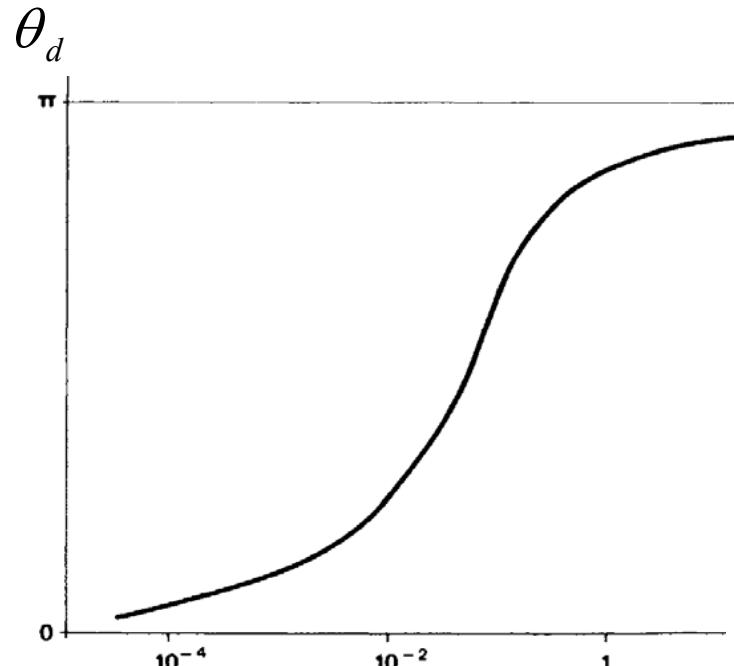
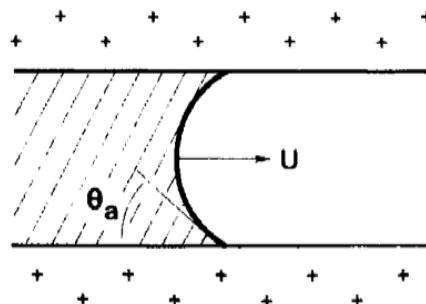
нагретая
поверхность

Применение супергидрофобности: Прогулки по воде



J.Bush

Динамический краевой угол



$$\theta_d \sim \left(\frac{\mu V}{\gamma} \right)^{1/3} = Ca^{1/3}, Ca \ll 1$$

Tanner

Quere

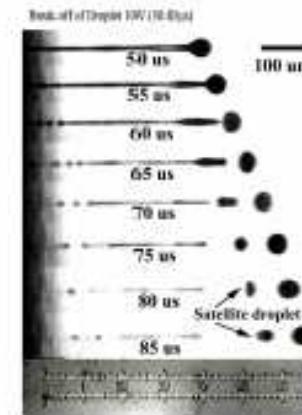
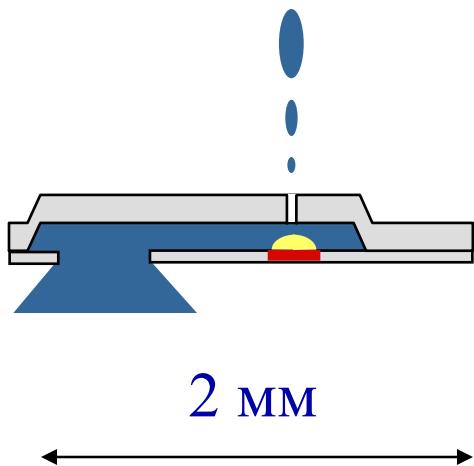
$\theta_d \rightarrow \pi, Ca \gg 1$

Часть 2

Микро- и нанофлюидика

Одно из основных приложений микрофлюидики

Струйная печать

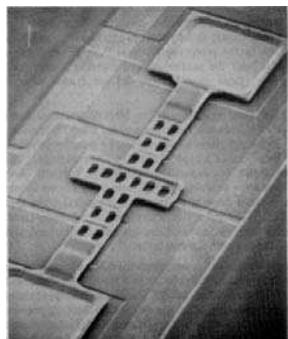


Релеевская неустойчивость

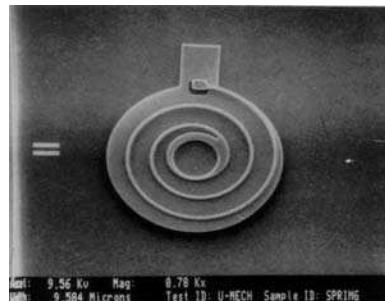
Микроэлектромеханические системы

Все типы микрообъектов были сделаны в 80-е годы

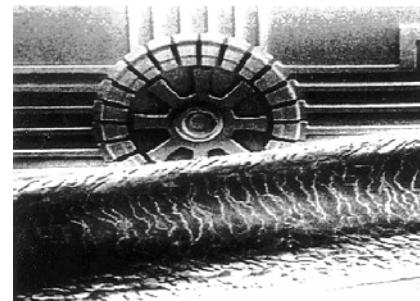
Балка



Пружина



Колесо



Сложные
объекты



Гонка в направлении миатюризации



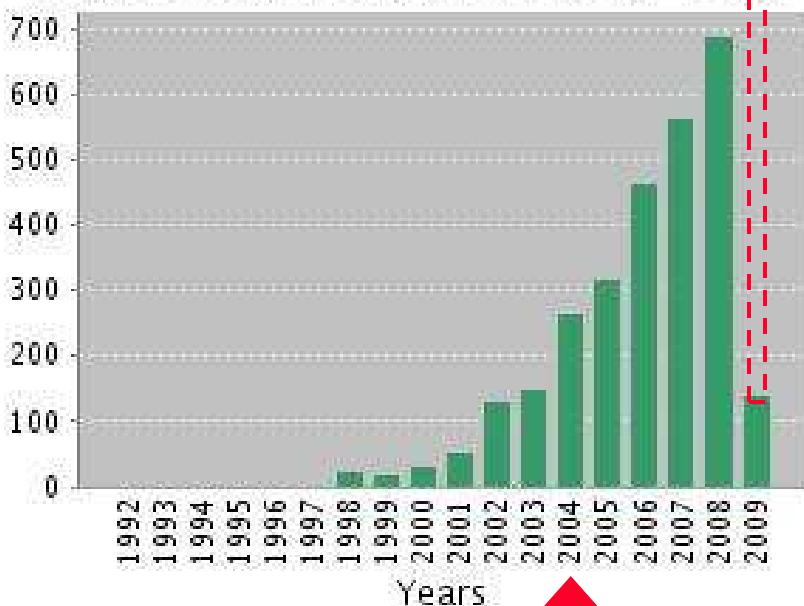
Потоки в микро/наноканалах, нанопорах

Возрастание роли поверхностных эффектов
создаёт новые проблемы и управляет
механикой жидкостей.

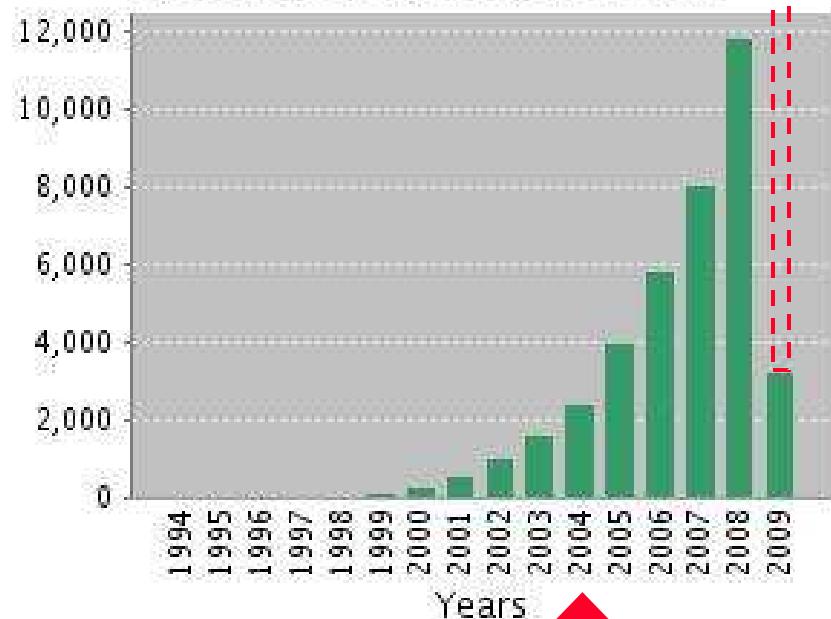
Нано отличается от микро!

Микрофлюидика: штурмовое развитие

Published Items in Each Year



Citations in Each Year



Web of Science
15 марта 2009

Начало приоритетной программы
DFG

Микрофлюидика

Приложения

- Обнаружение биооружия
- Допинг-контроль
- Мониторинг окружающей среды
- Point-of-care медицинская диагностика

Вызовы и преимущества

- Малые количества реагентов
- Специфичность, чувствительность
- Интеграция и автоматизация
- Портативность и надёжность
- Потенциал для параллельного анализа
- Новая функциональность



I-STAT Corp.
www.i-stat.com

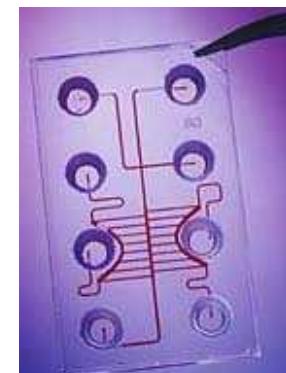


Illumina
www.illumina.com

©2006, Illumina Inc. All rights reserved.



