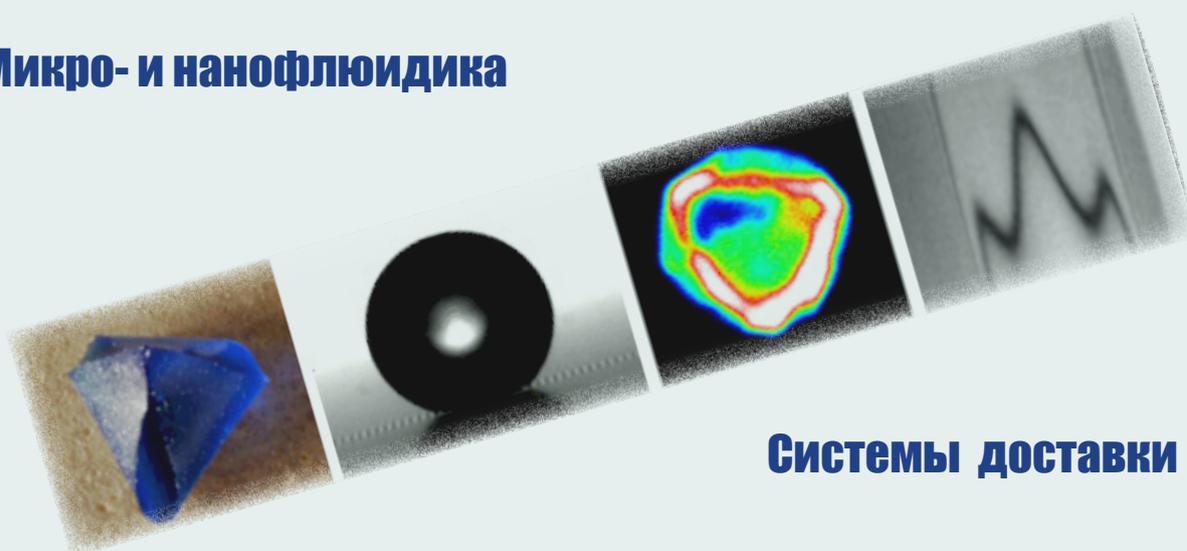


**Кандидат в члены-корреспонденты РАН
по Отделению нанотехнологий и информационных технологий
Ольга Игоревна Виноградова**

Нанодиагностика

Микро- и наномеханика

Микро- и нанофлюидика



Системы доставки

Функциональные наноструктуры

Эластокапиллярность в микро- и наносистемах

Кандидат в члены-корреспонденты РАН
по Отделению нанотехнологий и информационных технологий
Ольга Игоревна Виноградова



Заведующая лабораторией Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН (г. Москва), 1964 г. рождения, доктор физико-математических наук

О.И.Виноградова - известный специалист в области нанотехнологий. Её научные интересы лежат в области физической химии наноразмерных систем и функциональных материалов, систем доставки, микро- и нанофлюидики, микро- и наномеханики, а также развития современных физических методов нанодиагностики.

О.И.Виноградова является автором более 130 научных работ (из них более 70 статей). Её статьи опубликованы в ведущих научных журналах (Phys. Rev. E, J. Chem. Phys., Macromolecules, Biomacromolecules, Langmuir, Phys. Fluids, Ann. Rev. Mater. Res., J. Phys. Chem. B, Письма в ЖЭТФ и др.) и принесли ей широкую известность. Индекс цитирования превышает 1300, h-индекс превышает 20. О.И.Виноградова многократно (более 70 раз) приглашалась на крупные конференции (Гордоновские, APS, ACS, Всероссийские Каргинские и др.) и ведущие Российские и зарубежные центры для докладов по результатам её работы. За научные достижения она была удостоена Государственной научной стипендии Президента России.

О.И.Виноградова внесла существенный вклад в развитие физических методов исследования наносистем, в первую очередь, методов и приложений атомно-силовой и конфокальной микроскопии и флуоресцентной корреляционной спектроскопии.

О.И.Виноградова с сотрудниками разработала новые количественные методы атомно-силовой микроскопии, существенно расширившие область её применения. Это позволило впервые использовать атомно-силовую микроскопию для количественного исследования капиллярных, поверхностных и гидродинамических сил в наномасштабе, исследования краевых углов и линейного натяжения на микрочастицах. Развитые под её руководством методы исследования микро- и наномеханических свойств широко используются для изучения нанооболочек, микрокапсул, биологических клеток и т.д.

О.И.Виноградовой с сотрудниками предложен и теоретически обоснован метод двухфокусной конфокальной кросс-корреляции для исследования течения жидкостей и адвективной диффузии нанообъектов в субмикронных пристенных слоях, а также биоструктурах (клетки). Этот

принципиально новый метод нановелосиметрии позволил на порядки повысить точность и улучшить статистику измерений по сравнению с другими современными методами нанодиагностики потоков.

О.И.Виноградова выполнила работы первостепенной важности в области микро- и нанокапсулирования. Помимо разработки научных и технологических принципов (электростатической послойной и др.) самосборки, капсулирования и высвобождения, с помощью оригинальных методов исследованы физические свойства полученных наноструктур. Функциональные микро- и нанокапсулы имеют широкую область приложения, являясь новыми композитными наноматериалами с управляемыми особыми (механическими, оптическими и т.д.) свойствами, современными системами доставки лекарств и генетического материала, а также моделью для изучения поведения биологических клеток, бактерий и вирусов. В этой области под руководством О.И.Виноградовой широко ведутся теоретические и экспериментальные исследования.

О.И.Виноградова является одним из признанных лидеров в области микро- и нанофлюидики, включая исследования граничных условий, динамических взаимодействий капель и биомембран с твёрдыми поверхностями, разработку принципов управления сепарацией и смешиванием в микро- и наноканалах. Особенно известны её работы по гидрофобному скольжению, позволившие не только индуцировать течение жидкости в наноканалах, но и достигать эффекта «сверхтекучести», неосуществимого в макромасштабе. Развитая концепция создания поперечных течений жидкости с помощью анизотропных супергидрофобных текстур, позволила создать новые типы хаотических миксеров и сепараторов для разделения наночастиц и биообъектов в микро- и наноканалах.

О.И.Виноградова активно участвует в подготовке научных кадров. В её лаборатории регулярно проходят обучение студенты Физического факультета МГУ. Она подготовила несколько кандидатов и одного доктора наук. Работы учеников О.И.Виноградовой отмечены призами и грантами Президента России, а также Российских и международных фондов. Она неоднократно была приглашённым профессором в ведущих университетах мира (ESPCI, RWTH и др.)

С 1993 г. О.И.Виноградова возглавляет Лабораторию физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, основанную академиком Б.В.Дерягиным и являющуюся известным центром в области исследования наносистем. В 2000-2005 она успешно совмещала руководство лабораторией с работой в должности профессора и руководителя отдела «Коллоиды и Поверхности» в Институте полимерных исследований им. Макса Планка (Германия).

О.И.Виноградова выдвинута кандидатом в члены-корреспонденты РАН по специальности «нанотехнологии» Учёным советом Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН. ●

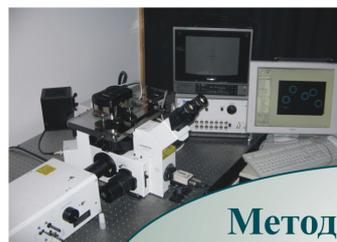
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

научной деятельности

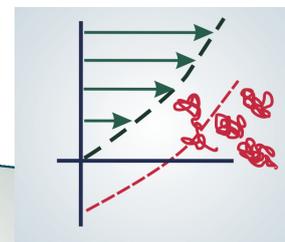
доктора физико-математических наук

О.И.Виноградовой

Основные направления работ О.И.Виноградовой сфокусированы на измерениях, количественной интерпретации и теоретическом описании явлений вблизи межфазных границ, в тонких слоях и малых объёмах жидкостей. Это включает равновесные поверхностные силы, капиллярные и гидродинамические взаимодействия, пластическую и упругую деформацию, адгезию, смачивание, а также течение в тонких слоях. Исследования междисциплинарны, пересекают границы физической химии, soft matter (коллоидной и полимерной) физики, науки о материалах и механики жидкостей. Теоретические и экспериментальные работы О.И.Виноградовой привели не только к фундаментальному пониманию происходящих в наномасштабе физических явлений, но и важным практическим приложениям, лежащим в области устойчивости коллоидов, адгезии, трения и смазки, взаимодействий между биополимерами и мембранами, биоэлектрохимии живых и искусственных клеток, систем доставки лекарств и генетического материала в клетки. Особенную актуальность эти направления приобрели в связи с развитием нано- и биотехнологий.

