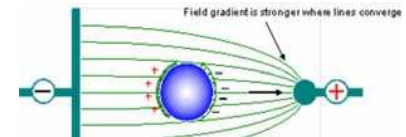
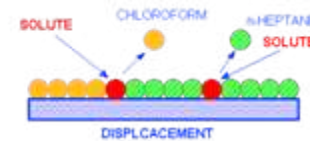
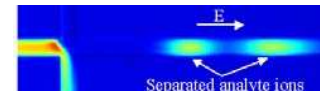


# Лекция 9: Микро/нанофлюидика: капиллярность, смачивание и межфазная гидродинамика



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

Soft matter = коллоидная + 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
- Континуальная и цифровая микрофлюидика
- Хаотические миксеры
- Гидрофобное скольжение
- Электрокинетика
- Основные приложения

## Влияние поверхностей и межфазных потоков на макроскопическое поведение

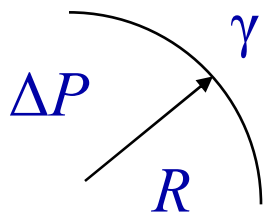
# Часть 1

## **Капиллярность и смачивание**

# Закон Лапласа

Соображения размерности

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



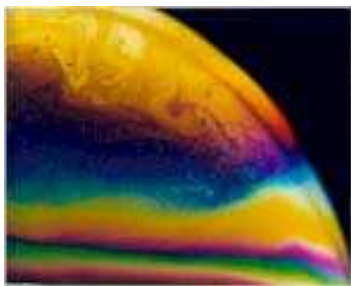
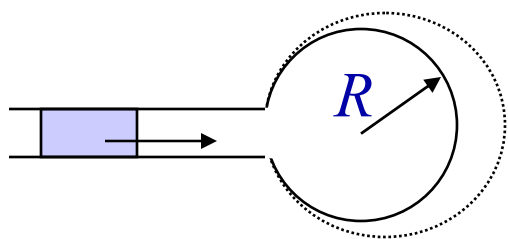
«Точный» анализ

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

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

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

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

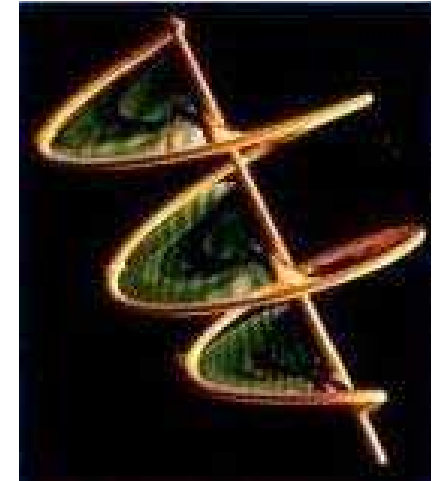
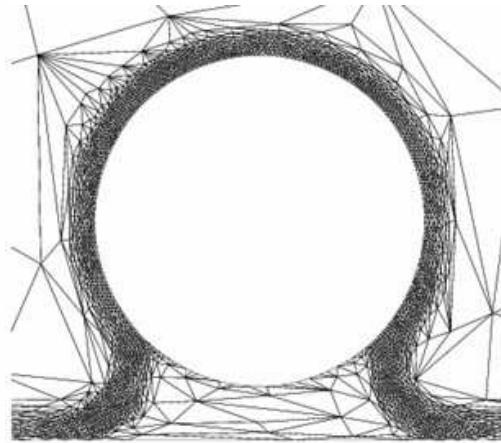


мыльный пузырь  
 $\Delta P \sim 3 \text{ Па} \sim 10^{-5} \text{ бар}$



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

# 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

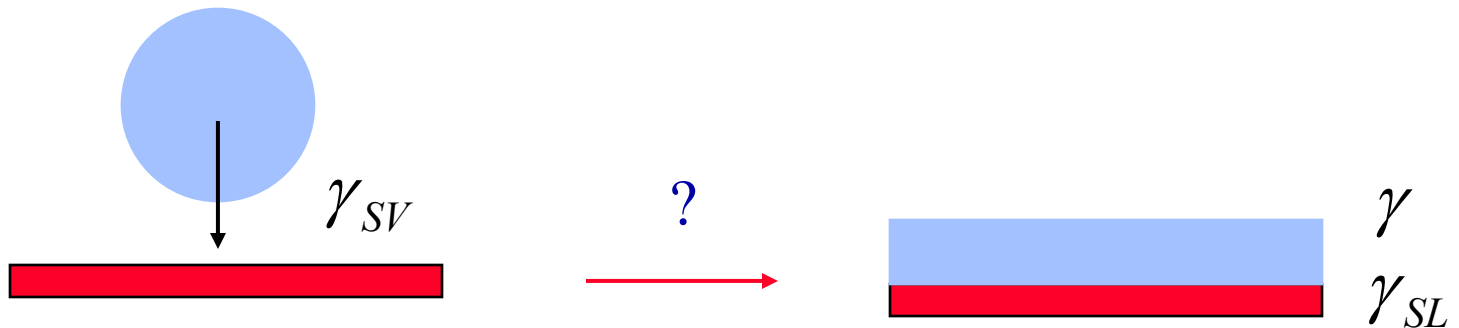


**Состояние поверхности** начинает доминировать

**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

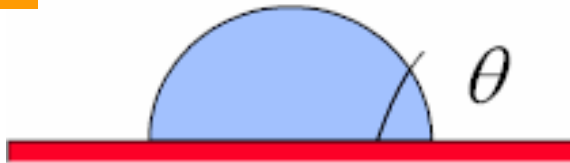
*Cahn*

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



# Классические законы смачивания

Young



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

Краевой угол определяет форму капли в **миллиметровом** масштабе

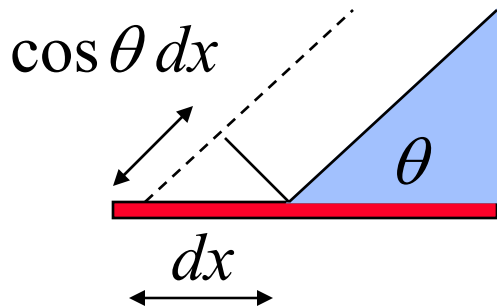
Краевой угол может быть существенно изменён при нанесении монослоя функциональных групп с толщиной менее **1 нанометра**

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 ( $dE_S = 0$ )

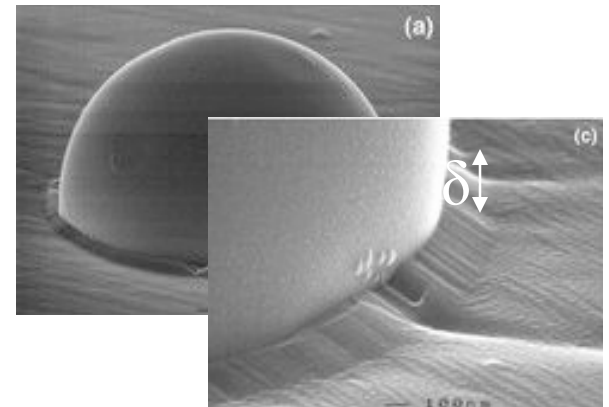


$$dE_S = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma \cos \theta dx$$

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

Деформацией поверхности можно пренебречь:

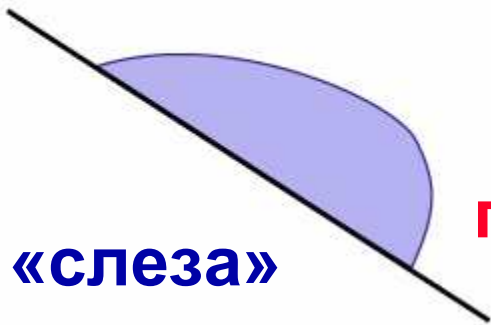
$$E=1\text{GPa} \Rightarrow \delta=1\text{nm}$$



# Капли дождя на



стекле



«слеза»

**ПИННИНГ**

Химическая  
неоднородность

Шероховатость

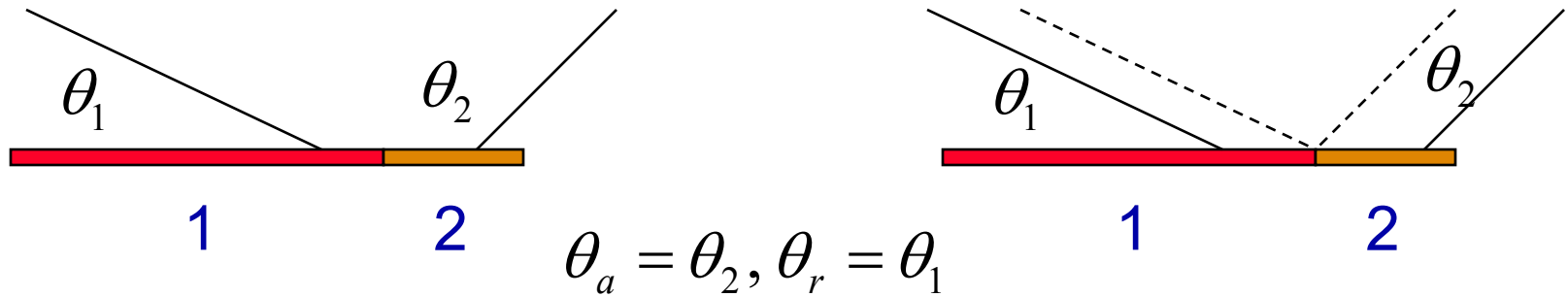


**ЗОНТИКОВОЕ ДЕРЕВО**

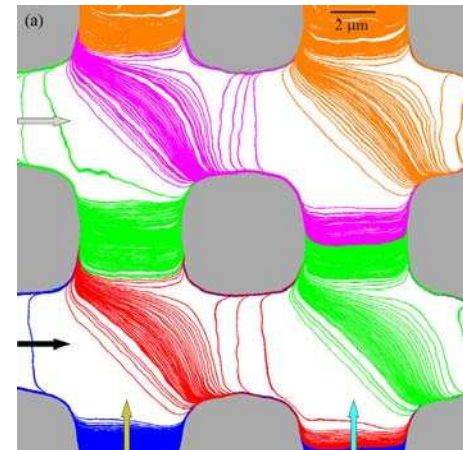
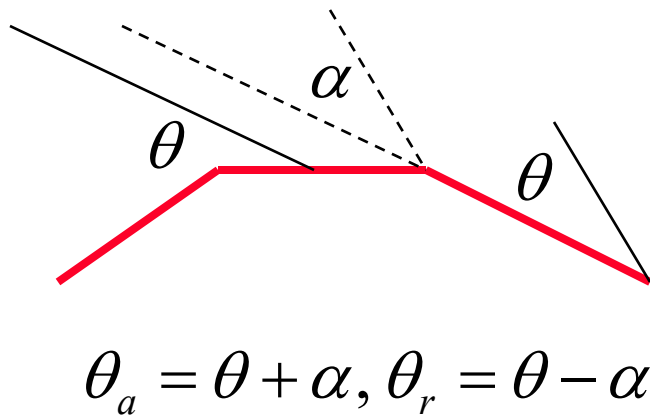
$$\pi l \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \geq \rho g V \sin \alpha$$