Caliper LS
www.caliperls.com



Новые инструменты для биологического обнаружения
и анализа

Междисциплинарные возможности

Вязкие течения ламинарны => Обычные механические воздействия становятся неэффективными

$P_0 + \Delta P$

P_0

Poiseuille



$\Delta P \sim 10$ бар
(100 м)



Eg : $V=1$ мм/с, $L=1$ см, $\eta=10^{-3}$ Па.с ... ΔP ?

$$h=1\text{мм}$$

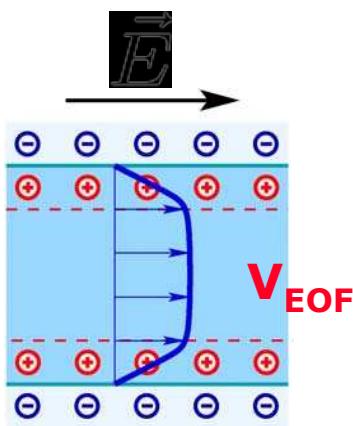
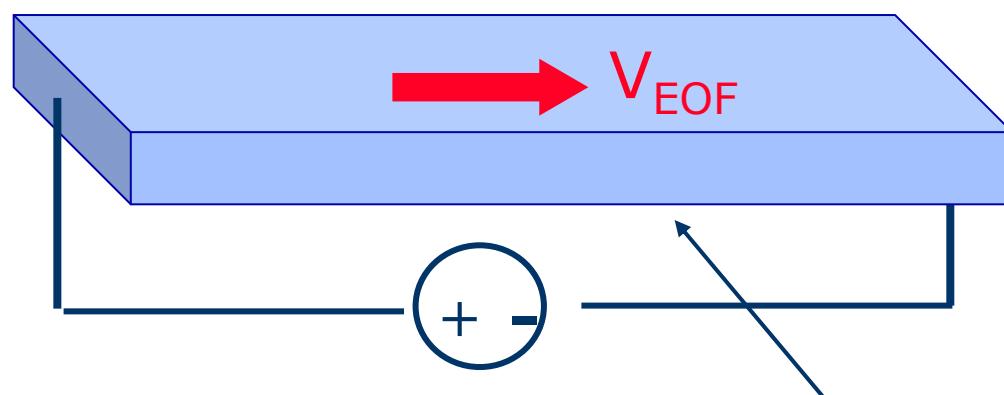
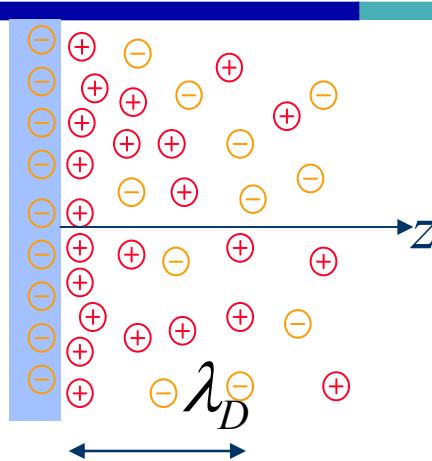
$$\Delta P=0.1 \text{ Па}$$

$$h=100 \text{ нм}$$

$$\Delta P= 100 \text{ бар} (10^7 \text{ Па}) !$$

$\Delta P \sim 1$ бар

Более эффективное решение: Электроосмос



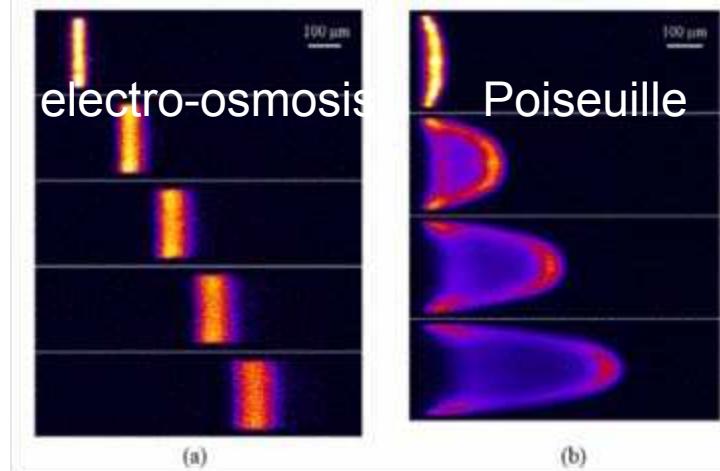
- Поток индуцирован электрическим полем
- Берёт начало в диффузном Дебаевском слое

$$V_{EOF} = -\frac{\epsilon \zeta}{\eta} E$$

Smoluchowski

Избыточный заряд только в Дебаевском слое ($\lambda_D \sim \text{нм}$)

Электроосмос



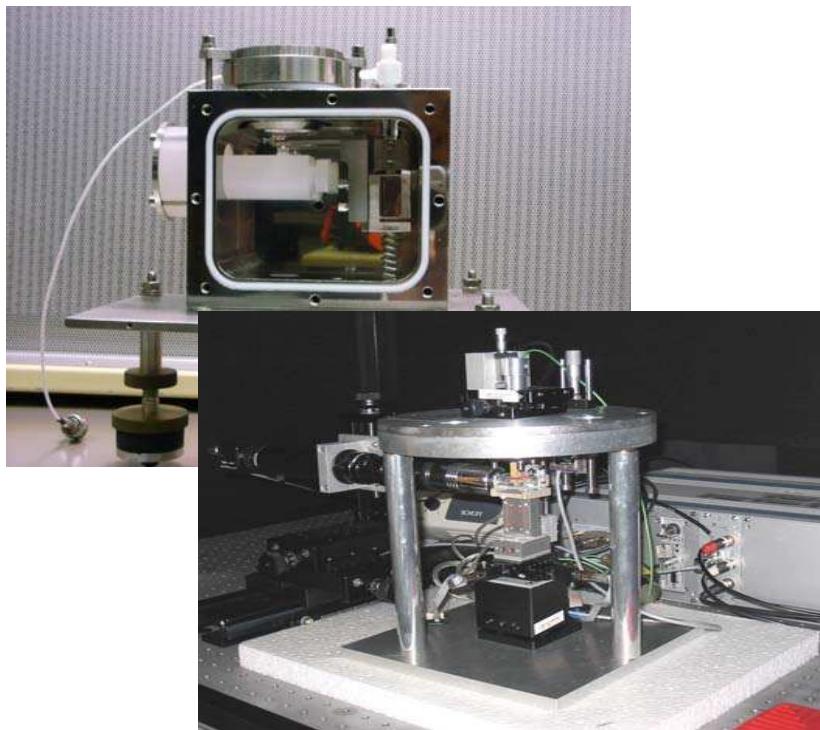
Плоское (plug)
течение

Гидродинамическая
дисперсия

Santiago et al

Методы нанодиагностики потоков

Непрямые



SFA, AFM и т.д.

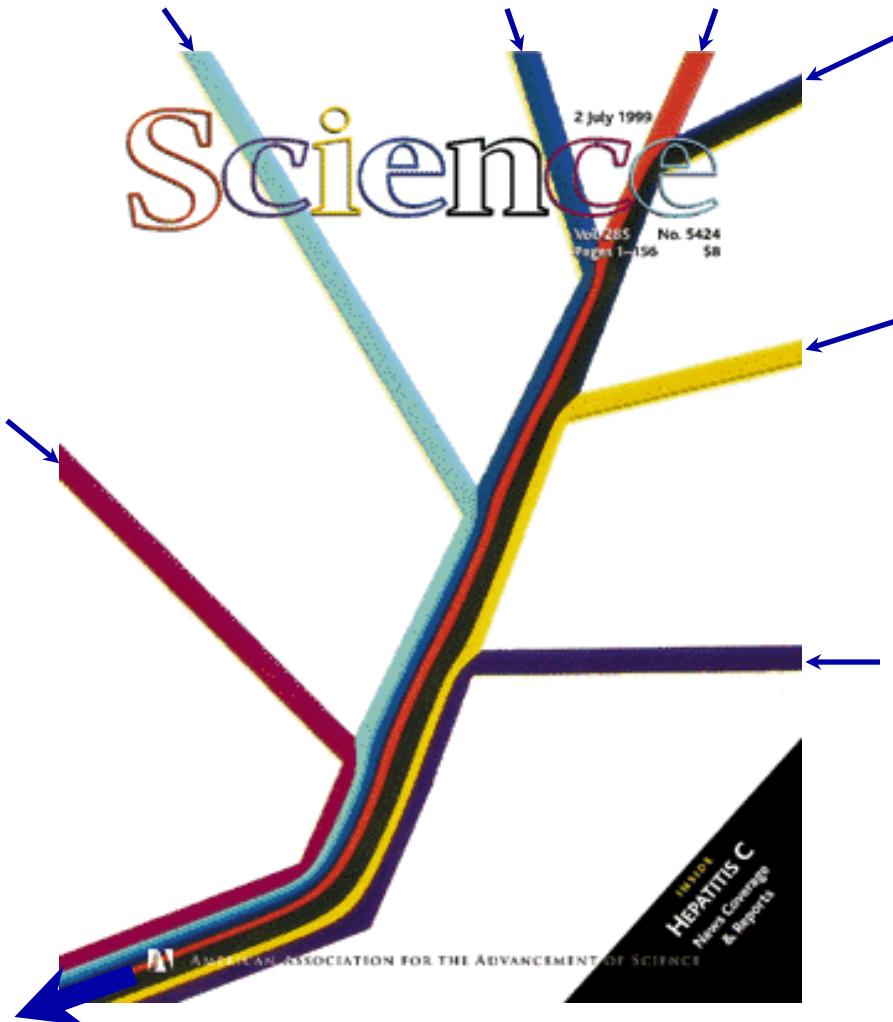
Прямые (велосиметрия)



DF-FCS, micro-PIV, TIR-FRAP, TIRV и т.д.

Течения ламинарны=>перемешивание затруднено

Kenis et al

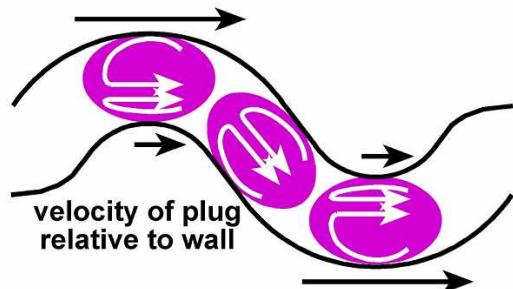


Цели...

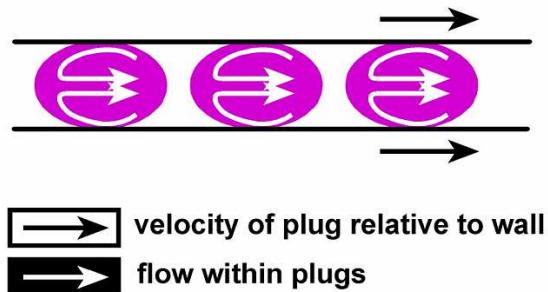
- Использовать поверхности
 - оптимизировать поверхностные явления
 - Использовать последние достижения в (nano) инженерии поверхностей

- Дизайн новых материалов и устройств
 - bottom-up like («снизу вверх») подход для флюидики
 - Поиск новых функциональностей?