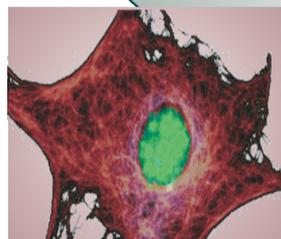


Методы

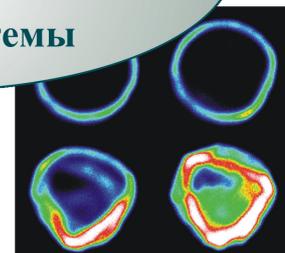


Явления

Приложения



Системы



Баланс направлений и интересов

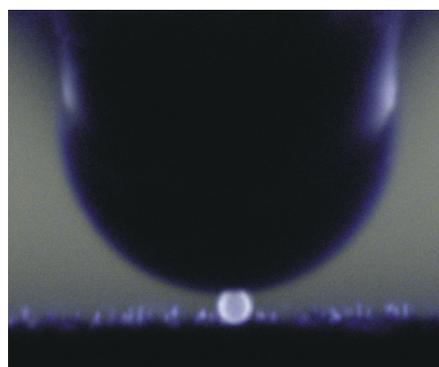
В последние годы научные интересы О.И.Виноградовой сместились от стандартных микро- и наносистем (твёрдых, гладких, равновесных и т.д.) в сторону исследования более сложных (мягких, шероховатых, неоднородных, композитных) структур и динамических эффектов. С одной стороны, это сделало исследование более ориентированными на

моделирование поведения биосистем, с другой – привело к развитию принципиально новых теоретических подходов и экспериментальных методов нанодиагностики. В первую очередь, это касается развития методов и приложений атомно-силовой и конфокальной микроскопии, а также флуоресцентной корреляционной спектроскопии. •

НАНОДИАГНОСТИКА

Атомно-силовая микроскопия для измерений сил в динамических и деформируемых системах

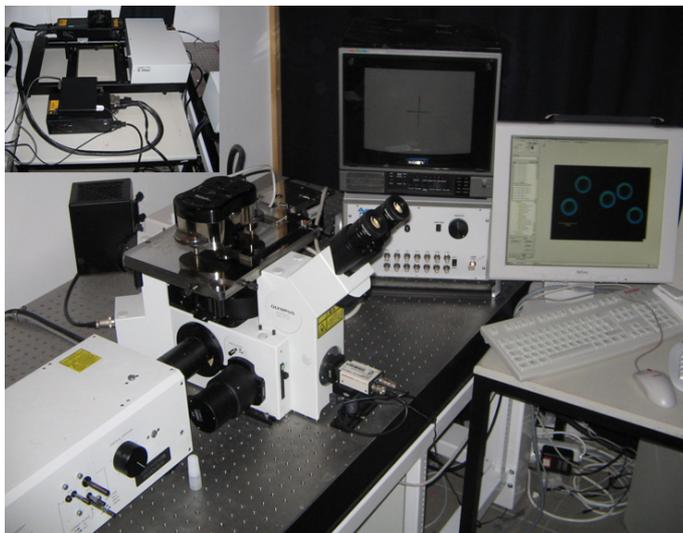
Атомно-силовая микроскопия – один из наиболее популярных современных методов исследования топографии поверхностей. В последнее десятилетие она стала активно применяться для изучения сил между (прикреплёнными к кантилеверу) микрочастицами и плоскими поверхностями. Эти исследования ранее проводились, в основном, с гладкими и жёсткими телами. Исключения составляли лишь явления адгезии, теоретическое описание которых учитывало конечную упругость тел. О.И.Виноградова распространила эти исследования на мягкие сильнодеформируемые системы. Такими системами являются капли и пузырьки, упругие и пластичные тела,



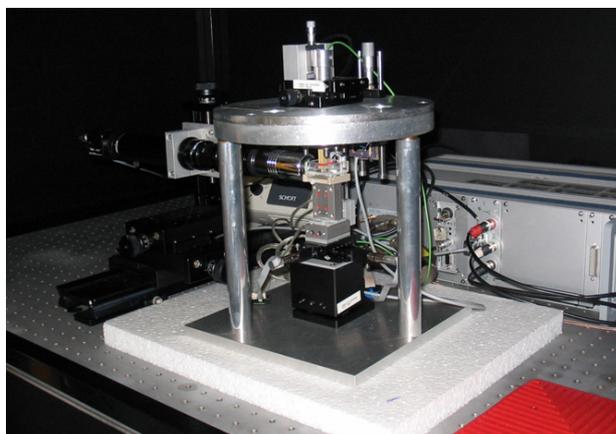
Конфокальное изображение (вид сбоку) микрокапсулы, зажатой между стеклянными микросферой и плоскостью

некоторые новые композитные материалы, а также везикулы и биологические клетки. Изучение сил в таких системах позволило существенно расширить область применения атомно-силовой микроскопии и использовать её для решения принципиально новых классов научных задач.

В качестве примера, О.И.Виноградовой с сотрудниками впервые удалось скомбинировать атомно-силовой микроскоп (AFM) с конфокальным сканированием, что позволило исследовать механические и адгезионные свойства микрокапсул с молекулярно тонкой оболочкой, а также влияние механического сигнала на ряд функций биологических клеток.



Комбинация атомно-силового и конфокального микроскопа, используемая для изучения свойств микрокапсул и биологических клеток.



Атомно-силовой микроскоп, сконструированный для измерения быстро меняющихся и больших перемещений, используемый для изучения динамических и неравновесных эффектов в тонких слоях, а также измерения краевых углов на микрочастицах

О.И.Виноградовой был также развит ряд количественных методов, позволяющих использовать AFM для изучения динамических и неравновесных явлений в тонких слоях жидкостей. Усовершенствования касались экспериментальной техники и включали, в частности, комбинацию оптики высокого разрешения с улучшенной драйв-функцией пьезотранслятора AFM. Параллельно был проведён детальный теоретический анализ экспериментальных конфигураций с целью увеличения количества информации, получаемой из силовых экспериментов AFM.

Использование этого подхода привело к развитию новых методов исследования таких явлений, как электровязкозный эффект, вязкоупругость, пластическая деформация и динамика адгезии. Так, например, количественное изучение динамических взаимодействий зонда AFM со льдом позволило доказать, что скольжение тел по поверхности льда

Н.-J. Butt, A. Döppenschmidt, G. Hüttl, E. Müller, O.I. Vinogradova. **Analysis of Plastic Deformation in Atomic Force Microscopy: Application to Ice**, *J. Chem. Phys.*, 2000, 113, 1194-1203

G.E. Yakubov, O.I. Vinogradova, H.J. Butt. **Contact angle of hydrophobic microparticles at water-air and water-hexadecane interfaces**, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 2000, 14, 1783-1799

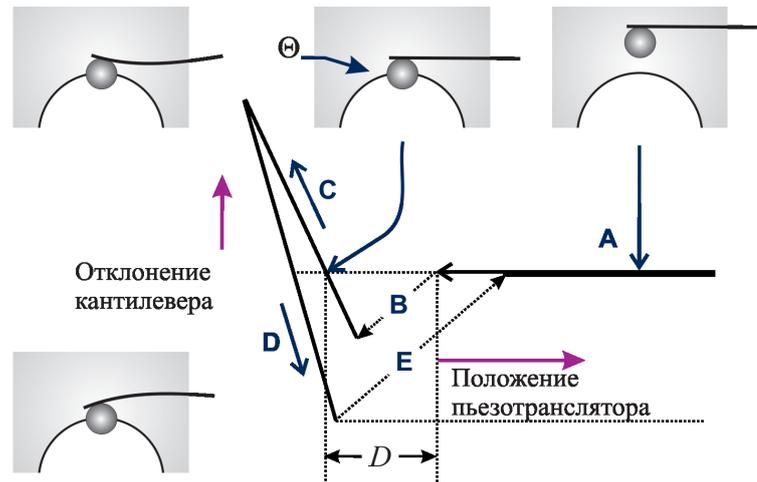
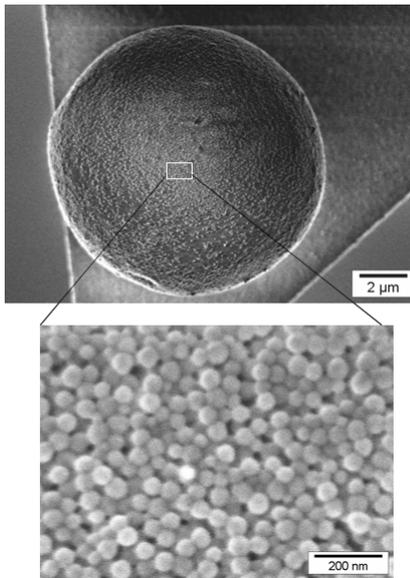
O.I. Vinogradova, H.J. Butt, G.E. Yakubov, F. Feuillebois. **Dynamic Effects on Force Measurements. 1. Viscous Drag on the Atomic Force Microscope Cantilever**, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, 72, 2330-2339