# Гистерезис

## Химическая неоднородность

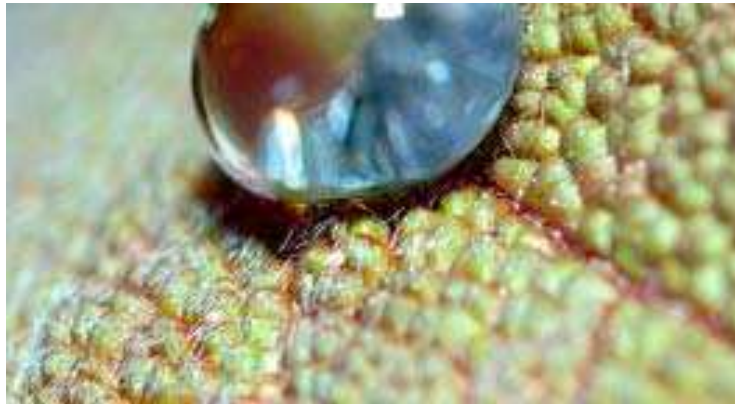


## Шероховатость



Lohse et al

# Неприлипающие капли. Эффект “лотоса”



**ЛИСТ ЛОТОСА**



**ЛИСТ КАПУСТЫ**

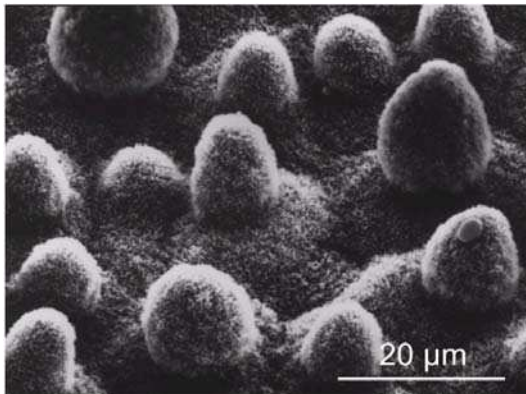


**СИНТЕТИЧЕСКИЕ  
ПОВЕРХНОСТИ**

*Водозащита, оптика*

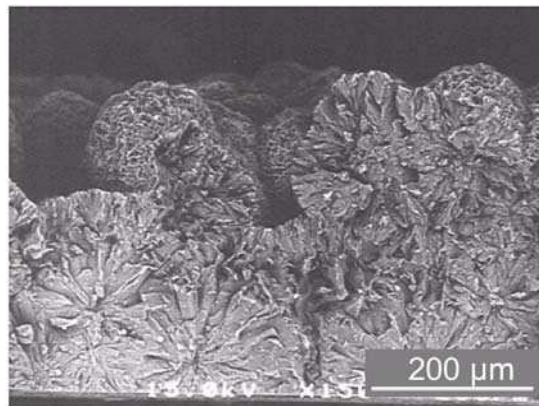
# Неприлипающие капли. Эффект “лотоса”

Химическая гидрофобность + шероховатость



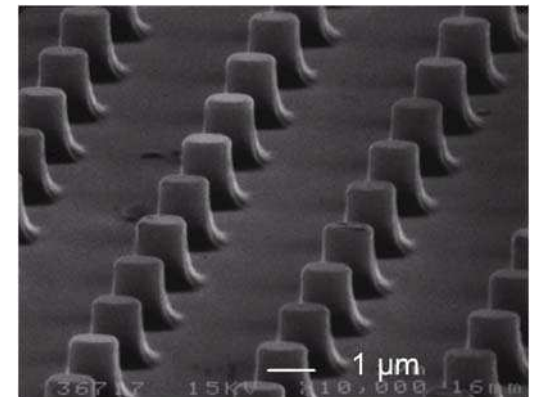
**лист лотоса**

*Barthlott & Neinhuis*



**гидрофобный воск**

*Onda et al*



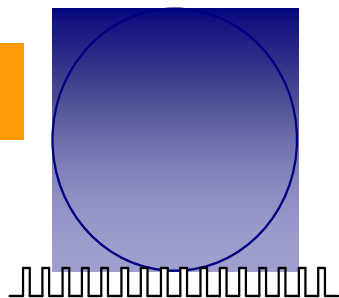
**текстурированная поверхность**

*Bico et al*

# Состояние Касси или Венцеля?

Cassie

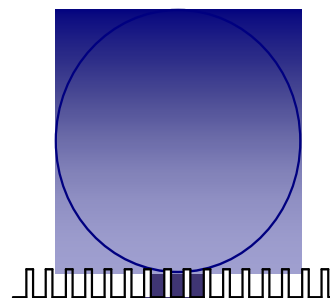
«факир»



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

Wenzel

«насаживание  
на кол»

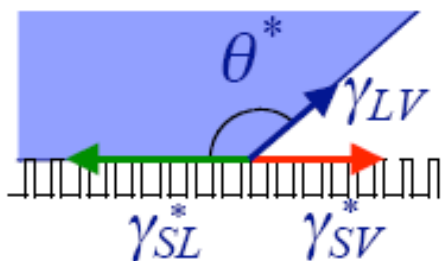


$$\cos\theta_W = r \cos\theta, r \geq 1$$

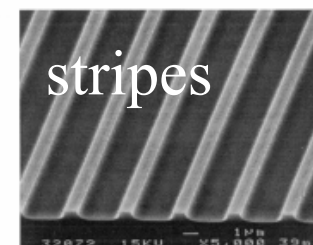
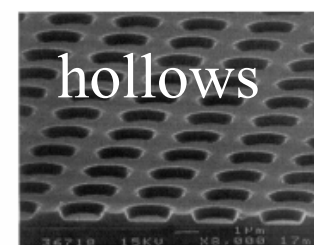
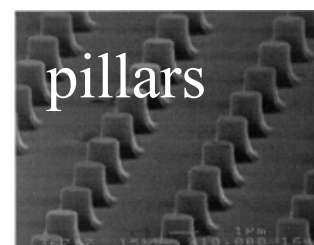
$$\theta < \pi/2 \Rightarrow \theta^* < \theta$$