Решение: Цифровая микрофлюидика (быстрое перемешивание)

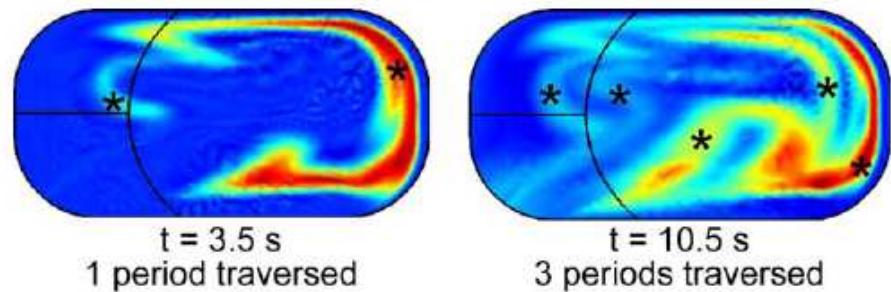
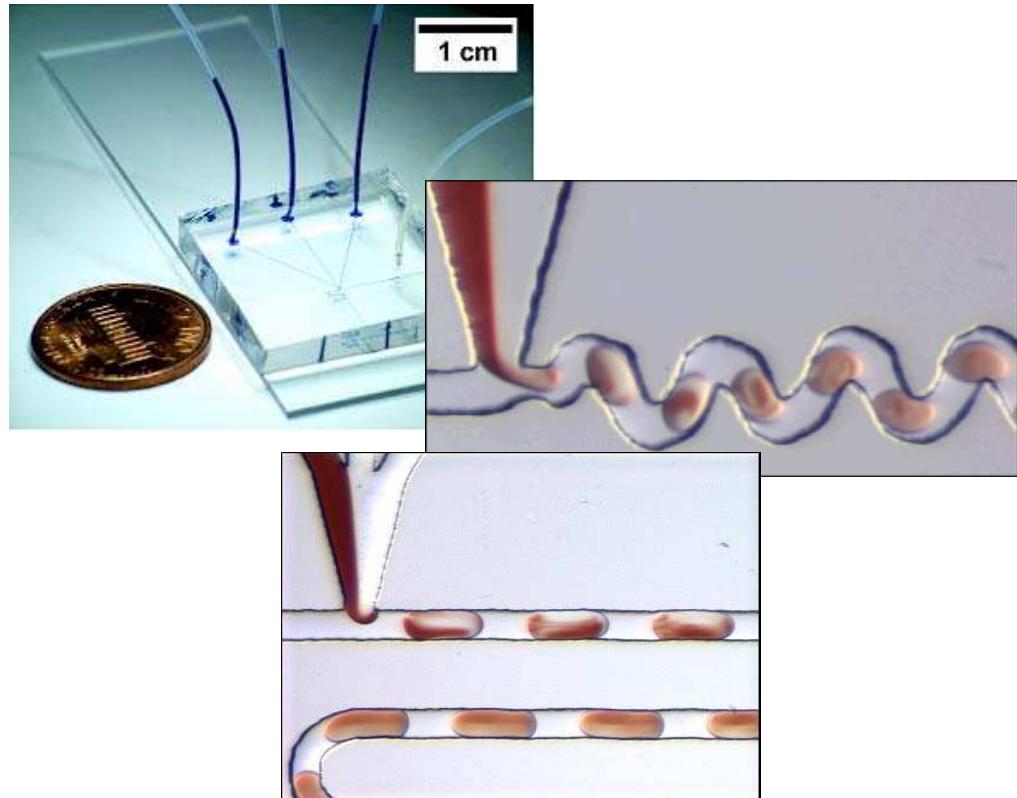


волнистый канал

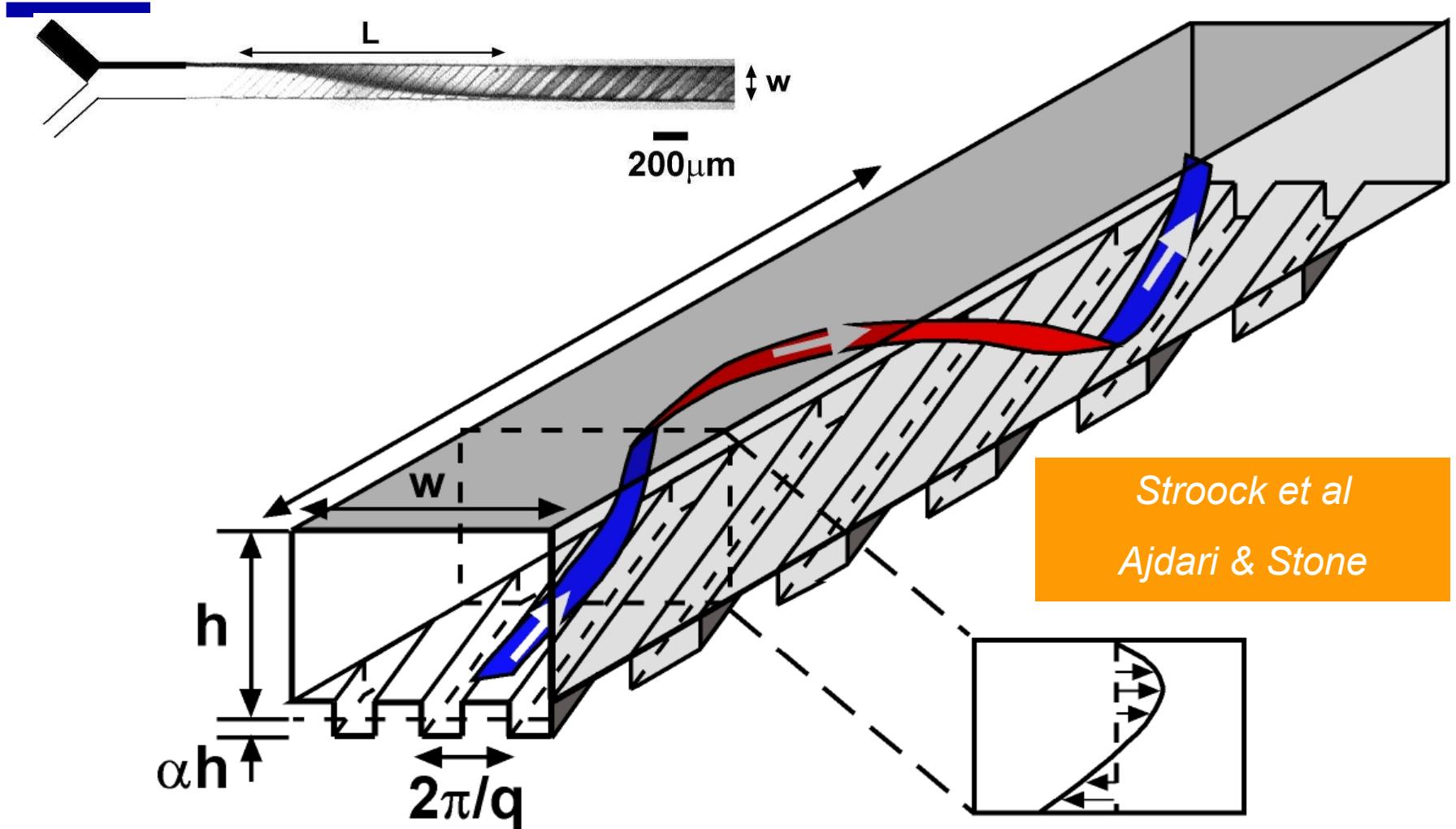


прямой канал

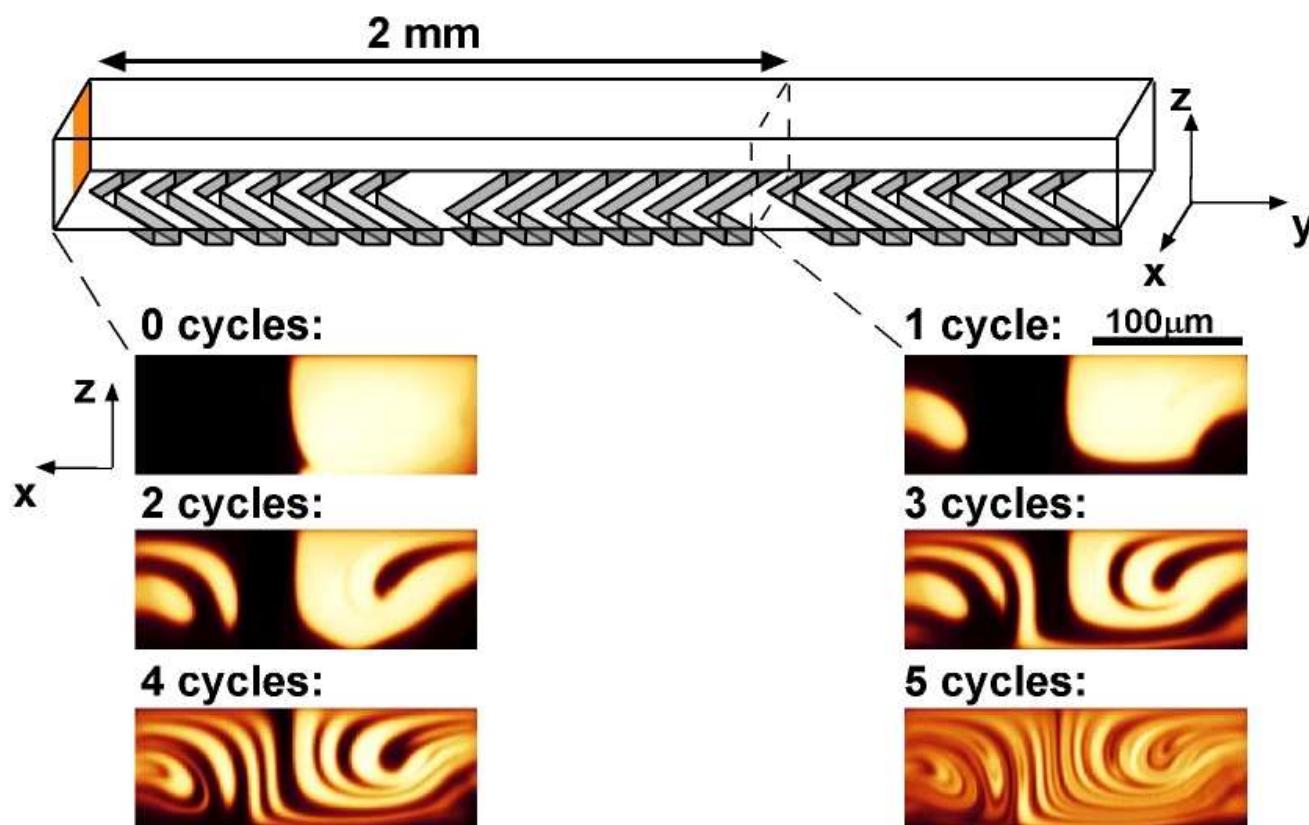
Ismagilov and Whitesides



Другое решение: Feeling groovy ... (быстрое пеемешивание)