Г.Э. Якубов, О.И. Виноградова, Н.Ж. Бутт. **Влияние линейного натяжения на смачиваемость водой полистирольных микросфер**, *Коллоид. Ж.*, 2001, 63, 518-526

O.I. Vinogradova, G.E. Yakubov. **Dynamic Effects on Force Measurements. 2. Lubrication and the Atomic Force Microscope**, *Langmuir*, 2003, 19, 1227-1235

O.V. Lebedeva, B.S. Kim, O.I. Vinogradova. **Mechanical Properties of Polyelectrolyte-Filled Multilayer Microcapsules Studied by Atomic Force and Confocal Microscopy**, *Langmuir*, 2004, 20, 10685-10690

O.I. Vinogradova, G.E. Yakubov, **Surface Roughness and Hydrodynamic Boundary Conditions**, *Phys. Rev. E*, 2006, 73, Art. 045302 (R)



Схема, иллюстрирующая получение параметров для оценки краевых углов на единичных микрочастицах из AFM эксперимента по взаимодействию коллоидной микрочастицы с пузырьком/каплей

Наношероховатая микросфера, прикреплённая к кантилеверу AFM. Наношероховатость получена путём нанесения мультислоя, один из компонентов которого представляет собой полистирольные латексные наночастицы, а другой - стандартный полиэлектролит

обусловлено его пластическим течением в (контактной) зоне повышенного давления, а не наличием поверхностной жидко-подобной плёнки. Одним из основных направлений работ в этой области было систематическое изучение гидродинамических граничных условий с помощью AFM.

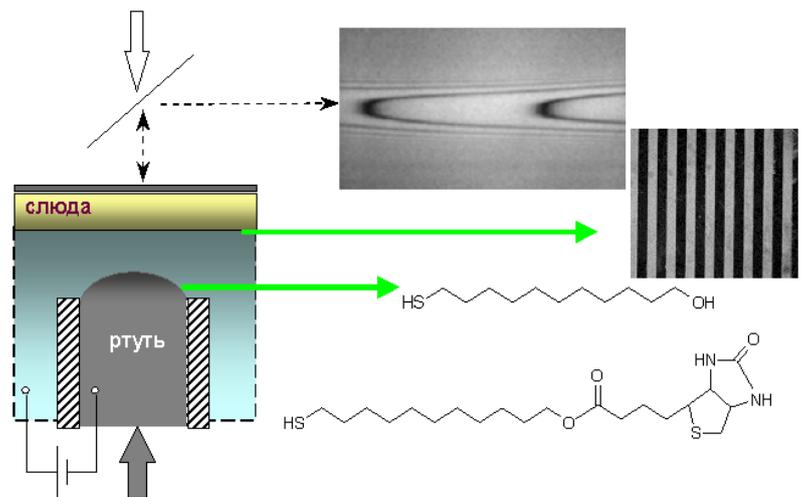
Другим примером новых приложений

AFM является разработанный при участии О.И.Виноградовой метод измерения краевых углов на единичных микрочастицах. Метод основан на определении «равновесного» (равнодействующая сил равна нулю) положения микрочастицы на межфазной границе жидкость/газ. Доказано, что это положение (с глубиной погружения D) может быть однозначно определено из силовой кривой взаимодействия

микрочастицы с каплей/пузырьком, полученной с помощью AFM. Измерения краевых углов на микрочастицах разного размера позволили исследовать линейное натяжение и влияние на него поверхностных сил, шероховатости и деформации. Эта информация важна для многих нанотехнологических приложений. ●

Аппарат для измерения поверхностных сил

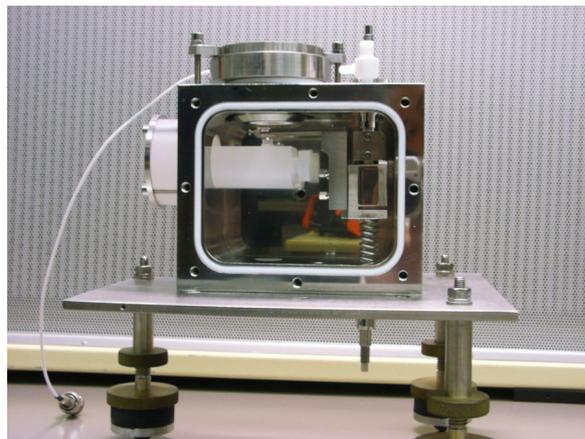
Аппарат для измерения поверхностных сил (SFA) является одним из основных методов изучения сил, действующих между макроскопическими телами, разделёнными субмикронной прослойкой жидкости или газа. Являясь более сложным прибором по сравнению с AFM, SFA имеет преимущество, состоящее в прямом измерении расстояния между взаимодействующими телами методом многолучевой интерференции. В классической версии SFA этот оптический метод используется в трансмиссионном режиме, что накладывает ограничения на используемые поверхности, которые должны быть твёрдыми и прозрачными (это, как правило, слюда или кварц).



Схематическое изображение SFA эксперимента с каплей ртути. Изменение расстояния между капилляром и слюдой, состояния раствора, величины приложенного потенциала, а также химическая модификация поверхностей изменяют давление в прослойке между каплей и поверхностью слюды. Давление, в свою очередь, возмущает форму капли, что отражается в изменениях формы полос многолучевой интерференции

О.И.Виноградовой с сотрудниками осуществлён эксперимент, основанный на том же оптическом принципе, но с использованием отражённого света. Это позволило поставить и решить новые классы задач, связанные с взаимодействием капель. Метод, разработанный при участии О.И.Виноградовой, использует способность капли ртути отражать свет для проведения точных интерференционных измерений её формы и расстояния (точность - 0.2 нм) до плоской поверхности (слоды). Также используется электропроводность ртути для проведения измерений под действием приложенного потенциала, что позволяет управлять электростатическим взаимодействием капли со стенкой. Новизна последних работ О.И.Виноградовой состоит в декорировании поверхности ртути адсорбцией тиол-содержащих компонентов с целью формирования самоорганизующихся монослоёв (SAMs), обеспечивающих различную функциональность межфазной границы. Ранее все работы проводились с «tethered» SAMs на поверхности золота. Использование ртути позволило конструировать принципиально новые классы SAMs – они могут быть бездефектными и латерально мобильными. Свойства SAMs на ртути исследованы с помощью измерения сил и in-situ электрохимии. Возможность адсорбировать липидоподобные молекулы и белки позволила моделировать действие биосенсоров и биологических («fluid») мембран.

О.И.Виноградовой был также предложен и осуществлён динамический эксперимент. Классическая версия SFA была использована для изучения скольжения простых и полимерных жидкостей, включая вязко-упругие. Кроме того, с помощью модифицированной версии SFA были изучены гидродинамические силы, действующие между жидкой каплей и твёрдой



Камера SFA с электрохимической ячейкой для измерения сил, действующих на каплю ртути

поверхностью. Обнаружен ряд новых эффектов в устойчивых смачивающих плёнках, которые ранее не были предсказаны теоретически и не наблюдались экспериментально. Так, ранее считалось, что при приближении капли к твёрдой поверхности, гидродинамическое давление в тонкой плёнке может вызвать изменение знака кривизны поверхности капли («dimple»). О.И.Виноградовой с сотрудниками было обнаружено, что поверхностные силы отталкивания могут привести к более сложной

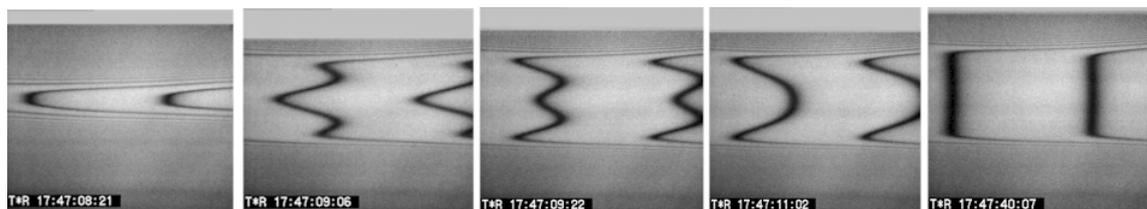
эволюции формы капли, в которой её поверхность образует вогнутое кольцо вокруг центрального пика («wimple»). Открытие с помощью модифицированного SFA новых диссипативных структур в смачивающих плёнках потребовало пересмотра многих представлений о коалесценции капель и слинии мембран. Их существование также влияет на протекание многих процессов в устройствах для нано- и микрофлюидики. ●

R.G.Horn, O.I.Vinogradova, M.Mackay, N.Phan-Thien. **Hydrodynamic Slippage Inferred from Thin Film Drainage Measurements in a Solution of Nonadsorbing Polymer**, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 6424-6433

O.I.Vinogradova, R.G.Horn. **Attractive Forces between Surfaces: What Can and Cannot be Learned from a Jump-in Study with the Surface Forces Apparatus?** *Langmuir*, 2001, 17, 1604-1607

L.Y.Clasohm, J.N.Connor, O.I.Vinogradova, R.G.Horn. **The «Wimple»: Rippled Deformation of a Fluid Drop Caused by Hydrodynamic and Surface Forces During Thin Film Drainage**, *Langmuir*, 2005, 21, 8243- 8249

L.Y.Clasohm, M.Chen, W.Knoll, O.I.Vinogradova, R.G.Horn **Self-Assembled Monolayers on Mercury Probed in a Modified Surface Force Apparatus**, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 25931-25940



Картина многолучевой интерференции, отражающая эволюцию формы капли при её быстром сближении со стенкой.