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

## Домашнее задание

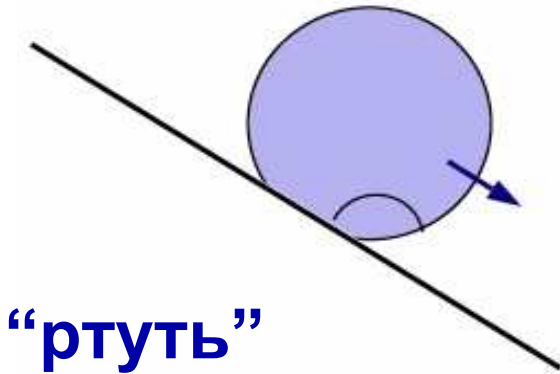


- ✓ Вывести уравнения
- ✓ Оценить  $\theta_C$  и  $\theta_W$  для



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

# Капли на поверхности Касси: качение



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

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

*Brown & Scriven*

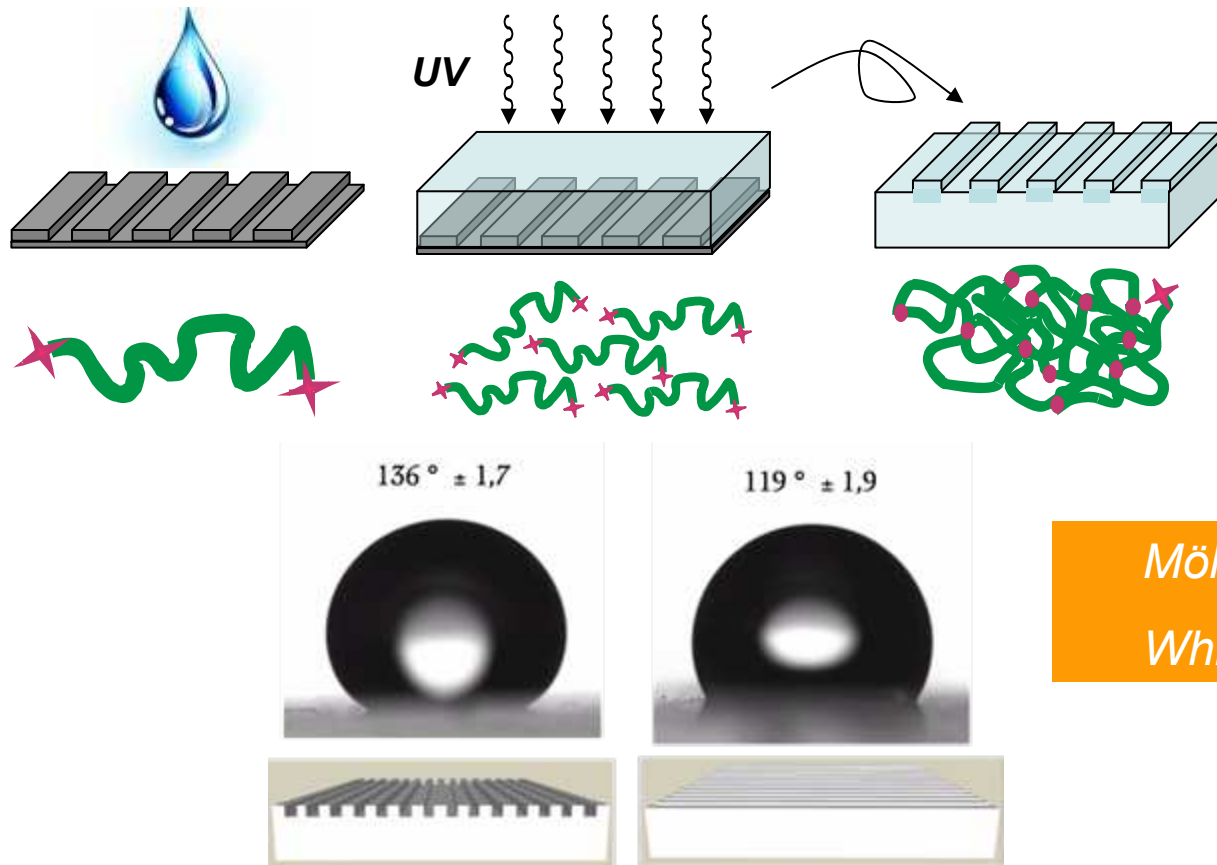
*Aussillous & Quere*

*Самоочистка*



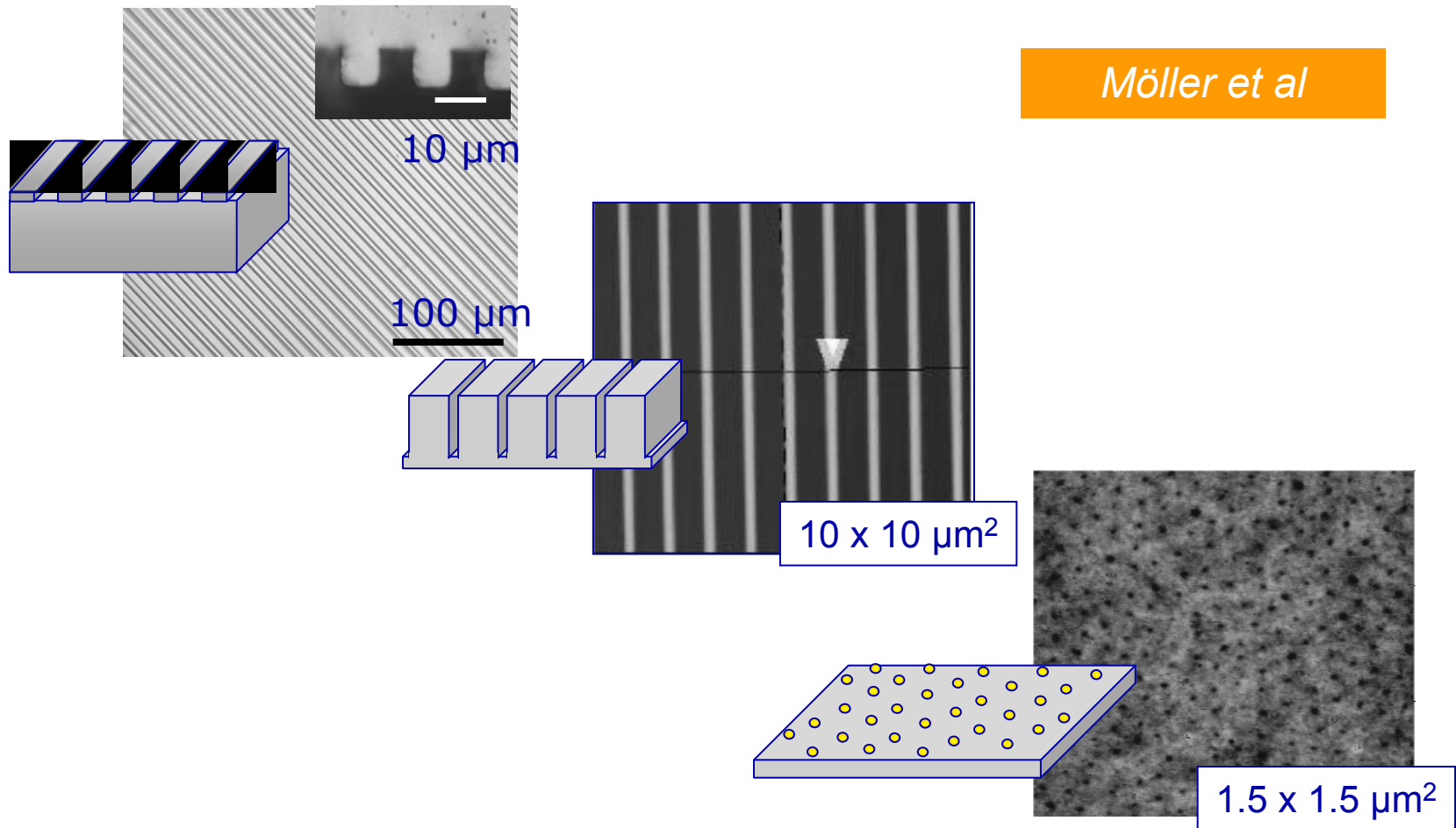


# Микро/наноимпринтинг гидрофобного полимера



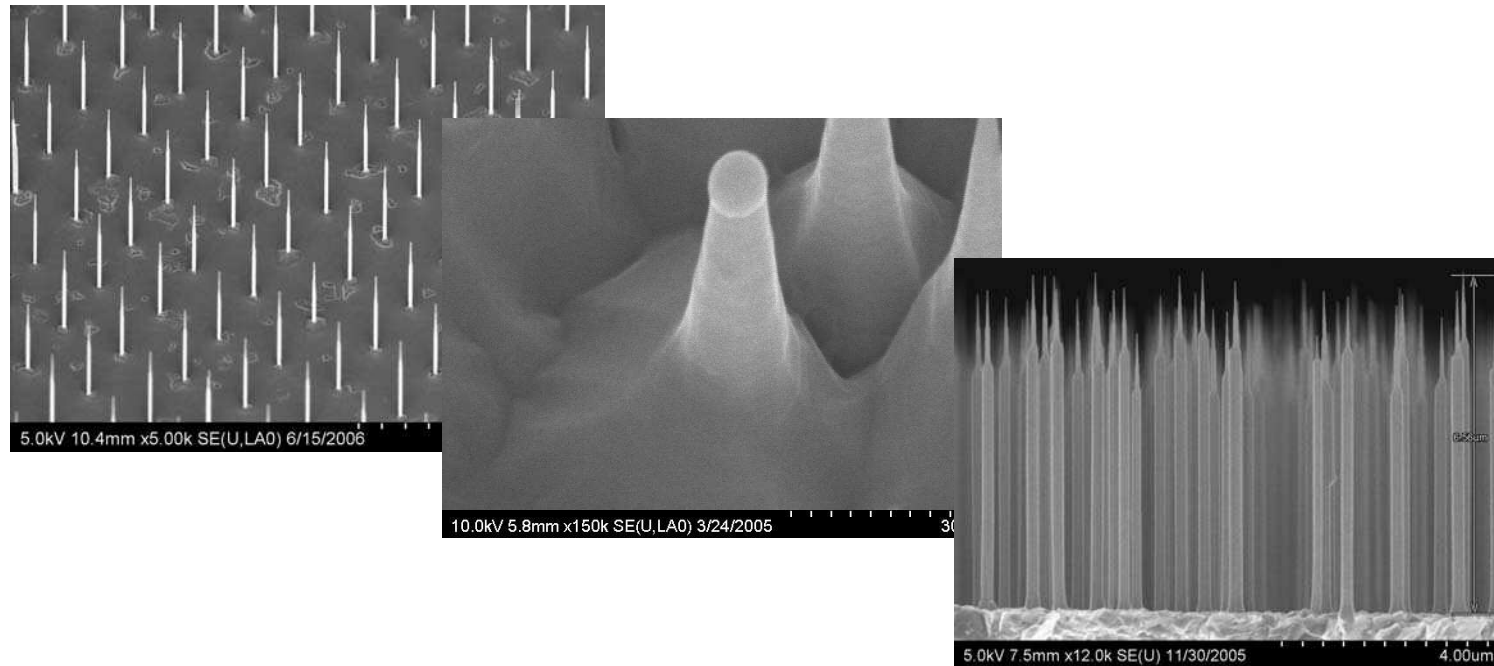
Методы мягкой литографии

# Микро/наноимпринтинг



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

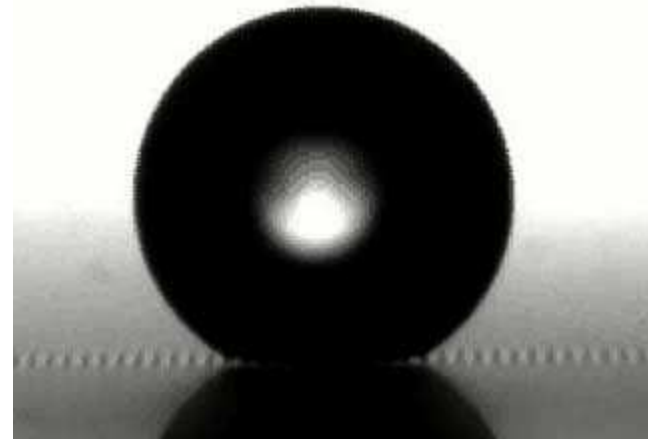
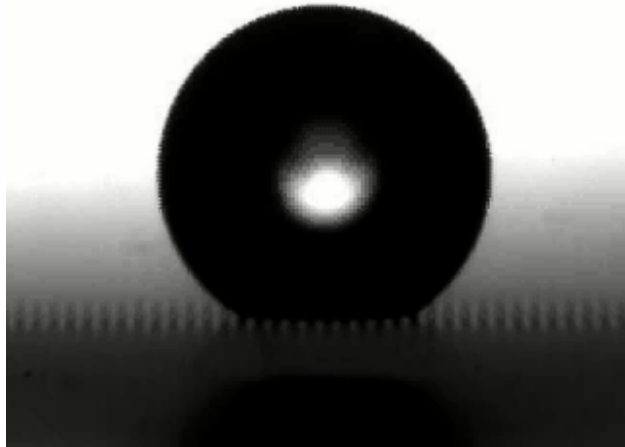
# Другие методы: molecular beam epitaxy