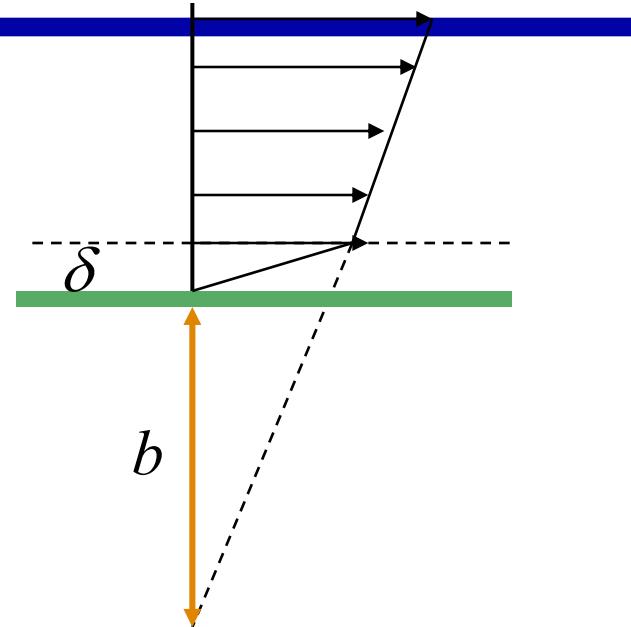
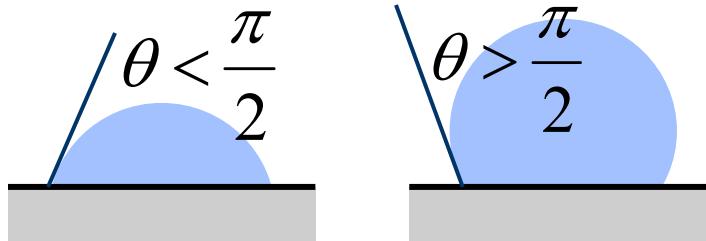
Пассивный хаотический миксер



Работает при $Re=0$

Гидродинамическая дисперсия
также уменьшается
Легко интегрируем

Решение: Скольжение versus (не)смачивания (быстрое течение)



Изменить граничные
условия на

$$\nu_s = b \partial_n \nu$$

Sobolev & Churaev

Vinogradova

Barrat & Bocquet

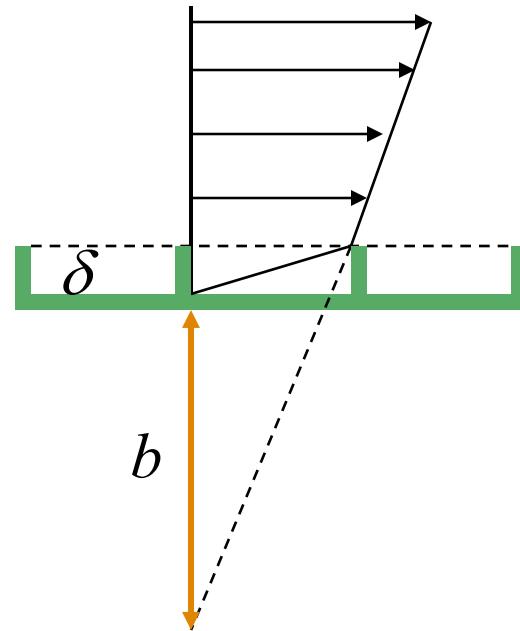
Сёрфинг на «воздушной
подушке»

$$b = \delta \left(\frac{\mu_L}{\mu_V} - 1 \right) \approx 50\delta \quad b < 100 \text{ nm}$$

Недостаточно для ускорения течения в
микроканалах... ($\nu \sim 1 + b/4h$)

Уменьшение трения

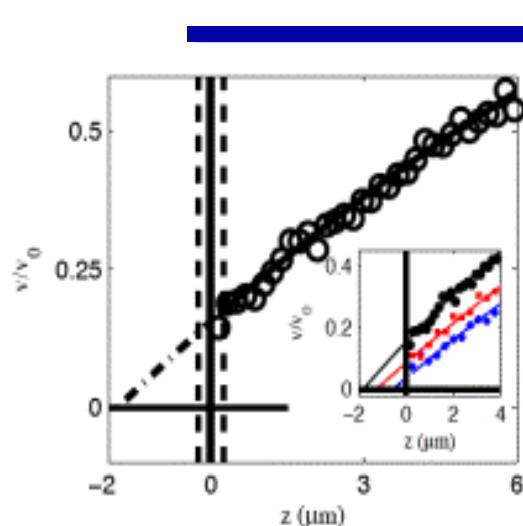
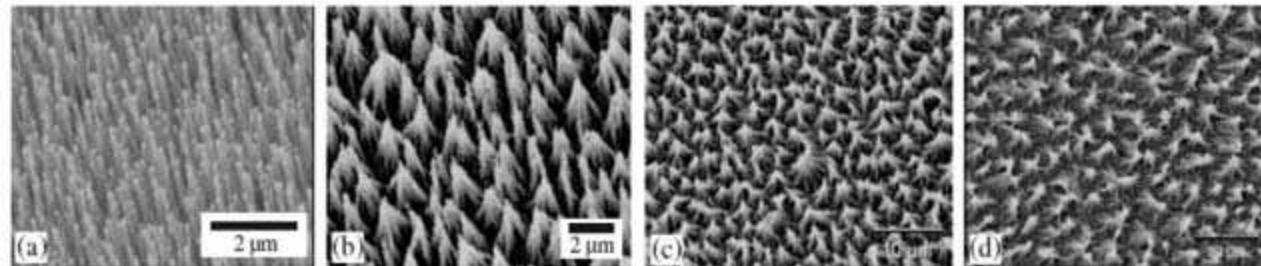
Супергидрофобное скольжение