Двухфокусная конфокальная кросс-корреляция - новый метод нанодиагностики потоков

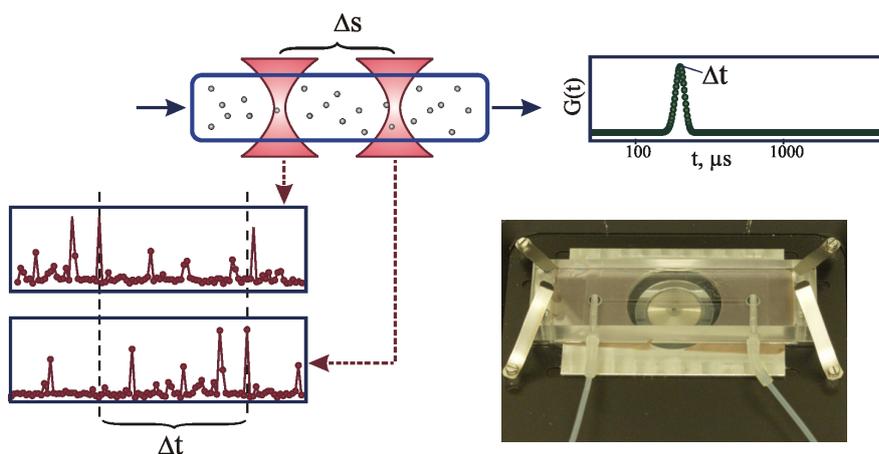
В основе метода флуоресцентной корреляционной спектроскопии (FCS) лежит регистрация флуктуаций интенсивности флуоресценции в суб-микронном элементе объёма. Метод широко применяется для исследования биологических материалов, диффузии, кинетики реакций, динамических свойств единичных молекул и внутриклеточной концентрации частиц. FCS может также быть использована для изучения потоков в микроструктурах и микрокапиллярах. Однако, измерения потоков жидкостей с помощью стандартного (однофокусного) FCS подхода имеют существенные ограничения. Так, нельзя изучать медленное (по сравнению с диффузией) течение, а также скорость жидкости вблизи межфазной границы.

О.И.Виноградовой с сотрудниками был предложен и теоретически обоснован концептуально новый подход к высокоточному измерению скоростей в фемтолитровых объёмах, использующий пространственную кросс-корреляцию флуоресцентного сигнала, поступающего от нанометок. Недостатки стандартной FCS были устранены путём мониторинга сигналов, поступающих из двух источников. В разработанном методе два пространственно разделённых лазерных фокуса синхронно сканируют микрокапилляр и независимо регистрируют интенсивности флуоресценции, что позволяет рассчитать кросс-корреляционную функцию. Положение максимума этой функции однозначно определяет скорость нанометки в данной точке микрокапилляра.

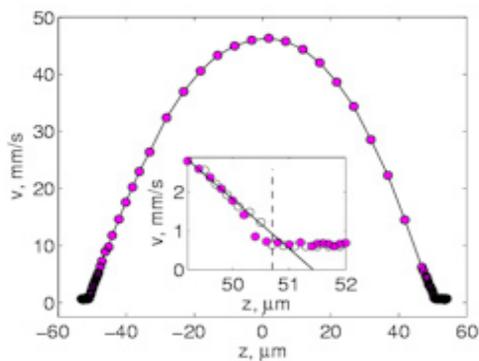
Основной научной проблемой нановелосиметрии является анализ регистрируемого сигнала, а именно, расчёт ско-



Установка для двухфокусной конфокальной кросс-корреляции



Два фокуса, возбуждающих два одинаковых спектра флуоресценции, и соответствующая кросс-корреляционная функция. Вставка – фотография камеры с микрокапилляром



Профиль течения жидкости в микрокапилляре (цветные символы). Ошибка измерений меньше размера символов. Вставка иллюстрирует определение положения стенки и скорость наночастиц вблизи неё: теория (белые символы) и эксперимент.

рости жидкости по измеренной скорости нанометки. Эти две скорости вблизи стенки не совпадают из-за дисперсии Тейлора нанометок. О.И.Виноградовой с соавторами проведено детальное теоретическое исследование адвективной диффузии наночастиц (с учётом их гидродинамического и электростатического взаимодействия со стенкой) применительно к методу двухфокусной кросс-корреляции. Этот анализ позволил рассчитать скорость жидкости с высокой точностью.

Подход О.И.Виноградовой позволил провести прямые и высокоточные измерения профиля скорости жидкости

вблизи твёрдой поверхности и открыл возможность исследования многофазных потоков в таких биологических структурах, как клетки. Этот принципиально новый метод нановелосиметрии позволил на порядки повысить точность и улучшить статистику измерений по сравнению с другими современными методами нанодиагностики потоков (micro-PIV, TIRV и др.)

D.Lumma, A.Best, A.Gansen, F.Feuillebois, J.O.Rädler, O.I.Vinogradova. **Flow Profile near a Wall Measured by Double-Focus Fluorescence Cross-Correlation**, *Phys. Rev. E.*, 2003, 67, Art. 056313

O.I.Vinogradova, K.Koynov, A.Best, F.Feuillebois. **Direct Measurements of Hydrophobic Slippage by Double-Focus Fluorescence Cross-Correlation**, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, submitted

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Одним из основных направлений работ лаборатории О.И.Виноградовой является модификация поверхностей с целью придания им особых свойств (электрических, магнитных, оптических, адгезионных, смачивающих, фрикционных и т.д.) и функций. Стандартные методы, основанные на использовании поверхностно-активных веществ или химической модификации, были заменены современными подходами к микро- и нанодизайну.

Одним из активно развиваемых О.И.Виноградовой направлений являлась послойная электростатическая темплатная сборка функциональных поверхностных мультислоёв и их исследование. Конструктивными элементами таких поверхностных нанослоёв являются чередующиеся разноимённо заряженные полиэлектролиты, дендримеры, наночастицы, биополимеры. Это позволяет управлять сборкой как для создания сложной архитектуры поверхностей, так и придания им особых свойств и функций. Электростатический характер сборки позволяет управлять текстурой и свойствами таких покрытий, изменяя параметры внешней среды (рН, концентрация соли, органический растворитель).

Другим подходом, развиваемым при участии О.И.Виноградовой, стало изготовление поверхностных микро- и нанотекстур с помощью современных методов литографии. В частности, предложены новые подходы к изготовлению супергидрофобных поверхностей, уникальные свойства которых используются в медицине (самоочистка), для водозащиты, в оптике и т.д. Супергидрофобное состояние достигается комбинацией гидрофобности поверхности с упорядоченной

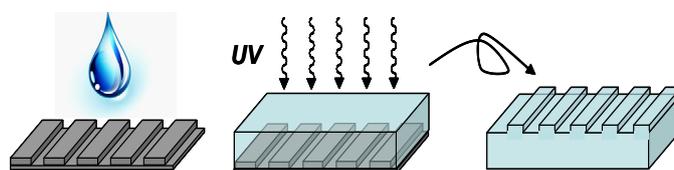
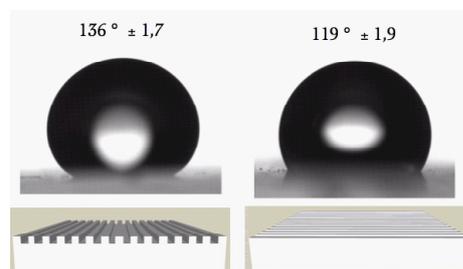


Схема процесса наноимпринтинга для переноса топографического узора с жёсткого шаблона на эластомер.



Капля воды на супергидрофобных страйпах, изготовленных методом наноимпринтинга. Видна анизотропия краевого угла.