**GaAs нановискеры**

**+ алмазные плёнки, графен?**

# Роль текстуры

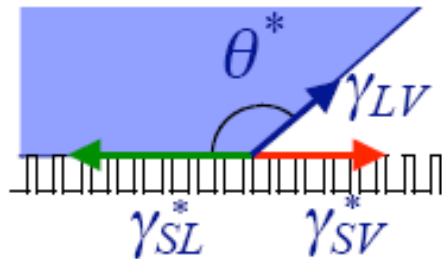


*Quere et al*

*Tsekov et al*

# Проблема: устойчивость состояния Касси и Венцеля

## Макроскопические аргументы



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

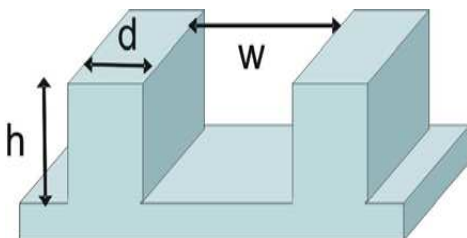
*Bico & Quere*

## 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!**

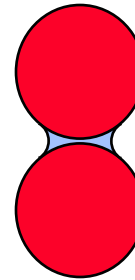
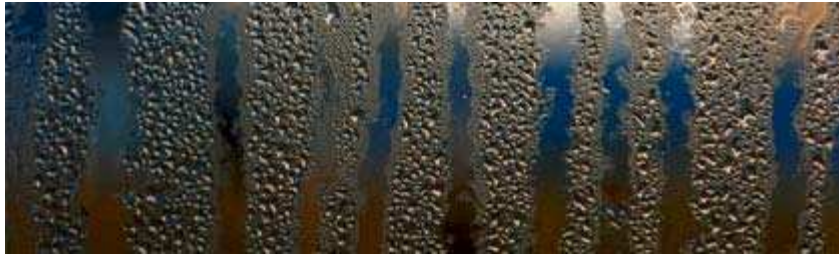


- Для устойчивости состояния Касси нужно

- увеличить  $h$
- уменьшить  $w$

*Tsekov et al*

# Капиллярная конденсация

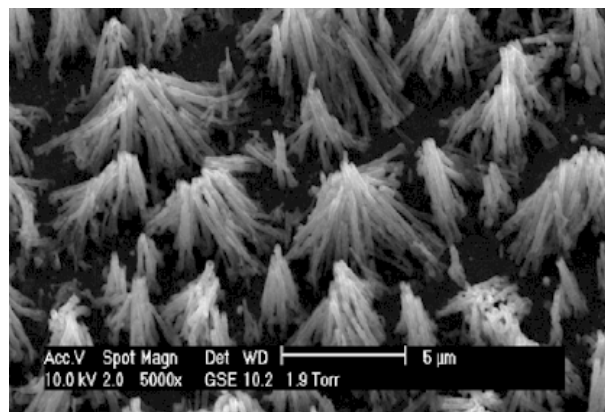


$$F_{adh} = 2\pi R\gamma \cos \theta$$

макро-масштаб

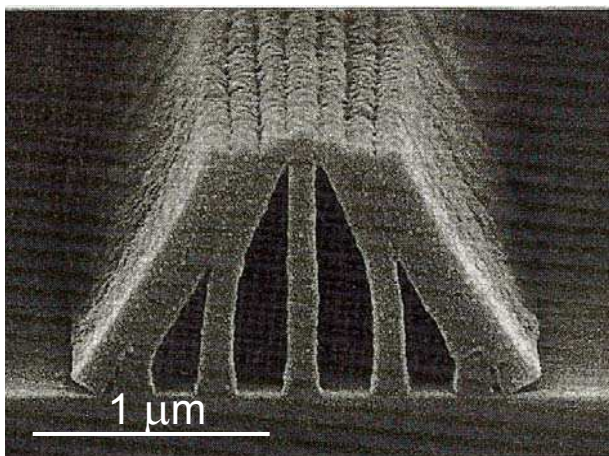
микро- и наномасштаб?