b – эффективная величина

Лес нанотрубок на стенке микроканала

Гидрофобизация функционализацией тиолами



Размер
текстуры L

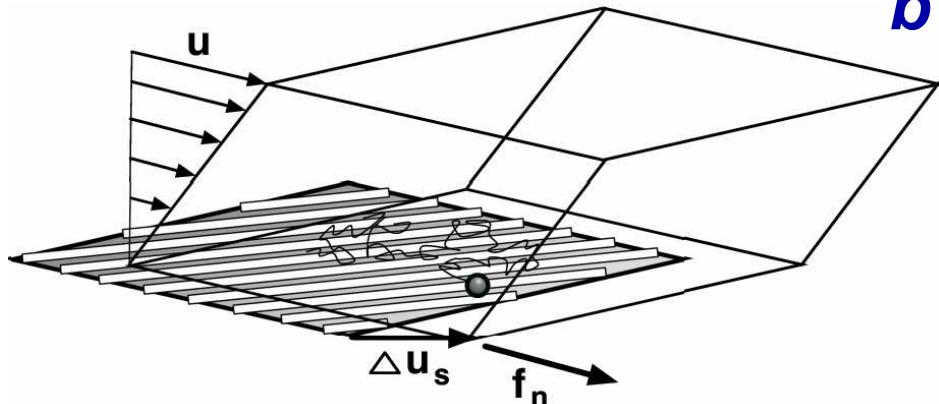
Микронное
скольжение

μ -PIV

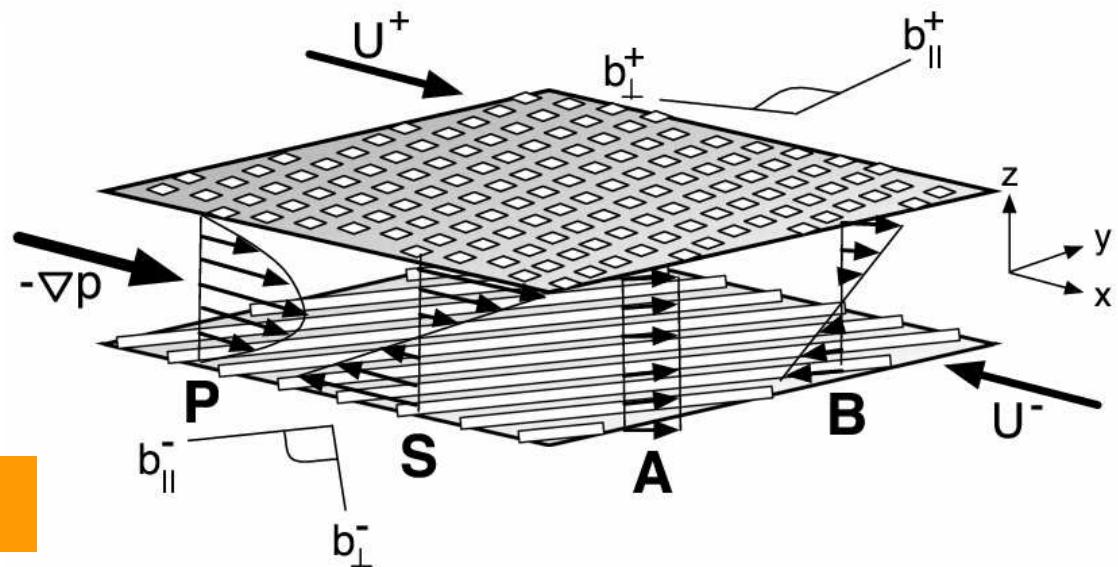
Joseph et al

Супергидрофобное скольжение

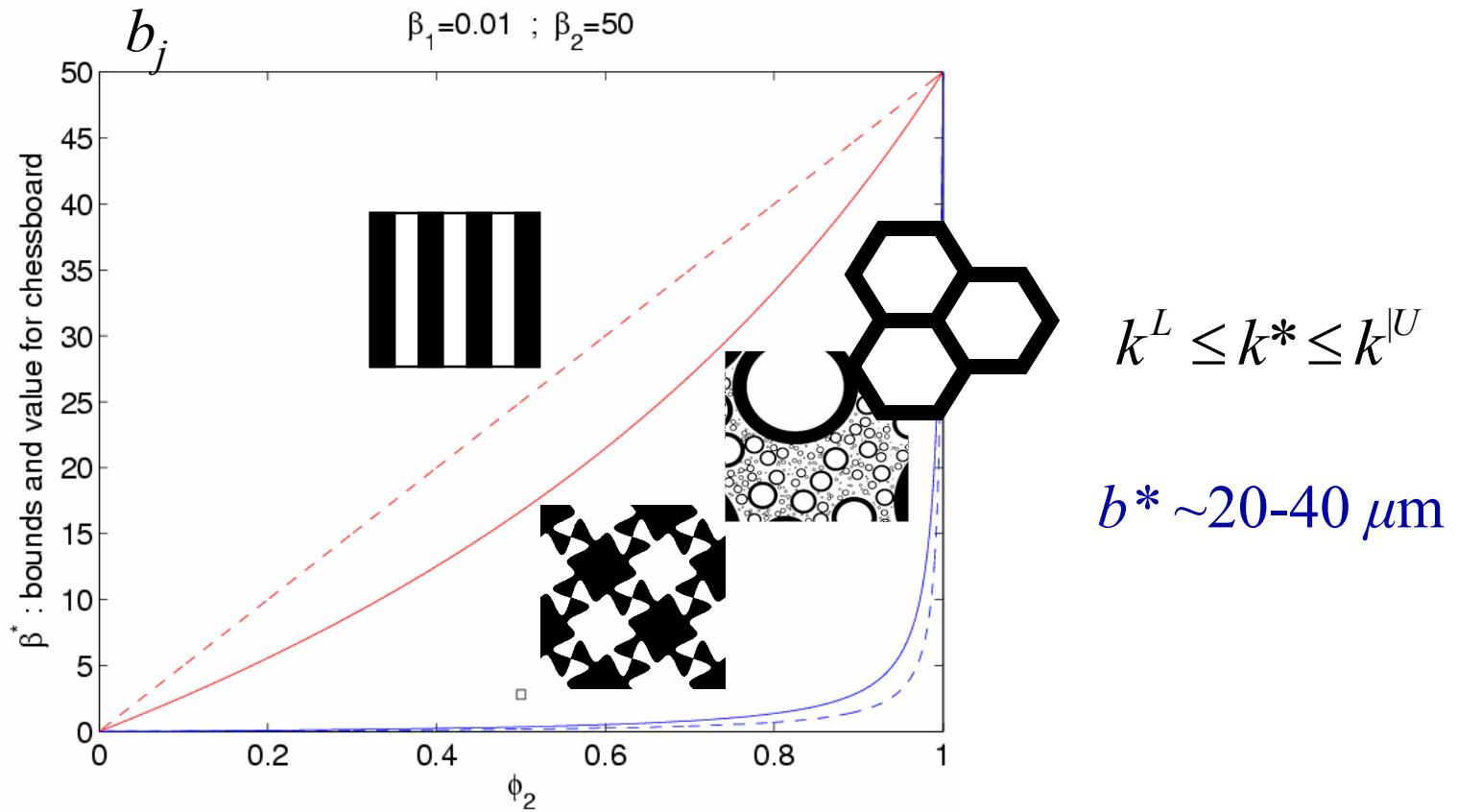
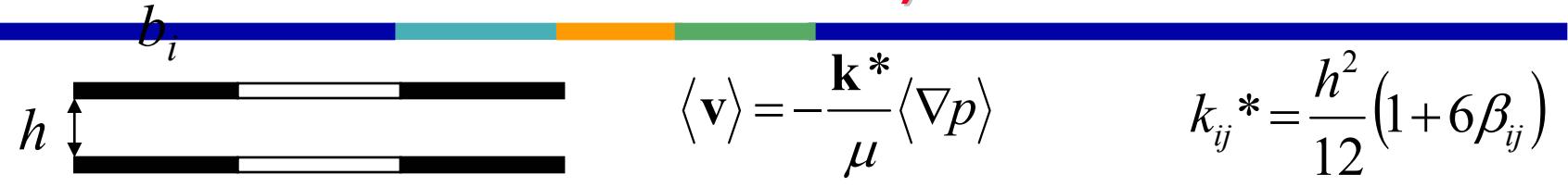
b – в общем случае тензор



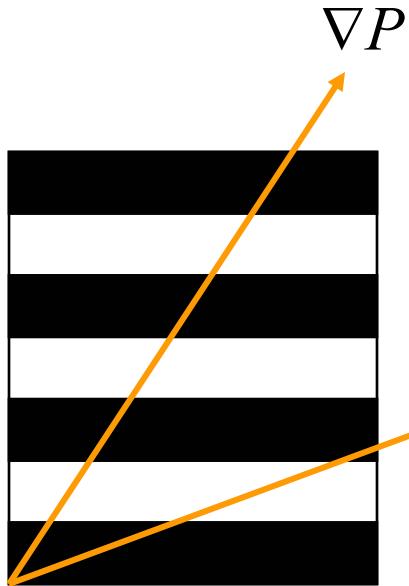
$$\mathbf{v}_s = \mathbf{b}(\hat{n} \cdot \nabla \mathbf{v})$$
$$\mathbf{b} = \{b_{ij}\}$$



Эффективное скольжение по узору (тонкий канал)



Поперечные течения



$$\lambda = \frac{\tilde{k}}{\langle k \rangle} = \frac{5}{4} \quad (\sim 51^\circ)$$

$$V \quad \left| \frac{V_Y}{V_X} \right| \rightarrow \frac{9}{40} \quad (\sim 13^\circ)$$



Направление скольжения не совпадает с направлением сдвига или градиента давления

Feuillebois et al

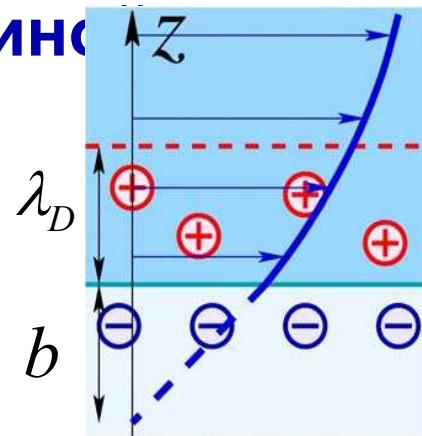
Хаотические миксеры, сепараторы

Осмос на скользкой поверхности

- Нанометровое скольжение, но большое по сравнению с межфазной толщиной
- Назад к электроосмосу

Muller et al, Joly et al

$$b \geq \lambda_D$$



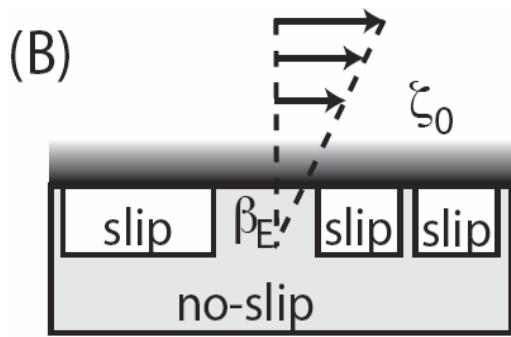
Ожидается огромный
эффект!

$$V_{EOF} = -\frac{\varepsilon}{\eta} V_0 \left(1 + \frac{b}{\lambda_D} \right) E$$

Другие «interfacially driven» явления ведут к тому же эффекту

Электрокинетика с эффективным скольжением (широкий канал, тонкий DL)

Постоянный

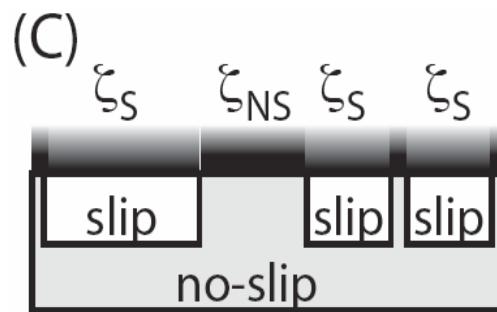


$$U_{slip}^{EOF} = U_0^{EOF} \left(1 + \frac{\beta_{eff}}{\lambda_D} \right)$$

Same effective slip
for
any “microscopic”
slip

Толстый DL будет эффективнее=>новые
заряженные полимеры?

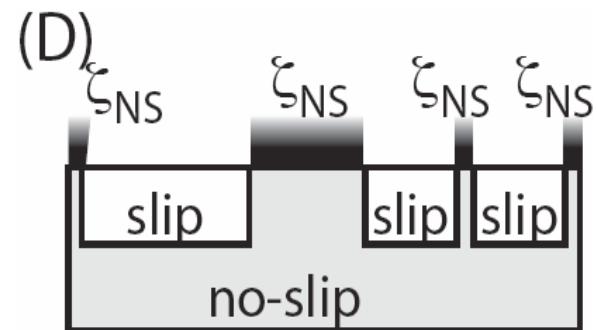
Постоянные на участках ζ, β



$$U_{slip}^{EOF} = U_0^{EOF} \left(1 + \frac{\zeta_S}{\zeta_{NS}} \frac{\beta_{eff}}{\lambda_D} \right)$$

Effective slip is sum of
•no-slip EOF
•Effective slip EOF

Незаряженные скользкие участки



$$U_{slip}^{EOF} = U_0^{EOF}$$

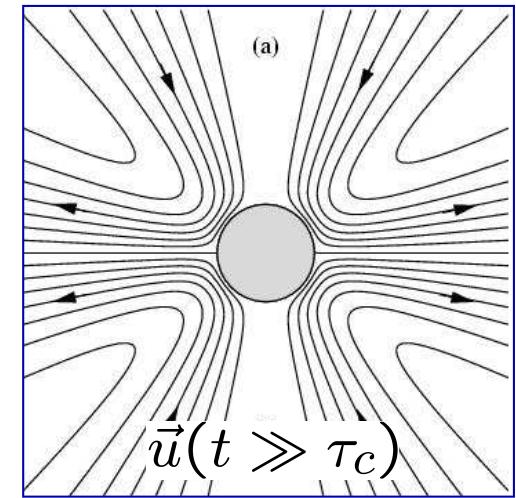
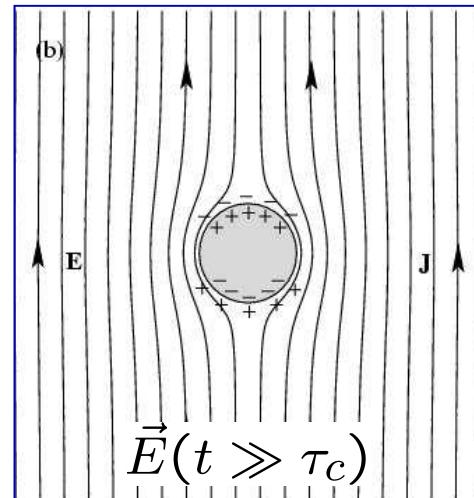
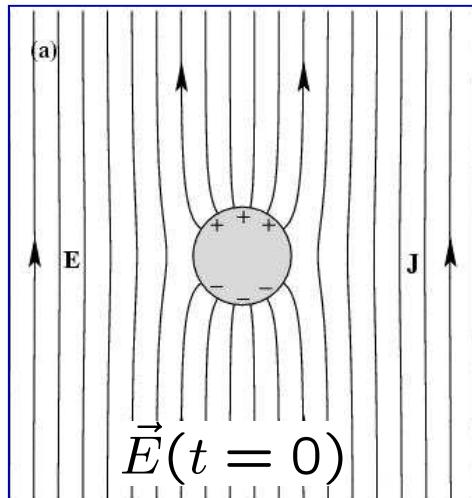
Slip has no effect!
EOF as if no-slip,
uniform

Squires
Bazant et al.