шероховатостью. Участки между элементами текстуры заполняются газовой фазой (состояние «факира»), что и приводит практически к абсолютному несмачиванию поверхности водой. Для изготовления таких поверхностей в лаборатории О.И.Виноградовой используется метод микро- и наноимпринтинга (гидрофобных) перфторполимеров. Предложено переносить топографический микро- или нанозор с жёсткого (кремниевого или кварцевого) шаблона, полученного методами e-beam, FIB или фото-

литографии, на (фотосшиваемый) перфторполимерный материал. В разработанном методе размер текстур может варьироваться от 4 нм до нескольких микрометров, а форма узора, увеличивающего крайевой угол по сравнению с гладкой поверхностью гидрофобного полимера, может быть практически любой. Осуществлённый переход от микро- к наноразмерам поверхностных текстур позволил существенно повысить устойчивость супергидрофобного состояния, т.е. поверхностной газовой фазы.



Оптические свойства супергидрофобной поверхности (интерференция, отражение света)

H.Gong, J.Garcia-Turiel, K.Vasilev, O.I.Vinogradova. **Interaction and Adhesion Properties of Polyelectrolyte Multilayers**, *Langmuir*, 2005, 21, 8243-8249

M.Lensen, A.Mourran, R.Tsekov, M.Möller, O.I.Vinogradova. **Superhydrophobic Nanostructures by Nanoimprinting of Perfluoropolymers**, *Langmuir*, 2008, submitted

КАПИЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОСИСТЕМАХ

Капиллярные явления традиционно являются предметом изучения в физической химии и soft matter физике, не в последнюю очередь, благодаря многочисленным приложениям. В наносистемах капиллярные эффекты также играют большую роль, часто отличаясь от капиллярности, наблюдаемой и описанной ранее на макроуровне.

Одним из примеров таких эффектов является дальнедействующее притяжение между гидрофобными поверхностями, разделёнными субмикронными водными плёнками. О.И.Виноградовой было впервые предложено, что это притяжение - капиллярной природы. Гипотеза была подтверждена экспериментально. Новизна экспериментального подхода заключалась в измерении сил с помощью специально сконструированной установки, основанной на принципе действия атомно-силового микроскопа (AFM) и позволяющей исследовать различные аспекты (динамика, расстояние, влияние предыдущих взаимодействий поверхностей, из-

менчивость) «скачка в контакт», т.е. быстрого сближения поверхностей после потери механической устойчивости измерительной системы, вызванной их притяжением.

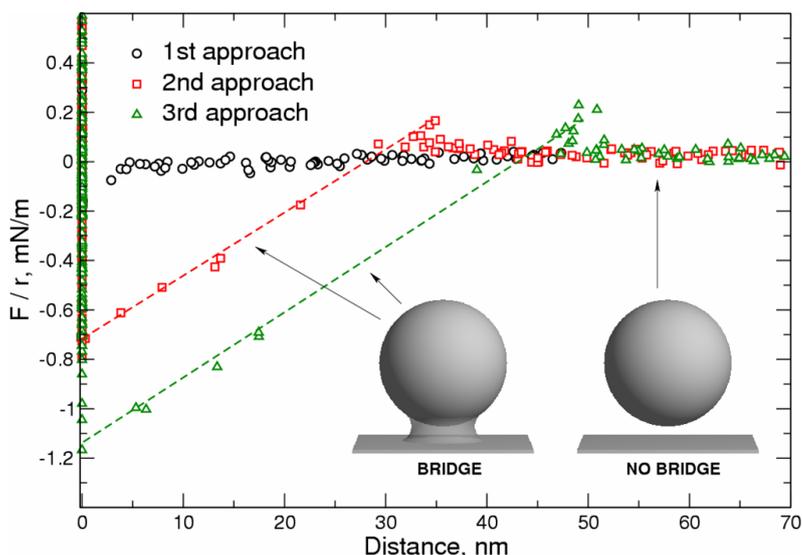
Образование и аннигиляция капиллярного мостика в бинарных смесях простых жидкостей при изменении термодинамических параметров или геометрии системы были затем изучены теоретически в рамках приближения среднего поля. Теоретическое рассмотрение предсказало структур-

ный переход первого рода между конфигурациями с мостиком и без него, заканчивающийся в критической точке. Сила притяжения пропорциональна расстоянию между поверхностями. Однако, эта сила пропорциональна радиусу сферы, как предсказывает макроскопическая теория капиллярности, только для больших сфер. Эта зависимость нарушается уже в микроскопических системах. Более того, О.И.Виноградова предсказала, что при наноразмерах сферы силы между поверхностями обусловлены

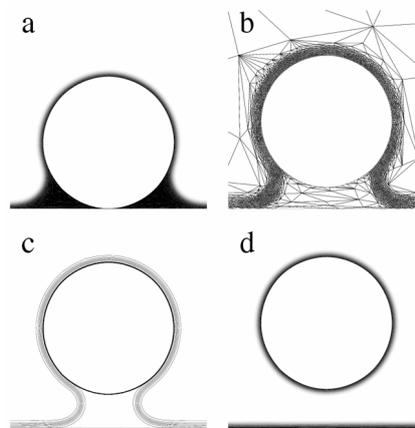
G.E.Yakubov, H.J.Butt, O.I.Vinogradova. **Interaction Forces between Hydrophobic Surfaces. Attractive Jump as an Indication of Formation of “Stable” Submicrocavities**, *J. Phys. Chem. B.*, 2000, 104, 3407-3410

O.I.Vinogradova, G.E.Yakubov, H.J.Butt. **Forces between Polystyrene Surfaces in Water-Electrolyte Solutions: Long-Range Attraction of Two Types?** *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 8124-8131

D.Andrienko, P.Patricio, O.I.Vinogradova. **Capillary Bridging and Long-Range Attractive Forces in a Mean Field Approach**, *J. Chem. Phys.*, 2004, 121, 4414-4423



Силловые кривые для серии последовательных взаимодействий гидрофобных поверхностей, полученные с помощью AFM



Теоретически рассчитанные конфигурации с иллюстрацией “adaptive mesh algorithm”

фазовым переходом второго рода, т.е. критическими явлениями.

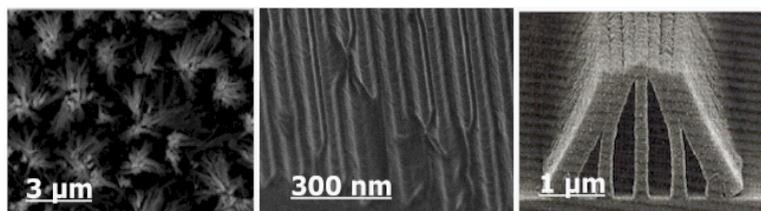
Концепция капиллярных мостиков позволила объяснить все «аномальные» эффекты, связанные с взаимодействием гидрофобных поверхностей, и привела к пересмотру ряда общепринятых представлений и моделей soft matter физики.

Используя картирование свободной энергии, О.И.Виноградова показала, что эти результаты универсальны. Они могут быть использованы и для других систем, таких как смеси полимеров и нематические жидкие кристаллы.

Эти работы стали особенно актуальны в последние годы в связи с развитием нанотехнологий и необходимостью управлять состоянием микро- и нанотекстурированных поверхностей в нанoeлектронике, микро- и нанофлюидике и других приложениях. Это связано с тем, что уменьшение поперечного сечения поверхностных текстур увеличивает их деформируемость. В результате, явления конденсации пара (гидрофильные

поверхности) или нуклеации газа (гидрофобные поверхности) в нанотекстурах сопровождаются эластокапиллярным эффектом «мокрых волос», состоящем в образовании поверхностных димеров, тримеров и даже пучков, стабилизированных капиллярным притяжением. Этот эффект может быть крайне нежелательным (например, для нанoeлектроники). С другой стороны, управление эластокапиллярностью позволяет манипулировать вторичной

текстурой поверхности и менять конфигурацию поверхностных эластокапиллярных агрегатов, что важно для оптимизации граничных условий в устройствах для нанофлюидики или управления адгезией (искусственные гекконы). В настоящее время, О.И.Виноградовой начаты работы по использованию эластокапиллярного эффекта для дизайна сложной поверхностной архитектуры и нанокапсулирования («капиллярное оригами»).



Примеры эластокапиллярного эффекта (SEM) в массиве гидрофобизированных нанокolonн (слева), супергидрофобных перфортополимерных страйпах (в центре) и фотосопротивлении (справа).