# «Мокрые волосы»



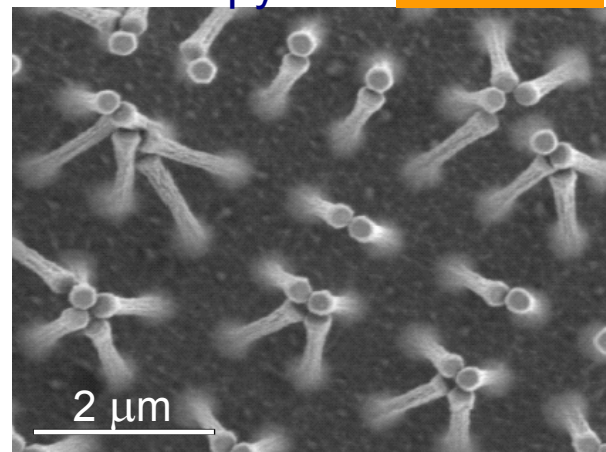
лес нанотрубок

*Bico et al.*



фоторезист

*Tanaka et al.*

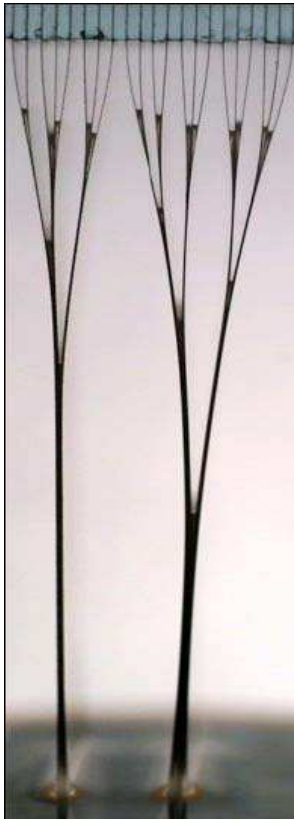


искусственный  
геккон

*Geim et al.*

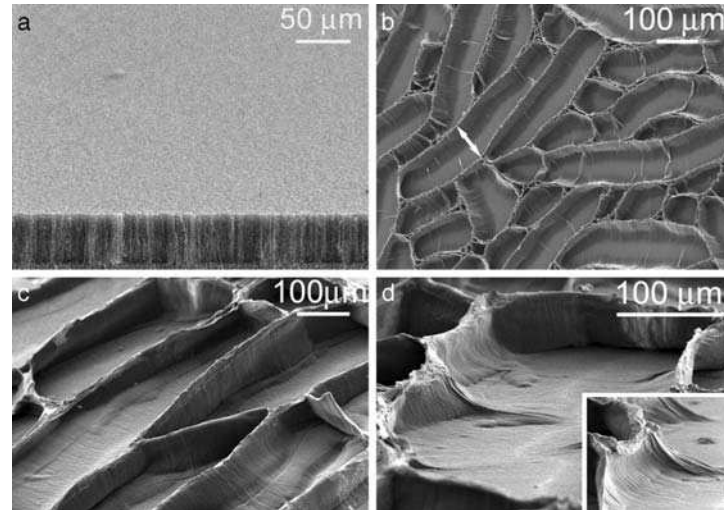
# Эластокапиллярность

макро



*Bico et al*

микро/нано

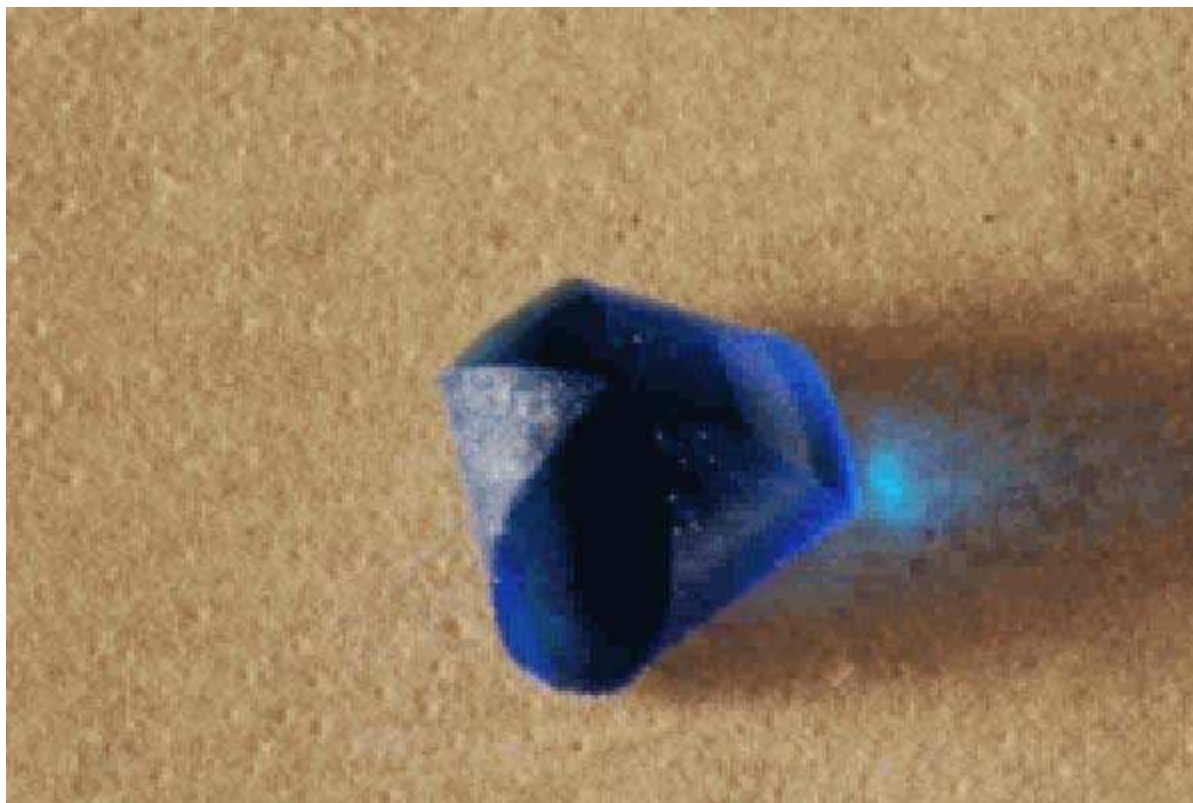


$$L_{EC} = \left( \frac{Eh^3}{\gamma} \right)^{1/2}$$

эластокапиллярная  
длина



# Эластокапиллярность



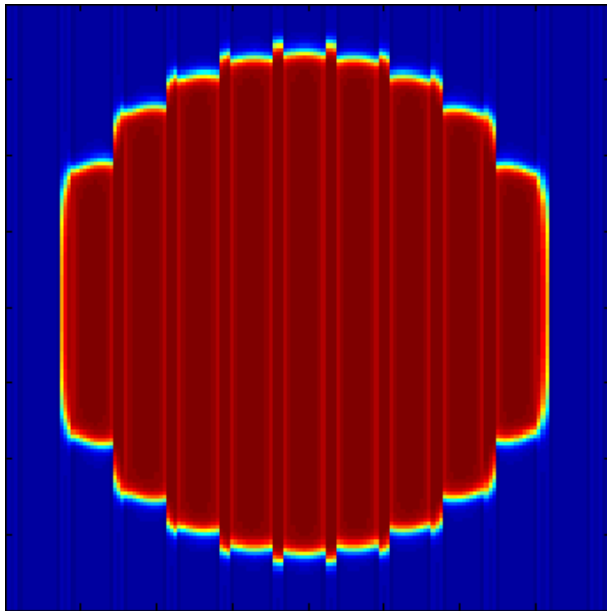
1 мм

*Pu et al*

*Материалы*

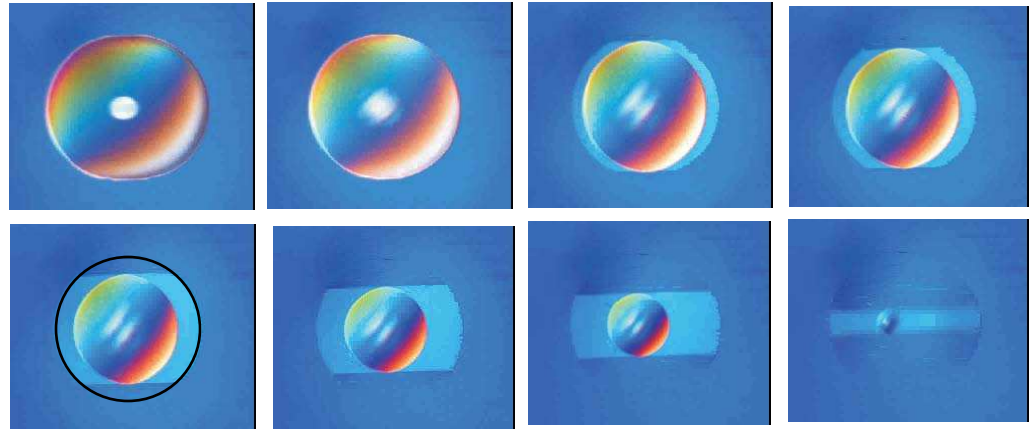
# Испарение капли Венцеля: frustrated wetting?

Как должно быть



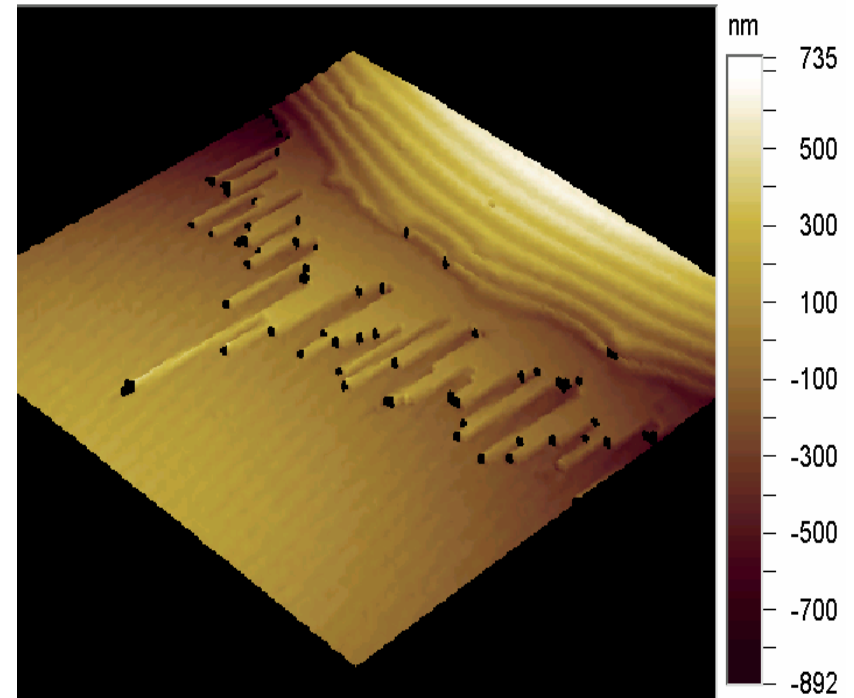
*Yeomans,  
de Gennes*

Что мы наблюдаем



*Menges et al*

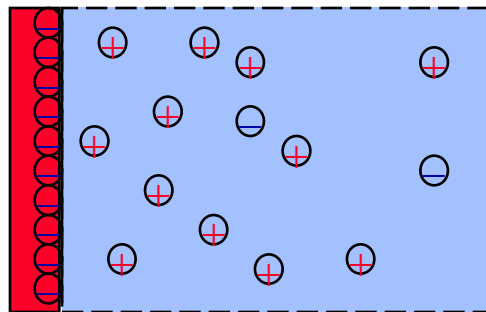
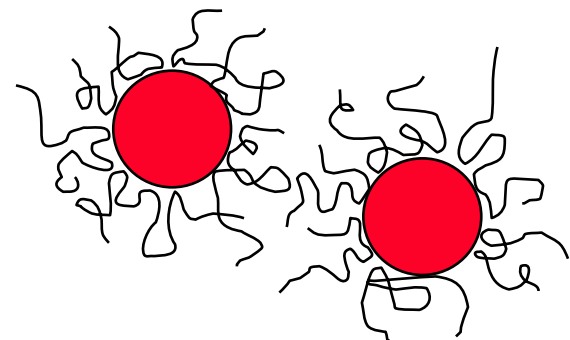
# Испарение капли Венцеля: fingering



Гидродинамика+пиннинг

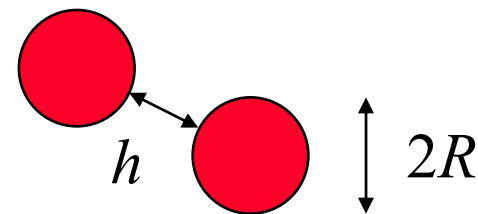
*Mourran et al*

# Неприлипающие капли. Расклинивающее давление (поверхностные силы)



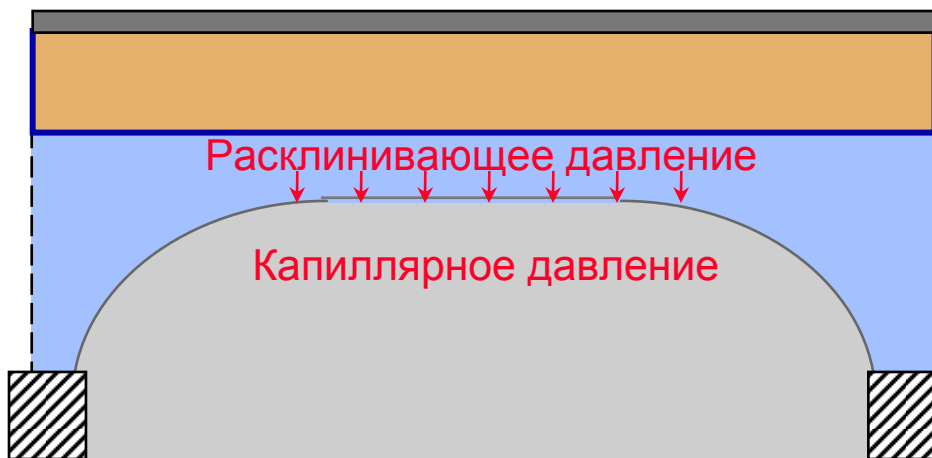
$$F_{el} = BR \exp(-h\kappa)$$

(Дебаевская длина задаёт новый масштаб 1-100 нм)



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

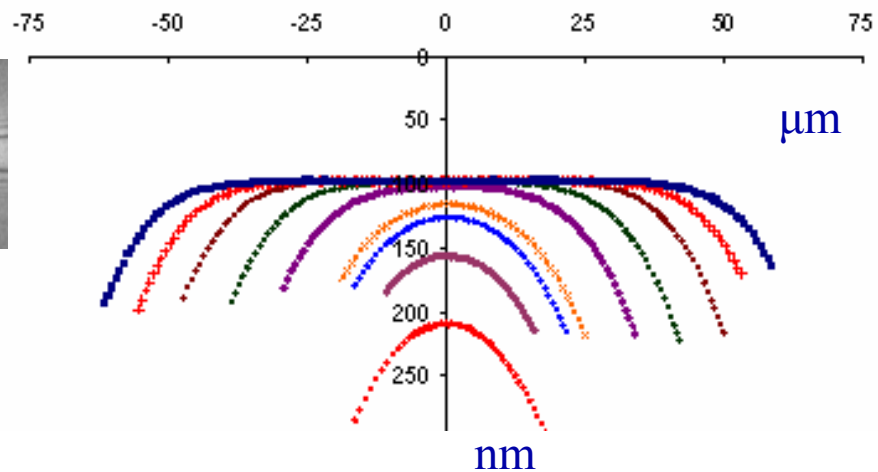
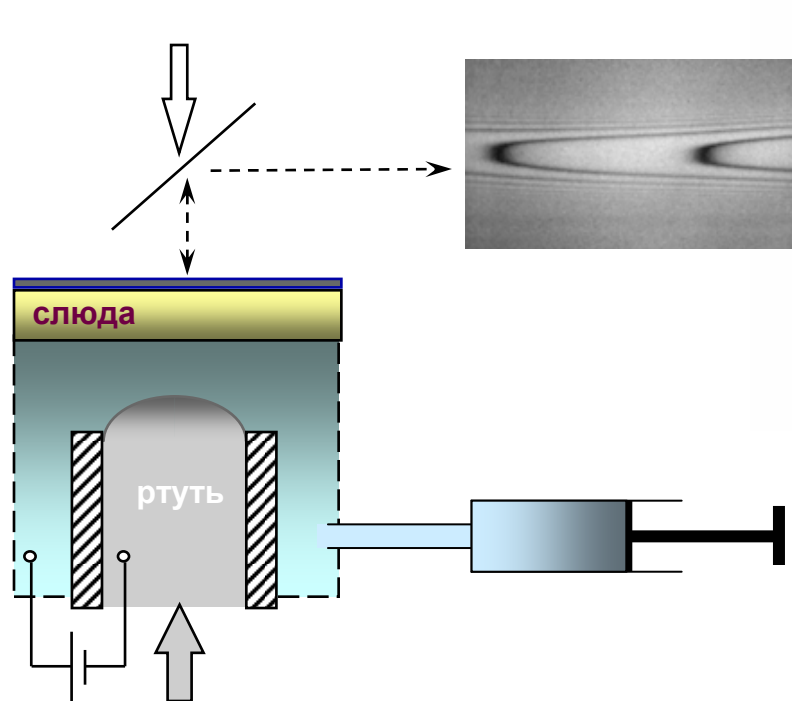
Если мы увеличиваем отталкивающее расклинивающее давление, капля уплощается:



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

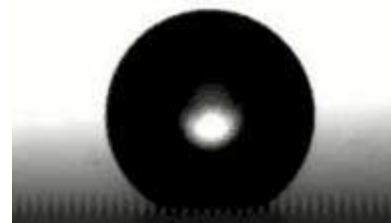
*Frumkin & Derjaguin*

# Измерение поверхностных сил. Неприлипающие капли



...но сравним

Аппарат для измерения сил



супергидрофобная  
поверхность



нагретая  
поверхность

*Connor and Horn*

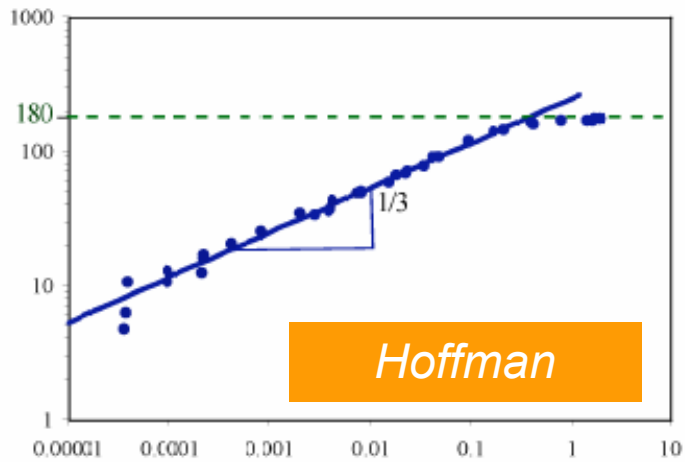
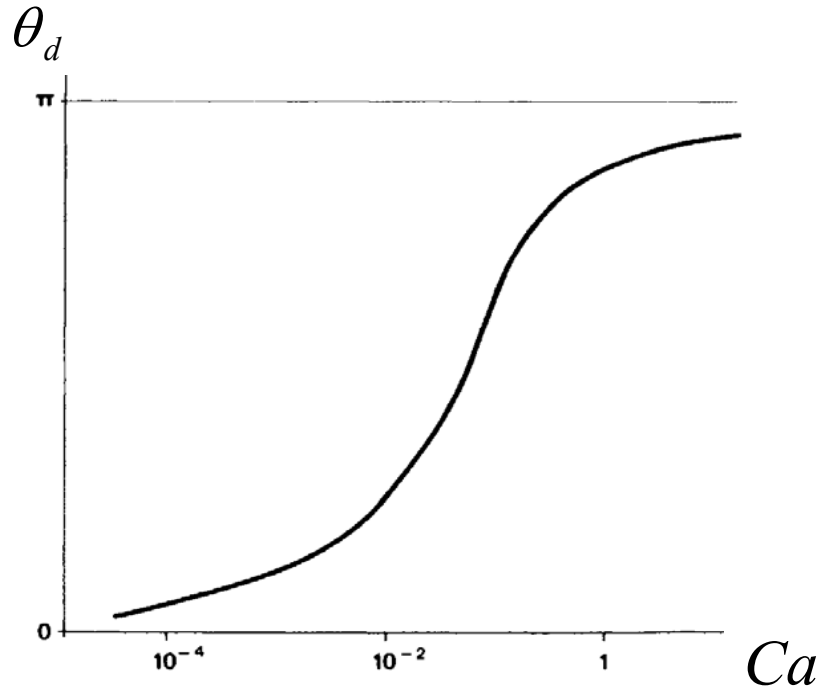
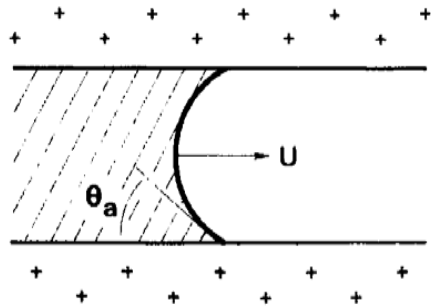
*Clasohm et al*

# Применение супергидрофобности: Прогулки по воде



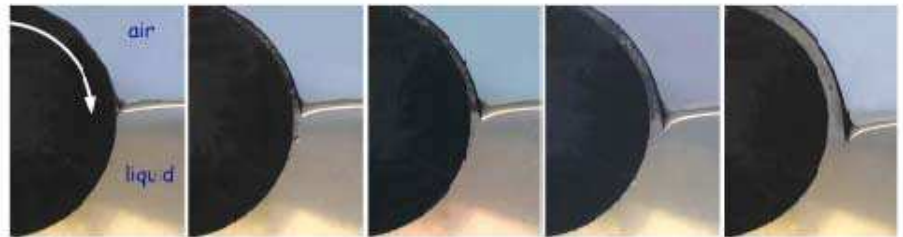
*J. Bush*

# Динамический краевой угол



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

Tanner



Quere

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

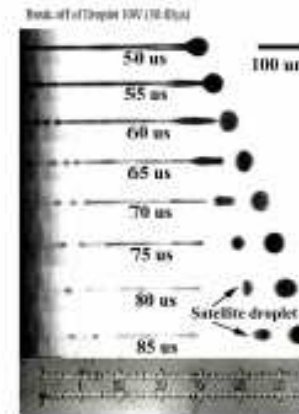
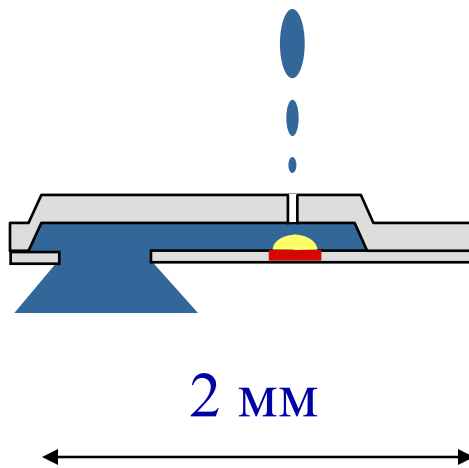
## Часть 2

# Микро- и нанофлюидика



# Одно из основных приложений микрофлюидики

## Струйная печать

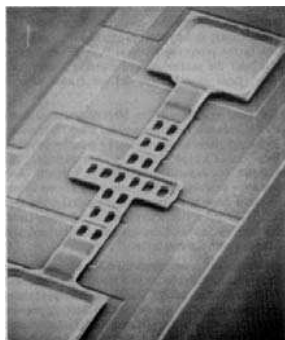


Релеевская неустойчивость

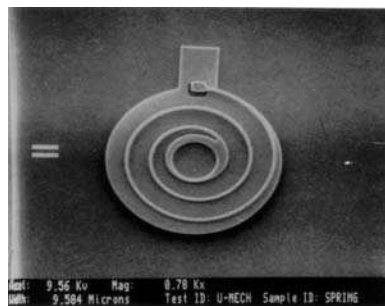
# Микроэлектромеханические системы

Все типы микрообъектов были сделаны в 80-е годы

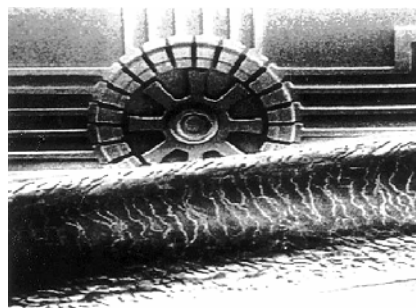
**Балка**



**Пружина**



**Колесо**



**Сложные  
объекты**

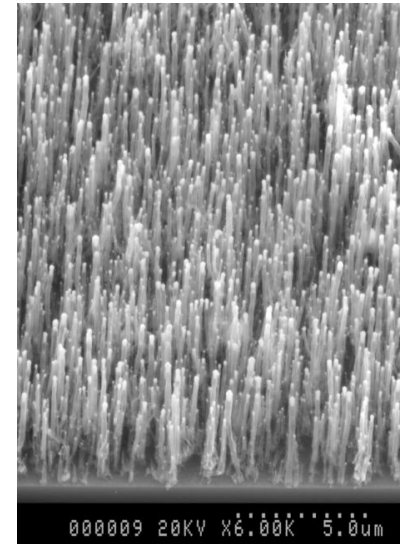
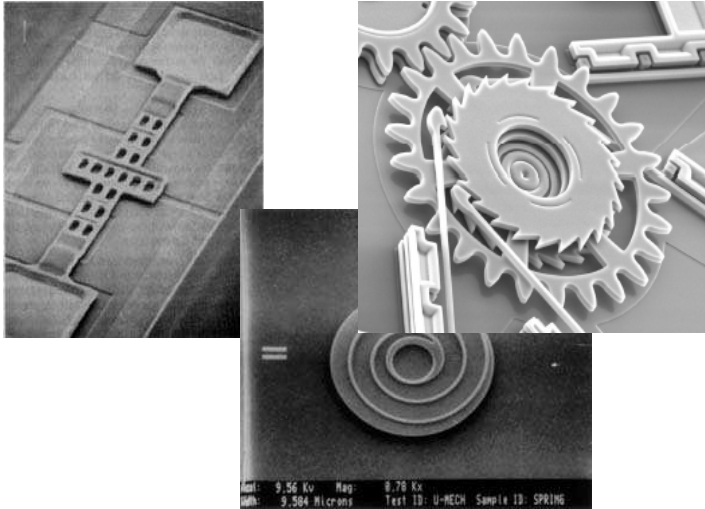