“Электро-осмос индуцированного заряда” (ICEO)

= нелинейное электро-осмотическое скольжение на поляризуемой поверхности

Пример: Незаряженный металлический цилиндр во внезапно приложенном DC поле



Murtsovkin

Bazant & Squires

$$\zeta \sim ER \Rightarrow u \sim \varepsilon R E^2 / \eta$$

ICEO поток сохраняется в AC поле.

AC alternating current (переменный ток)

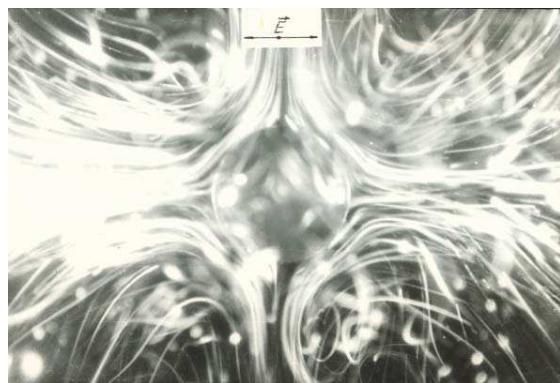
DC direct current (постоянный ток)

$$u = -\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} E$$

- нельзя использовать AC,
- подвижность не зависит от формы и размера

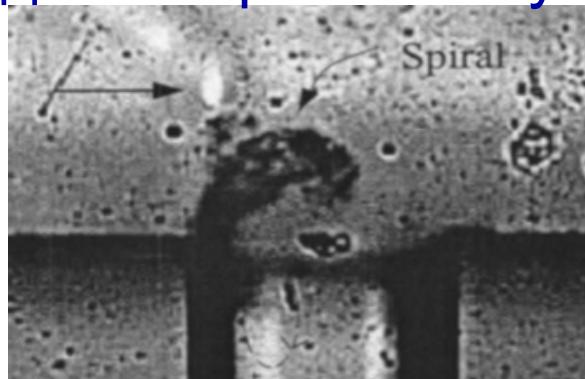
Нелинейная электрокинетика

ICEO течение



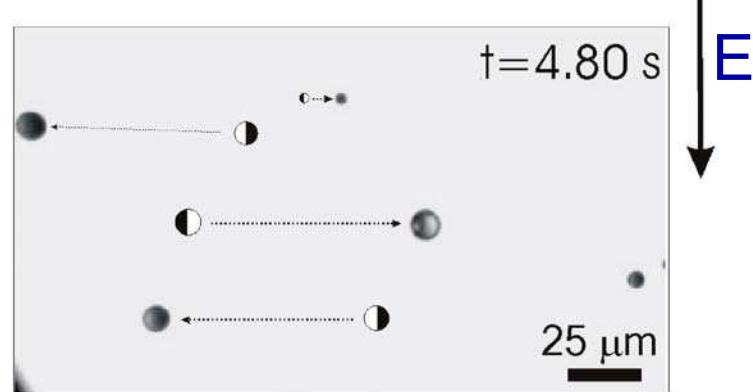
Murtsovkin

DC диэлектрический угол



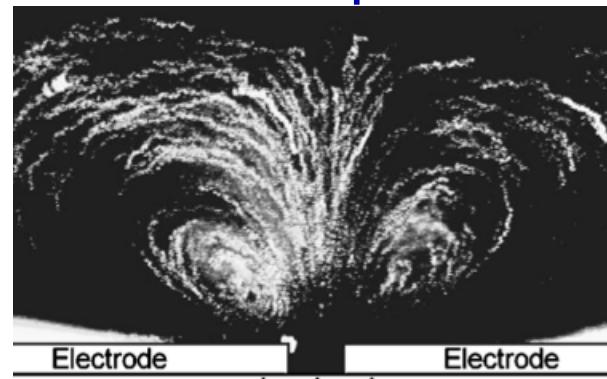
Tamida & Chang

ICEP движение частиц



Bazant et al

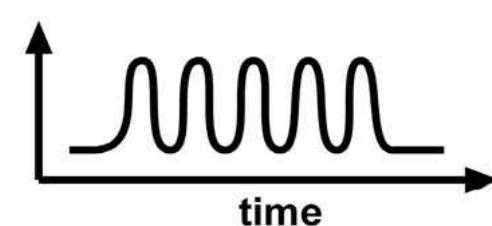
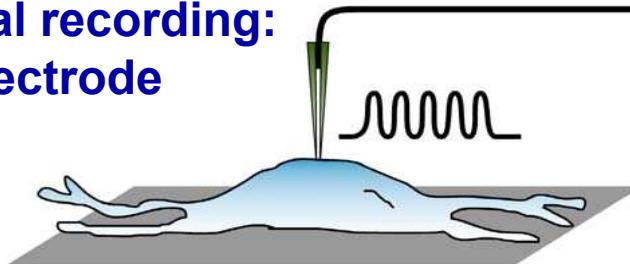
AC электроосмос



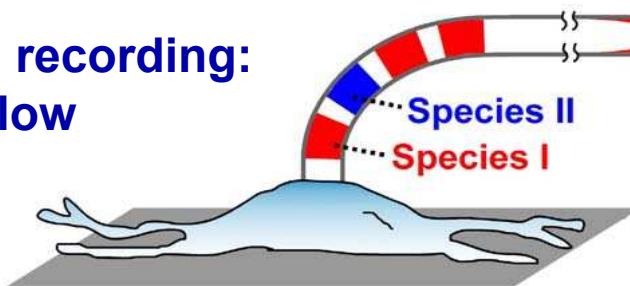
Ajdari et al

Приложение: Химическая стимуляция, регистрация

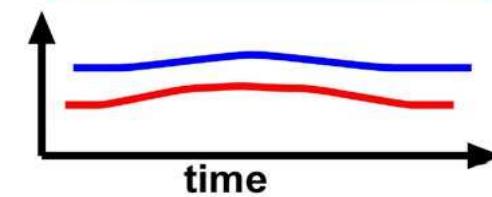
electrical recording:
microelectrode



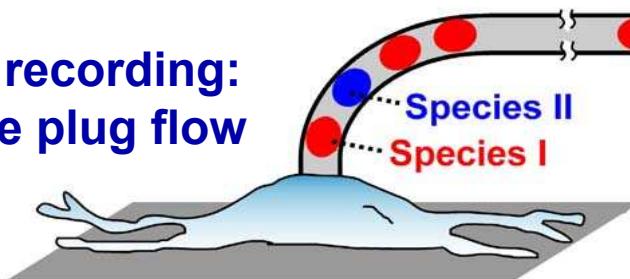
chemical recording:
laminar flow



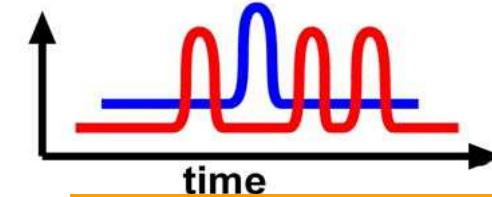
high dispersion and loss to walls



chemical recording:
two-phase plug flow

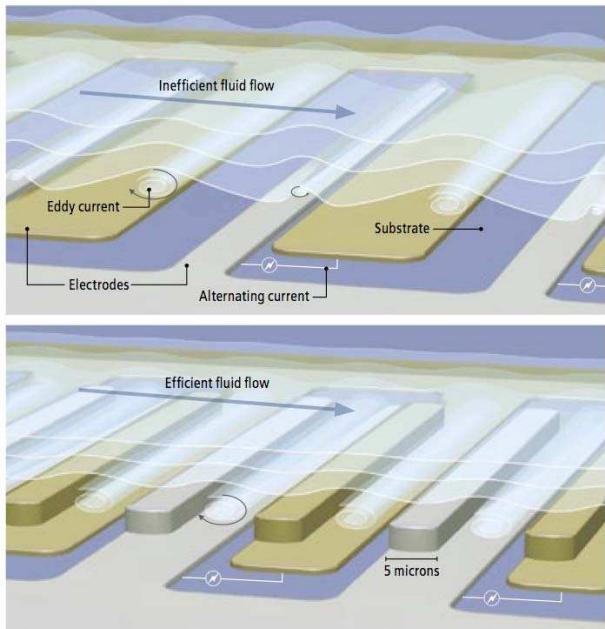


no dispersion and no loss to walls



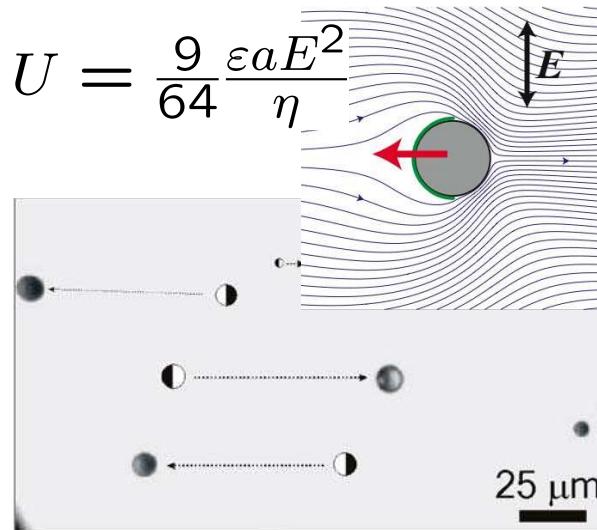
Приложения нелинейной электрокинетики

АСЕО насос

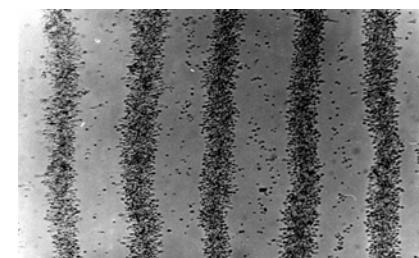
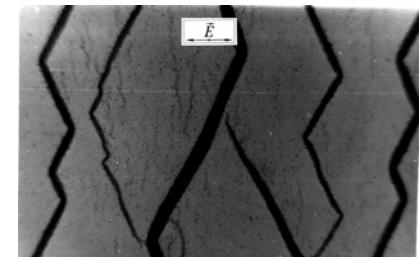