МИКРО- И НАНОФЛЮИДИКА

Микрофлюидика - это наука о манипуляции жидкостями в малых устройствах (нано- и пиколитрового объёма), возникшая в связи с развитием нанотехнологий. Хотя теоретической базой микрофлюидики является, в основном, гидродинамика и гидравлика, это - междисциплинарная область, близкая к soft matter физике, биотехнологии и в, некоторых приложениях (использование микрофлюидики для цифровых или аналоговых операций), даже аналогичная электронике. Микрофлюидика характеризуется сильным влиянием

состояния поверхностей и поверхностных явлений (граничные условия, поверхностное натяжение и т.д.) на потоки. Её основные приложения: струйная печать, ДНК и протеиновые чипы, lab-on-a-chip, цифровые операции, биотехнологии, топливные элементы. Нанофлюидика - зарождающаяся область науки, имеющая дело с фемтолитровыми (и меньше) объемами жидкостей. Такие течения, как правило (за исключением каналов с линейным размером в несколько нм и меньше), являются мезоскопическими. Они допускают континуальное

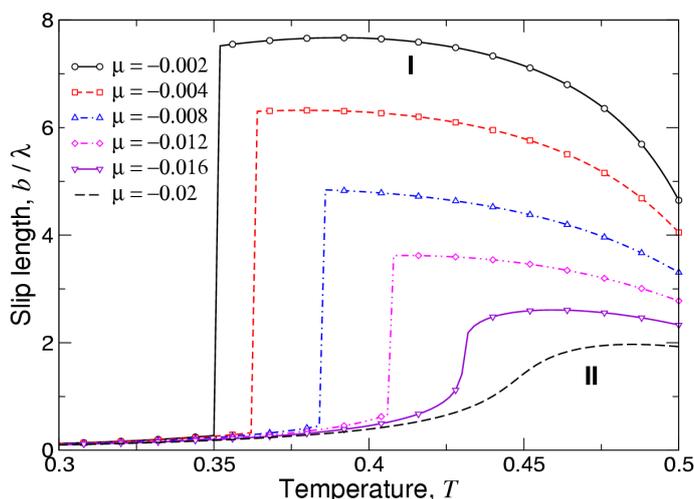
описание, хотя и существенно отличающееся от макроскопического в связи с отсутствием внутриканальной фазы с объёмными свойствами. Ламинарность течения в сочетании с малостью масштаба обуславливает необходимость разработки специальных методов для осуществления хаотического перемешивания, сепарации и собственно течения. В основу многих из них легли работы О.И.Виноградовой по гидрофобному скольжению жидкостей.

Граничные условия течения жидкостей

Более ста лет при описании экспериментов по течению жидкостей учёные и инженеры предполагали выполнение граничного условия прилипания. В работах О.И.Виноградовой с сотрудниками было показано, что этот постулат отражает лишь макро-

скопический характер и нечувствительность прежних экспериментов. Уменьшение системы до микро- и, особенно, наноразмера показало, что знаменитый постулат гидродинамики не всегда верен. Систематическое изучение гидродинамических гра-

ничных условий являлось одним из основных направлений научной деятельности О.И.Виноградовой. Так, предложена концепция гидрофобного скольжения и проведено детальное исследование эффекта. Изучено влияние наношерохова-



Температурная зависимость длины скольжения бинарной смеси, рассчитанная для нескольких величин химического потенциала

O.I.Vinogradova. **Drainage of a Thin Liquid Film Confined between Hydrophobic Surfaces**, *Langmuir*, 1995, 11, 2213-2220

A.A.Alexeyev, O.I.Vinogradova. **Flow of a Liquid in a Nonuniformly Hydrophobized Capillary**, *Colloids Surfaces A*, 1996, 108, 173-179

O.I.Vinogradova. **Slippage of Water over Hydrophobic Surfaces**, *Int. J. Miner. Process.*, 1999, 56, 31-60

O.I.Vinogradova, G.E.Yakubov. **Dynamic Effects on Force Measurements. 2. Lubrication and the Atomic Force Microscope**, *Langmuir*, 2003, 19, 1227-1235

D.Andrienko, B.Dünweg, O.I.Vinogradova. **Boundary Slip as a Result of a Prewetting Transition**, *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 13106-13112

T.H.Fan, O.I.Vinogradova. **Hydrodynamic Resistance of Close-Approached Slip Surfaces with a Nanoasperity or an Entrapped Nanobubble**, *Phys. Rev. E*, 2005, 72, Art. 066306

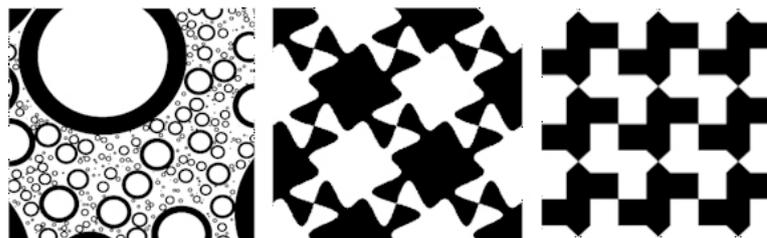
O.I.Vinogradova, G.E.Yakubov. **Surface Roughness and Hydrodynamic Boundary Conditions**, *Phys. Rev. E*, 2006, 73, Art. 045302 (R)

тостей на течение в нанослоях. В основу методов измерений легли теоретические работы О.И.Виноградовой по модификации теории Рейнольдса для скользких и шероховатых поверхностей. Проведенные исследования позволили доказать, что для гидрофильных поверхностей условие прилипания выполняется вплоть до молекулярного контакта. Шероховатость ведёт только к возрастанию трения (но может быть спутана со скольжением из-за способа определения контакта в приборах для измерения сил). Скольжение присуще только гидрофобной поверхности. При этом, длина скольжения не превышает 100 нм и не зависит от скорости сдвига.

О.И.Виноградова предположила, что на макроуровне такая длина скольжения может быть объяснена образованием плёнки газа или снуклеированного на стенке «любриканта» с низкой вязкостью. Эта гипотеза была обоснована в терминах переходов смачивания. В предлагаемой модели переход тонкая - толстая плёнка в сочетании с контрастом вязкостей приводит к скольжению. Предложенная теория среднего поля имеет универсальный характер и применима для систем жидкость/газ, бинарных растворов, несжимаемых полимерных смесей в длинноволновом приближении. Это означает, что кажущееся скольжение может наблюдаться во всех этих системах при создании соответствующих физико-химических условий. Однако, в случае гладкой поверхности толстая плёнка «любриканта» неустойчива к гидродинамическим возмущениям. Поэтому течения с большими длинами скольжения не реализуются. •

Супергидрофобное скольжение

Согласно теории О.И.Виноградовой гигантское (порядка нескольких десятков микрометров) скольжение может быть достигнуто на газовых участках супергидрофобной поверхности в связи с тем, что они стабилизированы текстурой. Однако, в связи с тем, что супергидрофобная поверхность представляет собой композит, её эффективная длина скольжения должна быть в общем случае мень-



Примеры изотропных супергидрофобных текстур для оптимизации эффективного скольжения

ше, т.к. является вкладом гидрофобных «твёрдых» и газовых участков. Расчёт (даже скейлинговые оценки) и оптимизация течений вблизи супергидрофобных текстур является очень сложной задачей, не решённой даже для простейшей геометрии страйпов и колонн. О.И.Виноградовой с соавторами предложено использовать современную теорию гетерогенных сред для расчёта верхней и нижней границ эффективных гидродинамических свойств текстурированных поверхностей. Разработанный метод позволил рассчитать границы для эффективной длины скольжения для изотропных и анизотропных супергидрофобных текстур и найти точное решение для некоторых важных поверхностных текстур (страйпы, «возмущённая шахматная доска» и др.). Это позволило оптимизировать текстуры с точки зрения снижения трения. Показано, что в некоторых случаях (толщина наноканала меньше размера текстуры) можно достигнуть эффекта «сверхтекучести» (plug flow) для ряда текстур.

Теория гетерогенных сред была также использована для оптимизации поперечных течений в наноканалах. О.И.Виноградовой было показано, что градиент давления, приложенный под углом к анизотропной текстуре супергидрофобной поверхности, вызывает течение жидкости в направлении, не совпадающем с направлением самого градиента давления. Это связано с возникновением поперечного течения. Эффект максимален в случае супергидрофобных страйпов. О.И.Виноградовой было предложено использовать встречные поперечные течения («паркет») для создания хаотических миксеров в наноканалах и для сепарации нанообъектов.