# Гонка в направлении миниатюризации

$\mu\text{m}$



nm



**Потоки в микро/наноканалах, нанопорах**

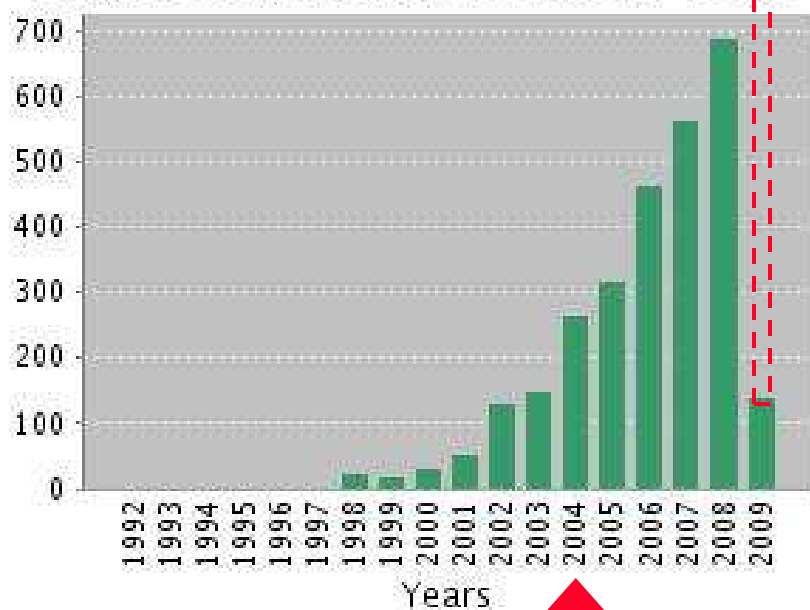
**Возрастание роли поверхностных эффектов  
создаёт новые проблемы и управляет  
механикой жидкостей.**

***Нано отличается от микро!***

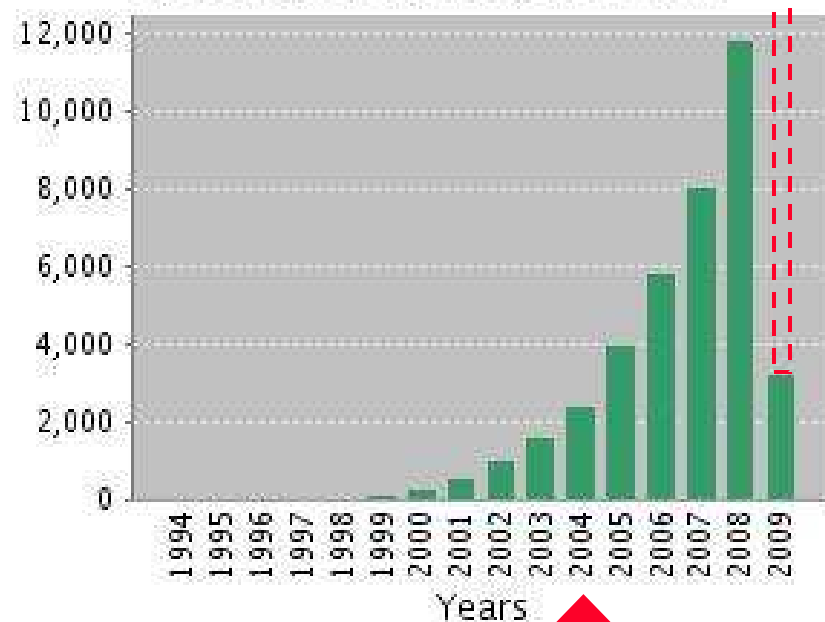
# Микрофлюидика: штормовое развитие



### Published Items in Each Year



### Citations in Each Year



**Начало приоритетной программы  
DFG**

**Web of Science  
15 марта 2009**

# Микрофлюидика

## Приложения

- Обнаружение биоружия
- 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

**Новые инструменты для биологического обнаружения  
и анализа**

**Междисциплинарные возможности**



I-STAT Corp.  
[www.i-stat.com](http://www.i-stat.com)



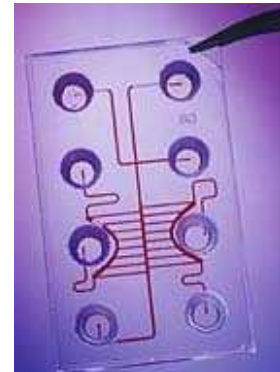
Illumina  
[www.illumina.com](http://www.illumina.com)



©2006, Illumina Inc. All rights reserved.



Caliper LS  
[www.caliperls.com](http://www.caliperls.com)

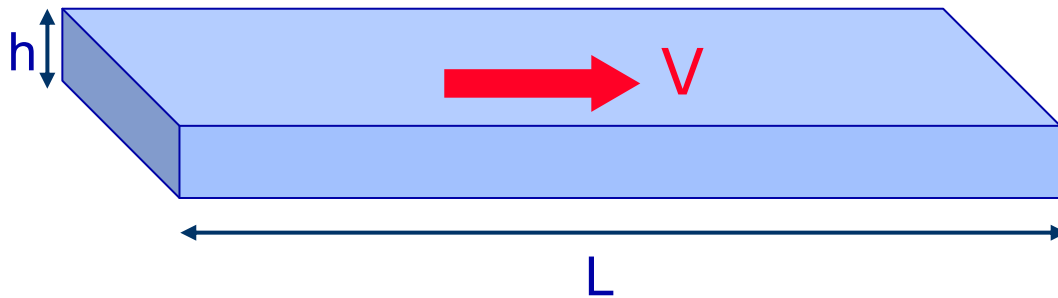


# Вязкие течения ламинарны => Обычные механические воздействия становятся неэффективными

$P_0 + \Delta P$

$P_0$

*Poiseuille*



$$V = -\frac{\Delta P}{L} \frac{h^2}{12\eta}$$

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

$h=1$  мм       $\Delta P=0.1$  Па

$h=100$  нм       $\Delta P=100$  бар ( $10^7$  Па) !

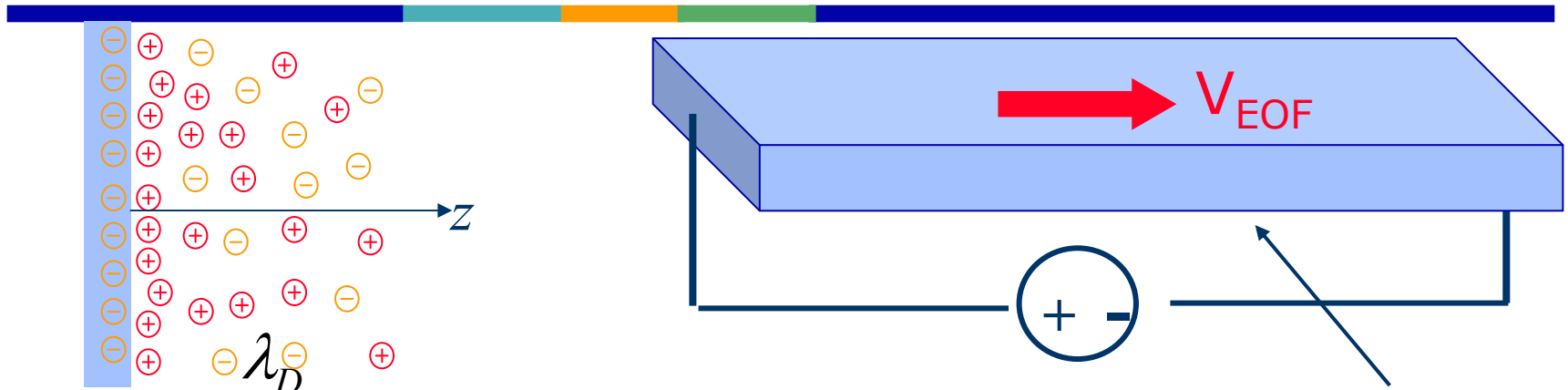


$\Delta P \sim 10$  бар  
(100 м)