Ajdari

сепарация



стационарные структуры

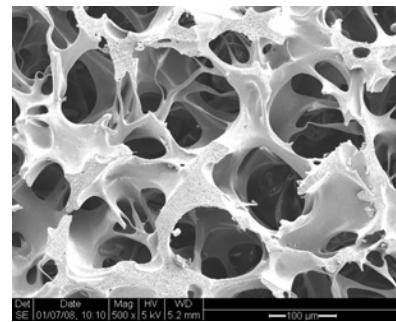
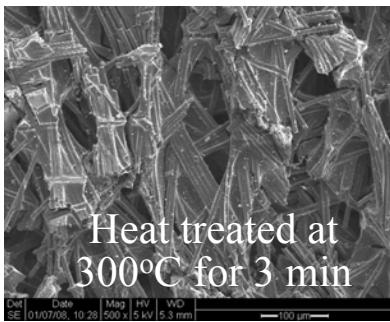
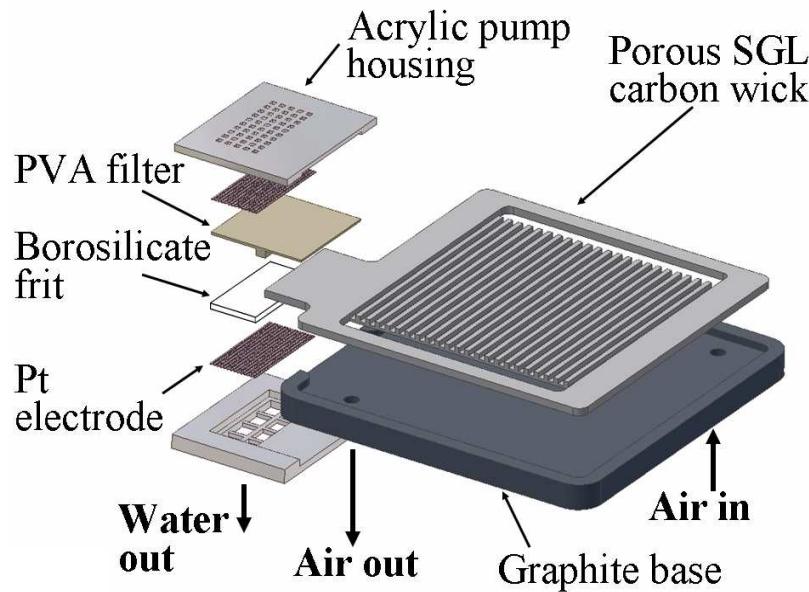


Murtsovkin

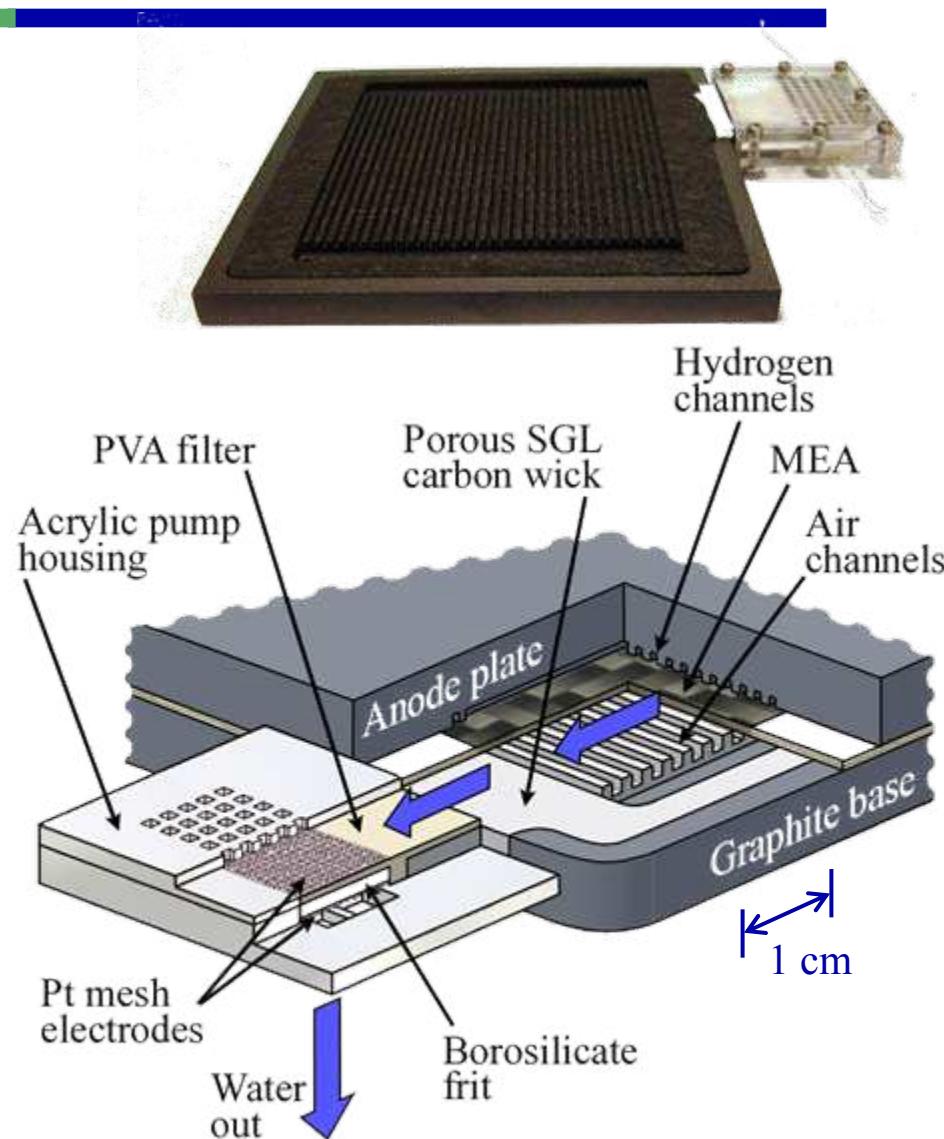
Ранее: диэлектрофорез, электрокинетика второго рода и т.д

Приложение: ЕО насос для топливных элементов

Cathode Plate Assembly

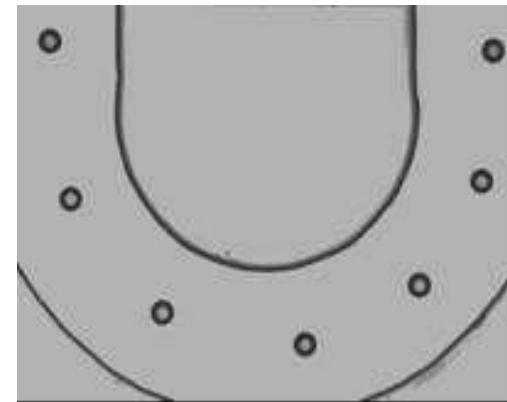
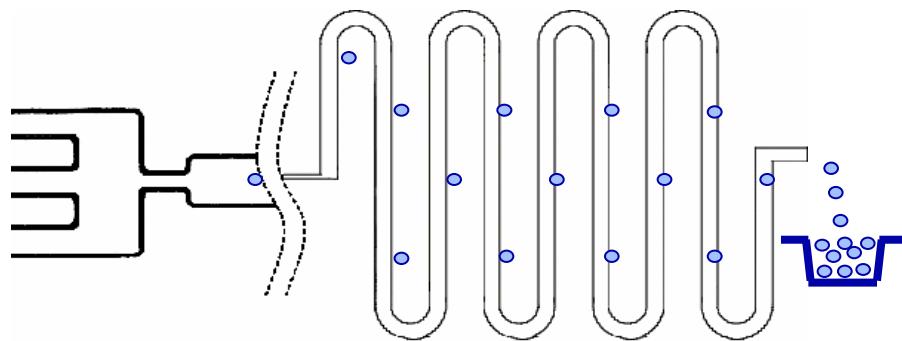


Santiago

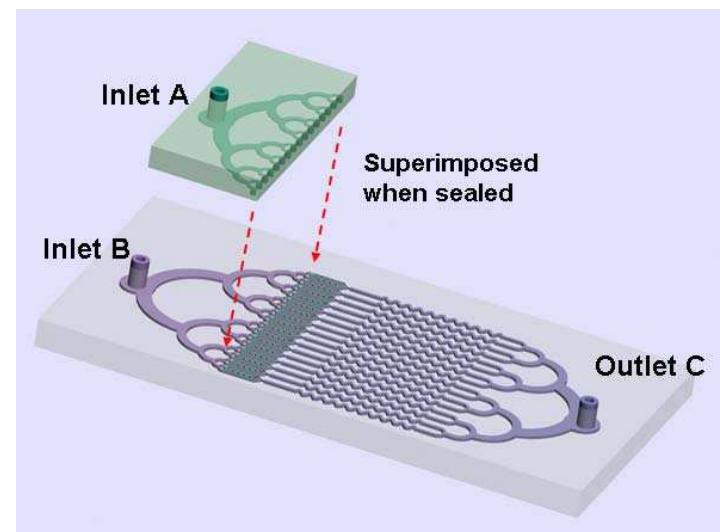
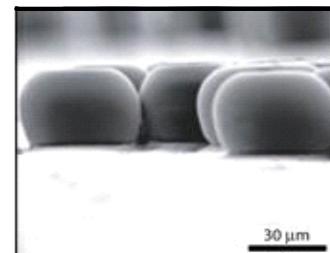
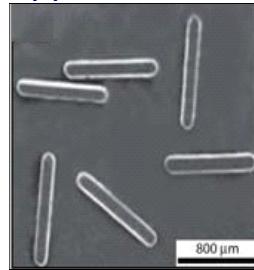
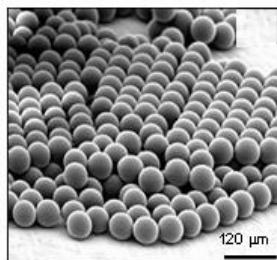


Приложение: Реактор для непрерывного синтеза полимерных частиц

Фото- или термоинициированное, redox полимеризация, гелеобразование



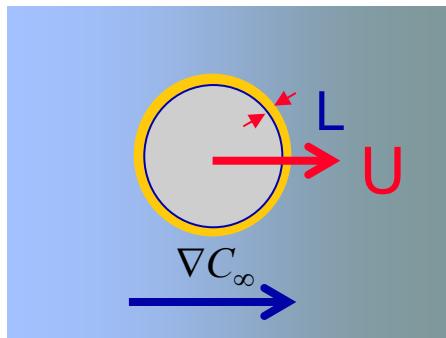
Синтез монодисперсных частиц с заданным размером, формой, внутренней структурой, морфологией и составом, управляемых посредством гидродинамики