O.I.Vinogradova, N.F.Bunkin, N.V.Churaev, O.A.Kiseleva, A.V.Lobeyev, B.W.Ninham. **Submicrocavity Structure of Water between Hydrophobic and Hydrophilic Walls as Revealed by Optical Cavitation**, *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, 173, 443-447

R.Tsekov, O.I.Vinogradova. **A Qualitative Theory of Wimples in Wetting Films**, *Langmuir*, 2005, 21, 12090-12092

V.S.Ajaev, R.Tsekov, O.I.Vinogradova. **The Wimple: A Rippled Deformation of a Wetting Film During its Drainage**, *Phys. Fluids*, 2007, 19, Art. 061702

M.Z.Bazant, O.I.Vinogradova. **Tensorial Slip over Anisotropic Surfaces**, *J. Fluid Mech.*, 2008, submitted

F.Feuillebois, M.Z.Bazant, O.I.Vinogradova. **Effective Slip over Textured Surfaces in Narrow Channels**, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, submitted

F.Feuillebois, M.Z.Bazant, O.I.Vinogradova. **Optimizing the Transverse Flow in Superhydrophobic Thin Channels**, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, submitted

Эти теоретические исследования привели к развитию общей концепции тензорного скольжения жидкостей. Развитый математический аппарат позволил решить целый класс гидродинамических задач, связанных с течением жидкостей вблизи анизотропных текстур сложной геометрии.

В настоящее время в лаборатории О.И.Виноградовой широко ведутся теоретические и экспериментальные работы по комбинации супергидрофобных эффектов с электрокинетическими течениями.

При участии О.И.Виноградовой было также показано, что супергидрофобные скользкие поверхности

могут влиять на макропотоки жидкостей и инерционные течения. В качестве примера, падающая капля воды отскакивает от супергидрофобной поверхности, подобно упругому телу. Этот эффект во многом обусловлен наличием на супергидрофобной поверхности газовой фазы, что ведёт к минимизации диссипации кинетической энергии капли при её растекании (перед отскоком). Другим примером влияния состояния поверхности на инерционные течения является интенсивно изучаемое в данный момент падение супергидрофобных тел (сфер, цилиндров и др.) в воду, приводящее к возникновению сложных потоков газа в жидких средах. ●

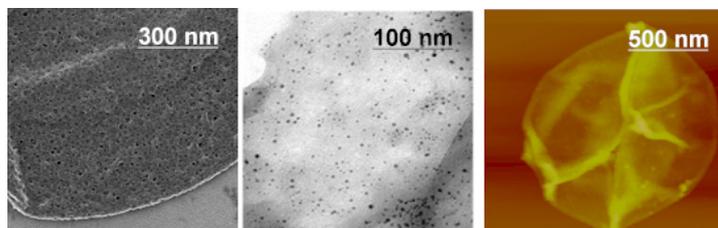


Отскок капли от супергидрофобной поверхности. Хотя стадия растекания капли и носит инерционный характер, её механизм аналогичен образованию «wimples» в смачивающих плёнках. В результате, диссипация энергии при растекании пренебрежимо мала.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРО- И НАНОКАПСУЛЫ

Развитие методов нанодизайна микрооболочек и капсулирования

О.И.Виноградовой с сотрудниками внесён существенный вклад в развитие современных методов микро- и нанокапсулирования. В том числе, выполнены работы, развивающие принципы изготовления капсул методом электростатической темплатной сборки, с использованием эластокапиллярного эффекта и др., что позволило создать ряд новых функциональных материалов. Особую известность получили работы по развитию технологий изготовления и исследованию физико-химических свойств мультислойных полиэлектролитных микрокапсул. Такие капсулы являются новым коллоидным объектом, получаемым послойной адсорбцией полиэлектролитов разного знака на коллоидном ядре, с растворением последнего, и могут быть заполнены разнообразными полимерами, коллоидными частицами и биомолекулами. Использование в качестве конструкционных материалов наночастиц, дендримеров, биополиэлектролитов, квантовых точек позволило варьировать оптические, электрические, магнитные и т.д. свойства капсул в широком диапазоне. ●

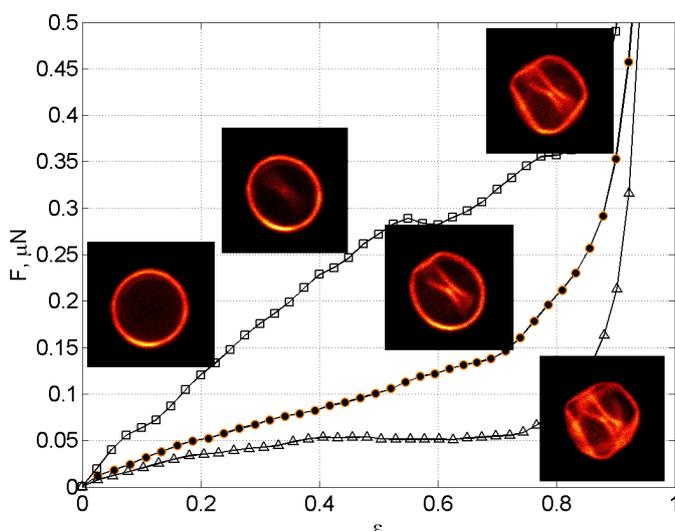


Изображения собранных электростатически микрооболочек (толщина 8-20 нм). Слева: оболочка на основе комплекса ДНК с полиамином (SEM). В центре: оболочка на основе дендримеров с синтезированными наночастицами золота (TEM). Справа: Оболочка, собранная из линейных полиэлектролитов (AFM)



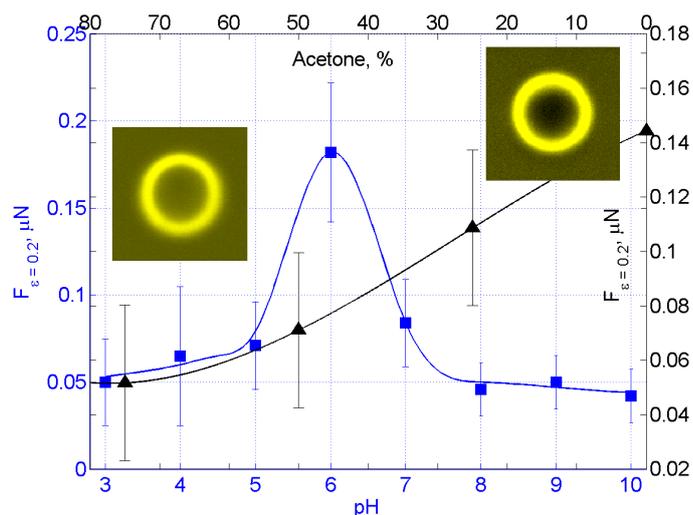
Управление оптическими свойствами суспензий мультислойных оболочек (радиус 2 микрометра, толщина 10 нм): «молоко», «вода» и «красное вино».

Механические, адгезионные и осмотические свойства микро- и нанокапсул



Зависимость силы от относительной деформации для PSS/PAH (квадраты), ДНК/полиамин (круги) и фосфорный дендример/PAH (треугольники) капсул, и их конфокальные изображения на разной стадии деформации [PSS - полистиролсульфонат, PAH - полиаллиламин гидрохлорид]

Понимание природы электроосмотических равновесий в системах микро- и нанокапсул, а также механических и адгезионных свойств капсул существенно во многих приложениях, от создания новых материалов до доставки лекарств и биомиметики. Так, механические свойства оболочки капсулы могут быть использованы для изучения образования и проникновения вирусов в клетки, а исследование физических свойств капсул, заполненных раствором полиэлектролита, позволяют понять поведение более сложных биологических структур.



Сила при фиксированной относительной деформации для PSS/PAH капсул, обработанных растворами различной pH и концентрации ацетона. Вставки показывают капсулы, помещённые в раствор высокомолекулярного полимера с флуоресцентной меткой и иллюстрируют, что наблюдаемое размягчение капсул вызвано повышением их проницаемости (из-за образования больших пор в мультислойной оболочке)

V.V.Lulevich, I.L.Radtchenko, G.B.Sukhorukov, O.I.Vinogradova. **Deformation Properties of Nonadhesive Polyelectrolyte Microcapsules Studied with the Atomic Force Microscope**, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 2735-2740

V.V.Lulevich, I.L.Radtchenko, G.B.Sukhorukov, O.I.Vinogradova. **Mechanical Properties of Polyelectrolyte Microcapsules Filled with a Neutral Polymer**, *Macromolecules*, 2003, 36, 2832-2837

V.V.Lulevich, D.Andrienko, O.I.Vinogradova. **Elasticity of Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules**, *J. Chem. Phys.*, 2004, 120, 3822-3826

O.I.Vinogradova, D.Andrienko, V.V.Lulevich, S.Nordschild, G.B.Sukhorukov. **Young's Modulus of Polyelectrolyte Multilayers from Microcapsule Swelling**, *Macromolecules*, 2004, 37, 1113-1117

V.V.Lulevich, O.I.Vinogradova. **Effect of pH and Salt on the Stiffness of Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules**, *Langmuir*, 2004, 20, 2874-2878

O.I.Vinogradova. **Mechanical Properties of Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules**, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, 16, R1105-R1134

B.S.Kim, O.V.Lebedeva, K.Koynov, H.Gong, G.Glasser, I.Lieberwith, O.I.Vinogradova. **Effect of Organic Solvent on the Permeability and Mechanical Properties of Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules**, *Macromolecules*, 2005, 38, 5214-5222

B.S.Kim, T.H.Fan, O.V.Lebedeva, O.I.Vinogradova. **Superswollen Ultra-soft Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules**, *Macromolecules*, 2005, 38, 8066-8070

O.I.Vinogradova, O.V.Lebedeva, K.Vasilev, H.Gong, J.Garcia-Turiel, B.S.Kim. **Multilayer DNA/Poly (Allylamine Hydrochloride) Microcapsules: Assembly and Mechanical Properties**, *Biomacromolecules*, 2005, 6, 1495-1502

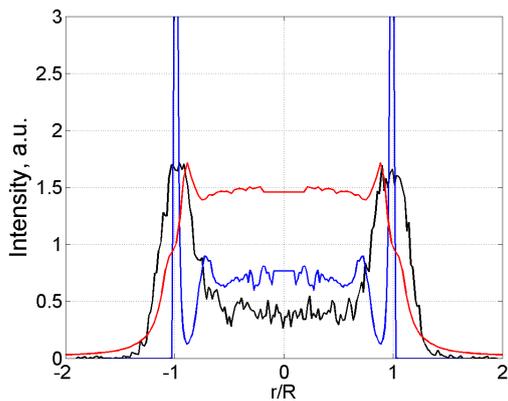
B.S.Kim, O.V.Lebedeva, D.H.Kim, A.M.Caminade, J.P.Majoral, W.Knoll, O.I.Vinogradova. **Assembly and Mechanical Properties of Phosphorus Dendrimer/Polyelectrolyte Multilayer Microcapsules**, *Langmuir*, 2005, 21, 7200-7206

O.I.Vinogradova, O.V.Lebedeva, B.S.Kim. **Mechanical Behavior and Characterization of Microcapsules**, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006, 36, 143-186

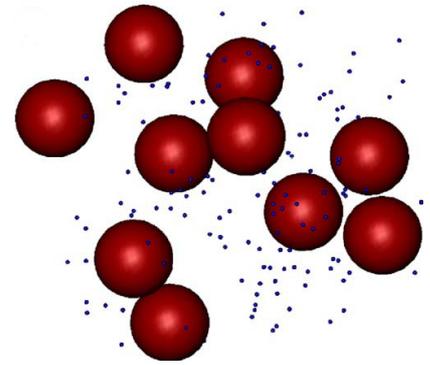
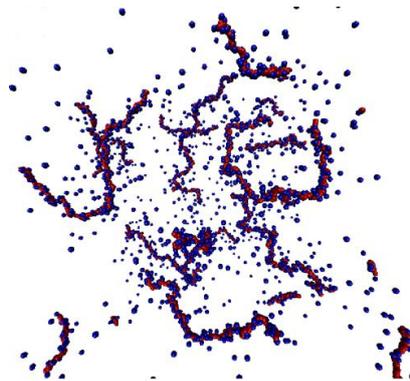
О.И.Виноградовой были впервые исследованы механические свойства полиэлектролитных микрокапсул. Для изучения деформации капсул под действием приложенной нагрузки был разработан принципиально новый метод, основанный на измерении кривой сила-деформация с помощью атомно-силового микроскопа. В комбинации с конфокальной оптикой метод позволил изучить набухание, взаимодействие, механические и адгезионные свойства микрокапсул. В частности, удалось исследовать различные аспекты деформации (обратимость, упругость, пластичность и т.д.) в функции приложенной силы, изучить влияние соли, pH и органических растворителей на структуру мультислойной оболочки и её проницаемость. Было доказано, что величина модуля Юнга молекулярно тонкого мультислоя находится в интервале между модулем мягкого стекла и сильно сшитой жёсткой резины, так что у мультислойных плёнок могут наблюдаться свойства обоих материалов.

Особое внимание было уделено капсулам на основе ДНК как системе, позволяющей моделировать широко распространённые в природе (вирусы и т.д.) слоистые ДНК/протеин и ДНК/полиамин комплексы. Было показано, что эти системы высокопористы, так как структура оболочки определяется упаковкой ДНК (дальнедействующее ламеллярное упорядочение), в то время как поликатион (полиамин, дендример) действует как простая электростатическая сшивка.

Существование ультраструктуры нанопор играет ключевую роль в определении необычных механических свойств и конформационных измене-



Профили концентрации капсулированного полиэлектролита: экспериментальные результаты (чёрная кривая) и молекулярно-динамические расчёты (синяя кривая), а также рассчитанное распределение противоионов (красная кривая)



Молекулы полиэлектролита в объёме и соответствующая коллоидная система

ний в ДНК-содержащих мультислоях. Например, в противоположность солевому размягчению, сопровождающемуся набуханием мультислоя, наблюдаемому для всех ранее изучавшихся полиэлектролитов, плёнки на основе ДНК характеризуются упрочнением и утоньшением при «малых» (физиологических) концентрациях соли.

Капсулы, заполненные полиионами (полиэлектролиты, коллоиды и т.д.), были изучены особенно детально. Помимо очевидного практического интереса, в этих системах устанавливаются специфические электро-осмотические равновесия, идентичные равновесиям в биологических клетках с мембранами, содержащими ионные каналы.

Жёсткость заполненных капсул с полупроницаемой оболочкой регулируется внутренним электро-осмотическим давлением, обусловленным диссоциацией капсулированного полиэлектролита. Пространственное распределение полиионов и противоионов было исследовано теоретически в рамках уравнения Пуассона-Больцмана и методом молекулярно-динамического моделирования, где была разработана и использована так называемая коллоидная модель полиэлектролитного клубка, существенно облегчающая расчёты. Было доказано, что формирование характеристических профилей плотности полиионов с пиками на оболочке происходит из-за выхода противоионов из капсулы. Эти концентрационные пики определяют избыточное электро-осмотическое давление на оболочку, выражение для которого получено в явном виде и совпало с результатами компьютерного моделирования. Получение точ-

ного выражения для давления в приближённой линеаризованной теории открыло широкие возможности для аналитического решения большого класса задач, связанных с Доннановскими равновесиями в сферически симметричных микро- и наносистемах (микрогели, заряженные дендримеры, везикулы с ионными каналами, клетки). Одним из наиболее важных результатов стал вывод о снижении на порядки давления осмотически активного раствора на полупроницаемую нанооболочку по сравнению с микро- и макрооболочками. Это открывает

широкие возможности для развития наноразмерных систем доставки.

В настоящее время в этой области под руководством О.И.Виноградовой широко ведутся теоретические и экспериментальные исследования. В частности, интенсивно изучаются электро-осмотические равновесия, прежде всего в связи с биоэлектрофизическими свойствами клеточных мембран, транспорта через ионные каналы, биосенсорами и биомоторами. ●

M.R.Stukan, V.Lobaskin, C.Holm, O.I.Vinogradova. **Spatial Distribution of Polyelectrolyte and Counterions in Filled Nanocapsules: A Computer Simulation Study**, *Phys. Rev. E.*, 2006, 73, Art. 021801

T.H.Fan, O.I.Vinogradova **Electrostatic Stretching of a Charged Vesicle**, *Langmuir*, 2006, 22, 9418-9426

B.S.Kim, O.V.Lebedeva, K.Koynov, H.Gong, J.P.Majoral, O.I.Vinogradova **Assembly and Properties of Phosphorous Dendrimer/DNA Multilayer Microcapsules**, *Macromolecules*, 2006, 39, 5479-5483

N.G.Balabushevich, O.V.Lebedeva, O.I.Vinogradova, N.I.Larionova **Polyelectrolyte Assembling for Protein Microencapsulation**, *J. Drug Del. Tech.*, 2006, 16, 315-319

B.S.Kim, V.Lobaskin, R.Tsekov, O.I.Vinogradova **Dynamics and Stability of Dispersion of Polyelectrolyte-filled Multilayer Microcapsules**, *J. Chem. Phys.*, 2007, 126, Art. 244901

R.Tsekov, O.I.Vinogradova **Electro-osmotic Equilibria for a Semipermeable Shell Filled with a Solution of Polyions**, *J. Chem. Phys.*, 2007, 126, Art. 094901

O.V.Lebedeva, B.S.Kim, F.Gröhn, O.I.Vinogradova **Dendrimer-encapsulated Gold Nanoparticles as Building Blocks for Multilayer Microshells**, *Polymer*, 2007, 48, 5024-5029

R.Tsekov, M.R.Stukan, V.Lobaskin, O.I.Vinogradova **Osmotic Pressure Acting on a Semi-Permeable Shell Immersed in a Solution of Polyions**, *J. Chem. Phys.*, 2008, submitted