Kumacheva & Whitesides

Диффузиофорез

Градиент растворённого вещества индуцирует движение частиц (подобно хемотаксису)



$$\eta \frac{v_S}{L} \approx \Gamma \times -k_B T \nabla c_0$$

Derjaguin, Prieve,
Anderson

Bocquet

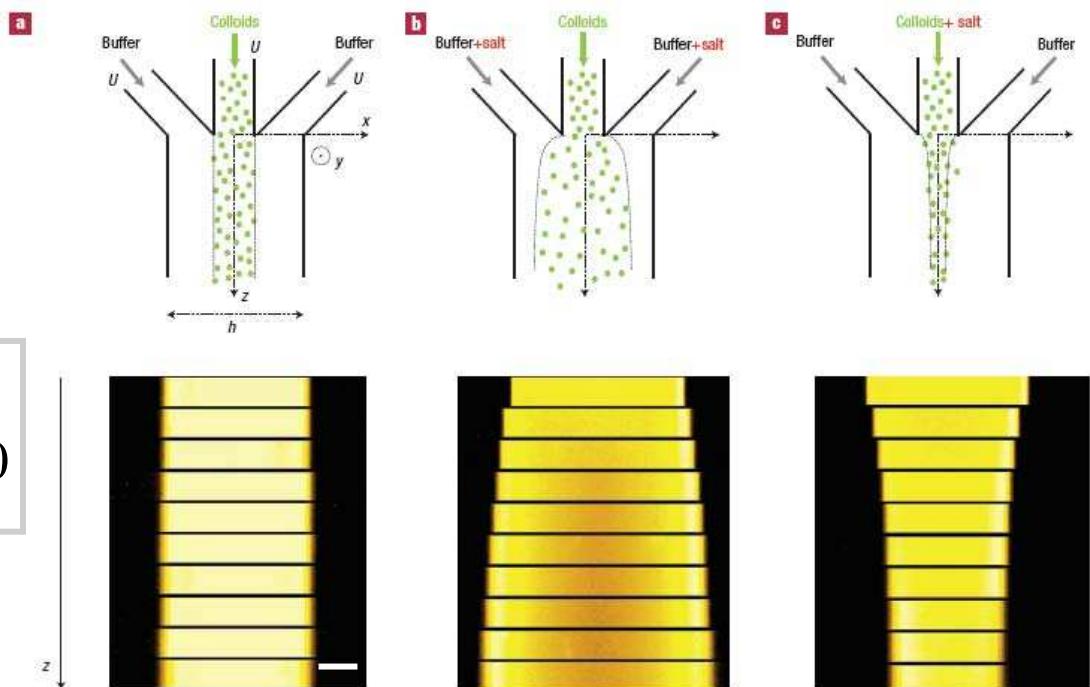


Figure 1 Solute-induced spreading or focusing of colloidal particles. A colloidal solution (fluorescein isothiocyanate (FITC)-labelled, 200 nm silica particles from Kisker in 1 mM TRIS buffer at a mass fraction of 0.005%; pH = 9) is injected with coflowing buffer into a ψ -shape microfluidic channel. All inlets have the same velocity $U = 5.95 \text{ mm s}^{-1}$. a-c, A solute (10 mM LiCl, NaCl or KCl) is added either to the coflowing buffer (b), to the colloidal solution (c) or to none of them (a). Although in the last case the colloid solution remains stationary (a) owing to the very small diffusivity of the colloidal particles, it does spread (b) or focus (c) whenever a solute gradient is imposed. In both cases, migration occurs towards the higher solute concentration. Images are recorded at various distances z (0, 3, 7, 11, 14.65, 23, 40, 50, 60 and 84 mm) from the inlet with a fluorescence charge-coupled device (CCD) camera (Orca AG, Hamamatsu) mounted on a microscope (Eclipse, Nikon) with a $\times 10$ objective. The horizontal scale bar is 50 μm .

Часть 3

Влияние на макроэффекты

От нано к макро: Отскок

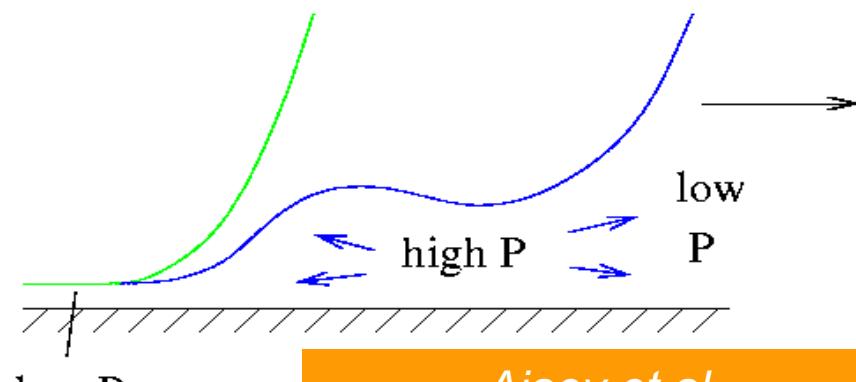
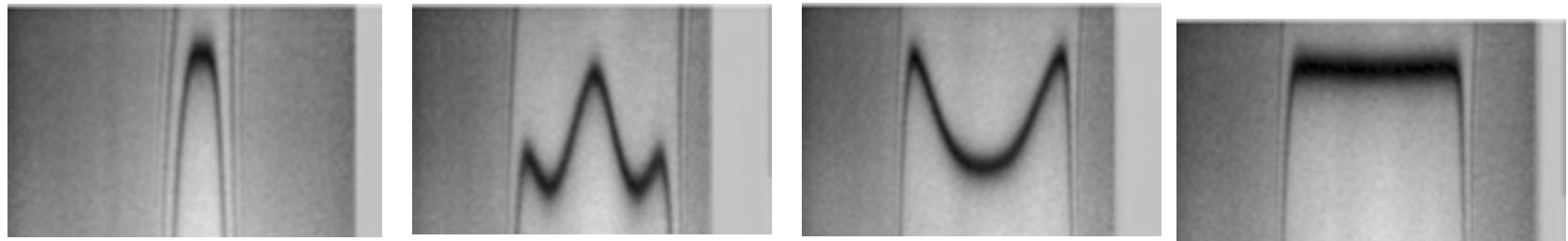


Hartley & Brunskill

Richard et al

Водоотталкивание

Вытекание тонкой плёнки



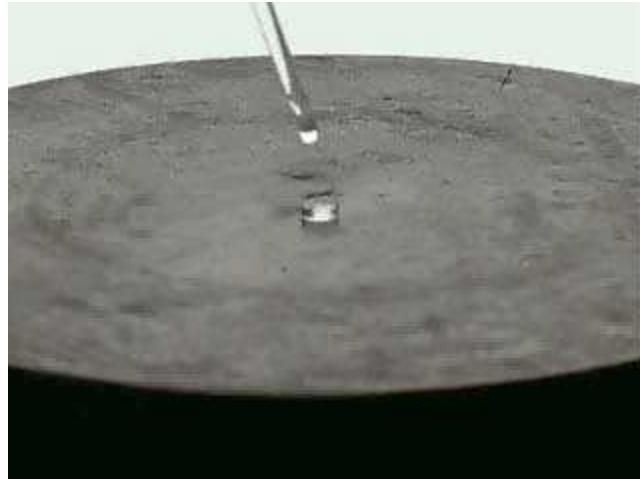
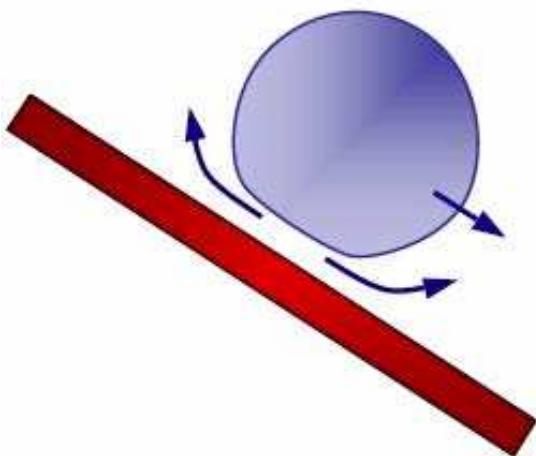
Clasohm et al

Ajaev et al
Tsekov & Vinogradova



но... тот же эффект ведёт к
отскоку капли!

Левитация капли

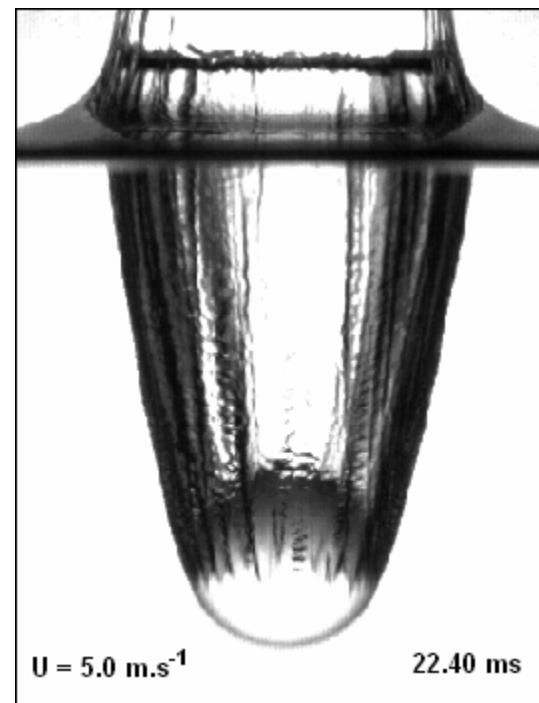
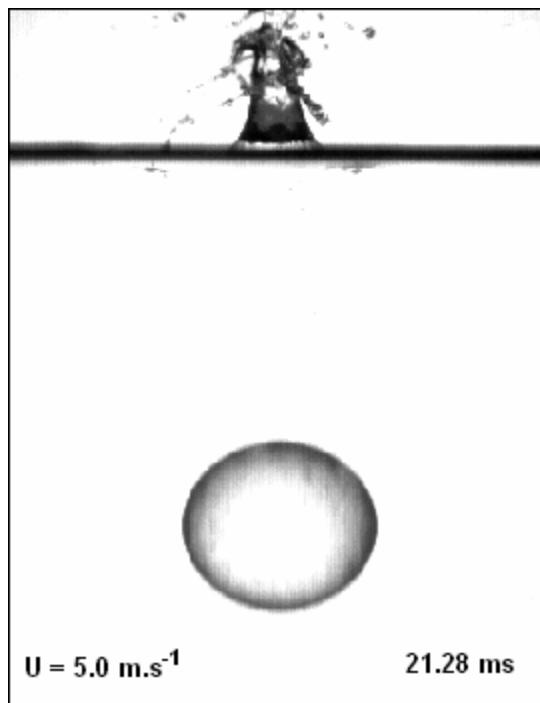


“калефакция”

Leidenfrost

Biance et al

Making splash from superhydrophobicity!



Гидрофильная сфера

Супергидрофобная сфера

Bocquet et al

Конец



(на самом деле, только начало...)