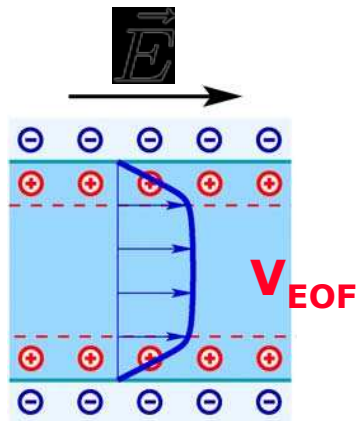
$\Delta P \sim 1$  бар

# Более эффективное решение: Электроосмос



Zeta потенциал

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

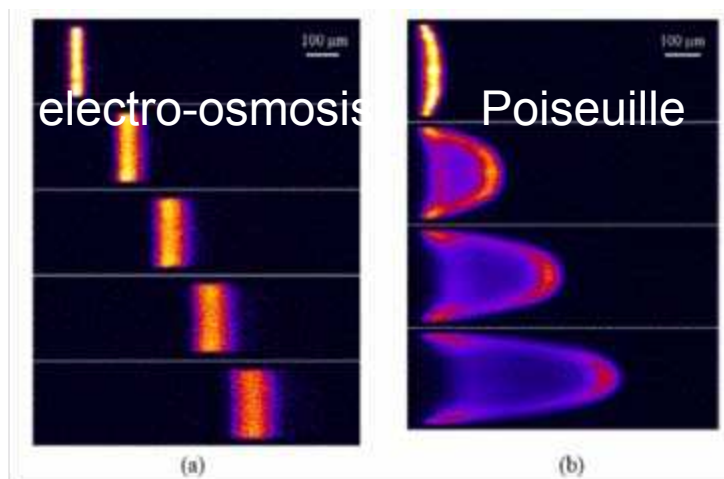


$$V_{EOF} = -\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} E$$

*Smoluchowski*

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

# Электроосмос



**Плоское (plug)  
течение**

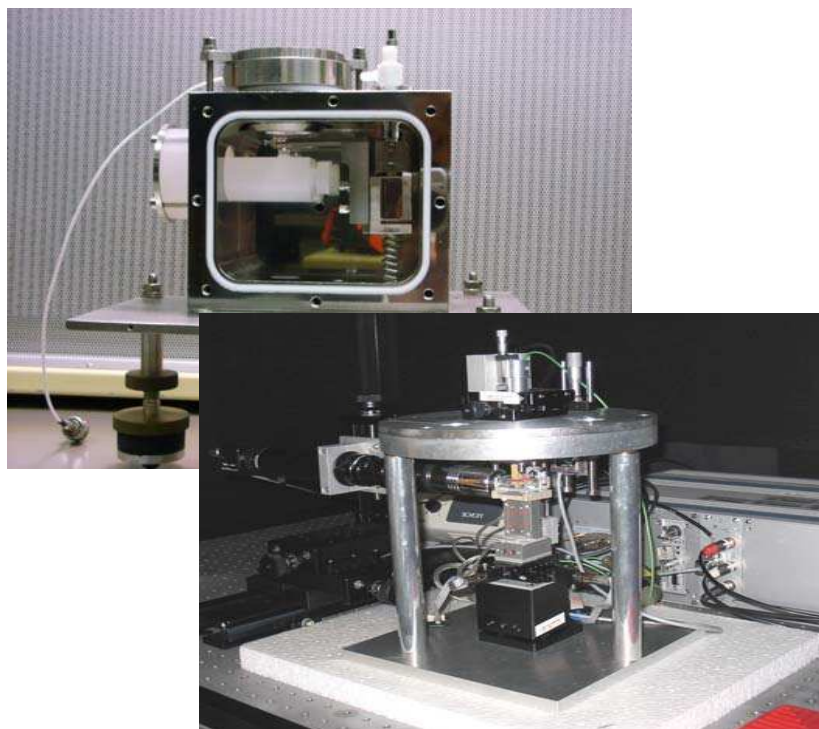
**Гидродинамическая  
дисперсия**

*Santiago et al*



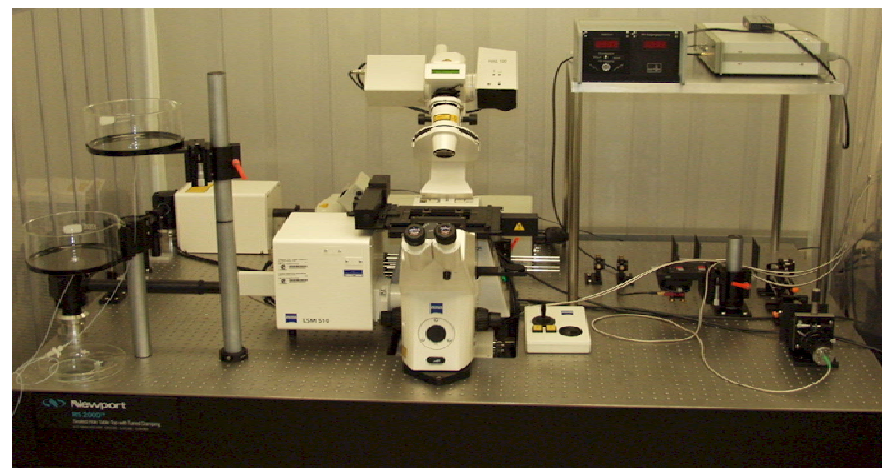
# Методы нанодиагностики потоков

## Непрямые



SFA, AFM и т.д.

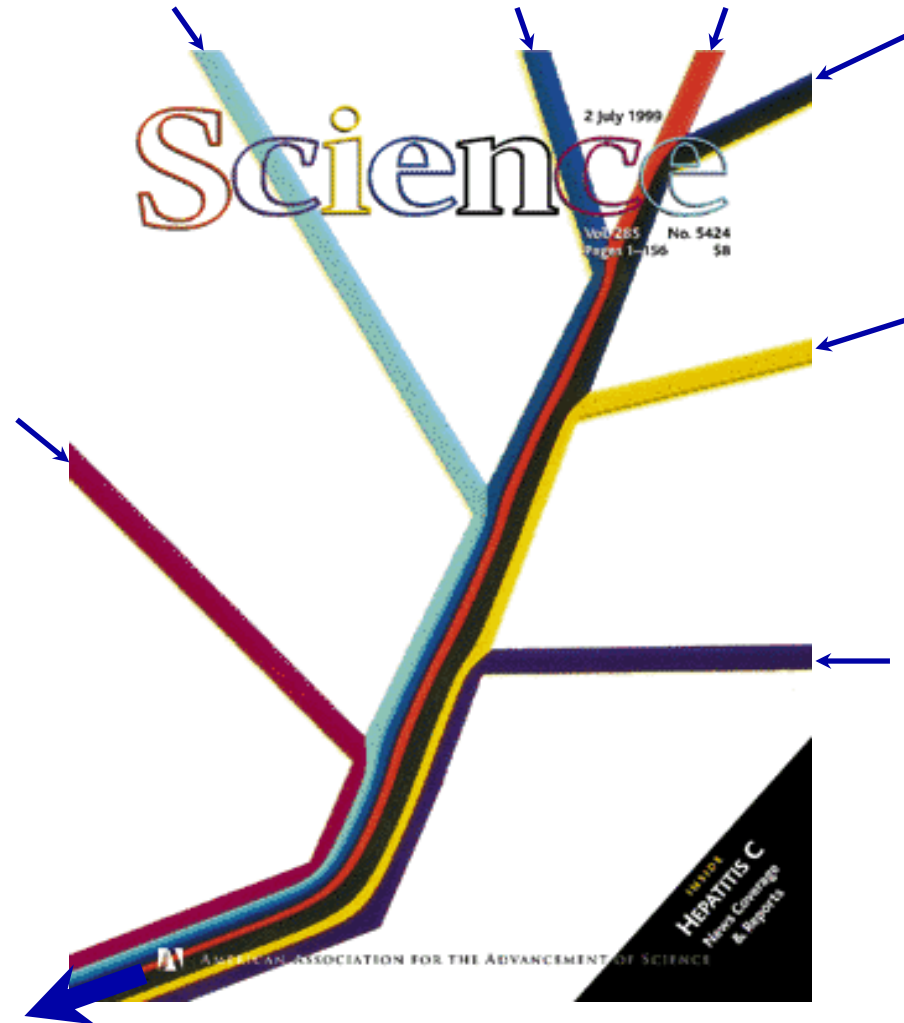
## Прямые (велосиметрия)



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

# Течения ламинарны=>перемешивание затруднено

*Kenis et al*

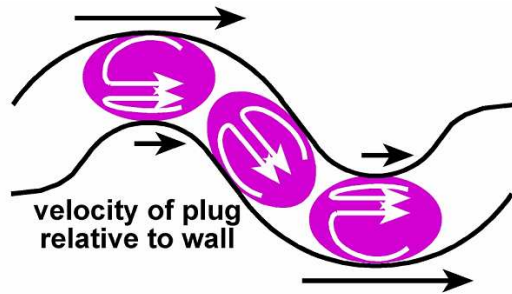


# Цели...

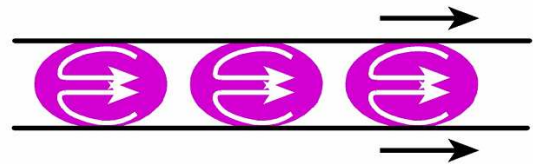
---



- **Использовать поверхности**
  - оптимизировать поверхностные явления
  - Использовать последние достижения в (нано) инженерии поверхностей
  
- **Дизайн новых материалов и устройств**
  - bottom-up like («снизу вверх») подход для флюидики
  - Поиск новых функциональностей?

# Решение: Цифровая микрофлюидика (быстрое перемешивание)



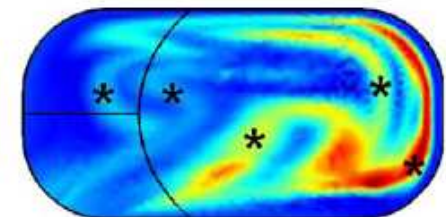
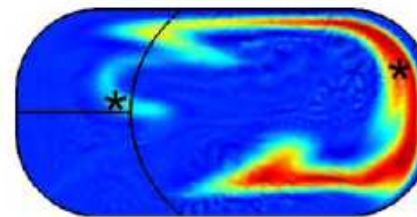
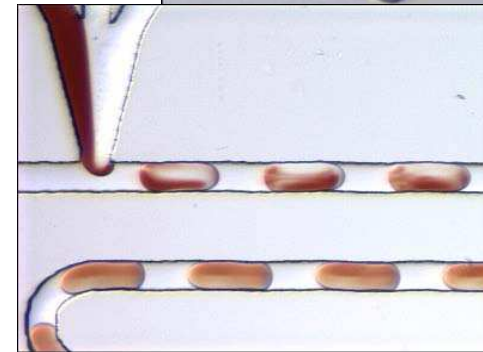
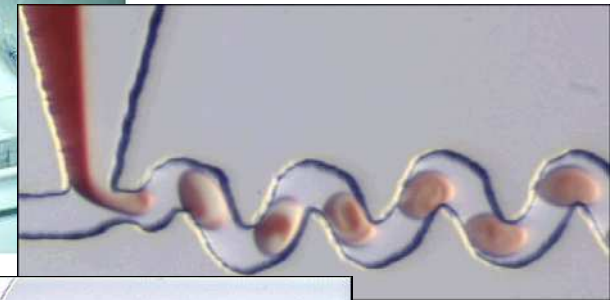
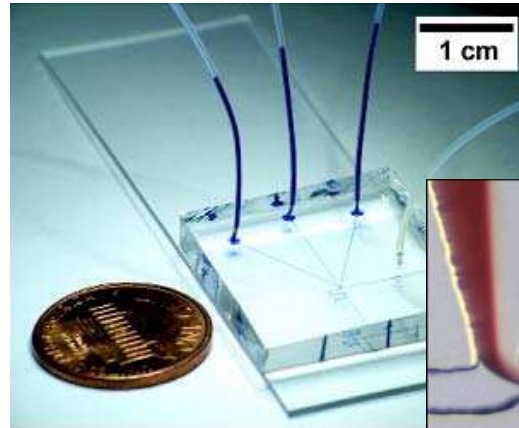
**ВОЛНИСТЫЙ канал**



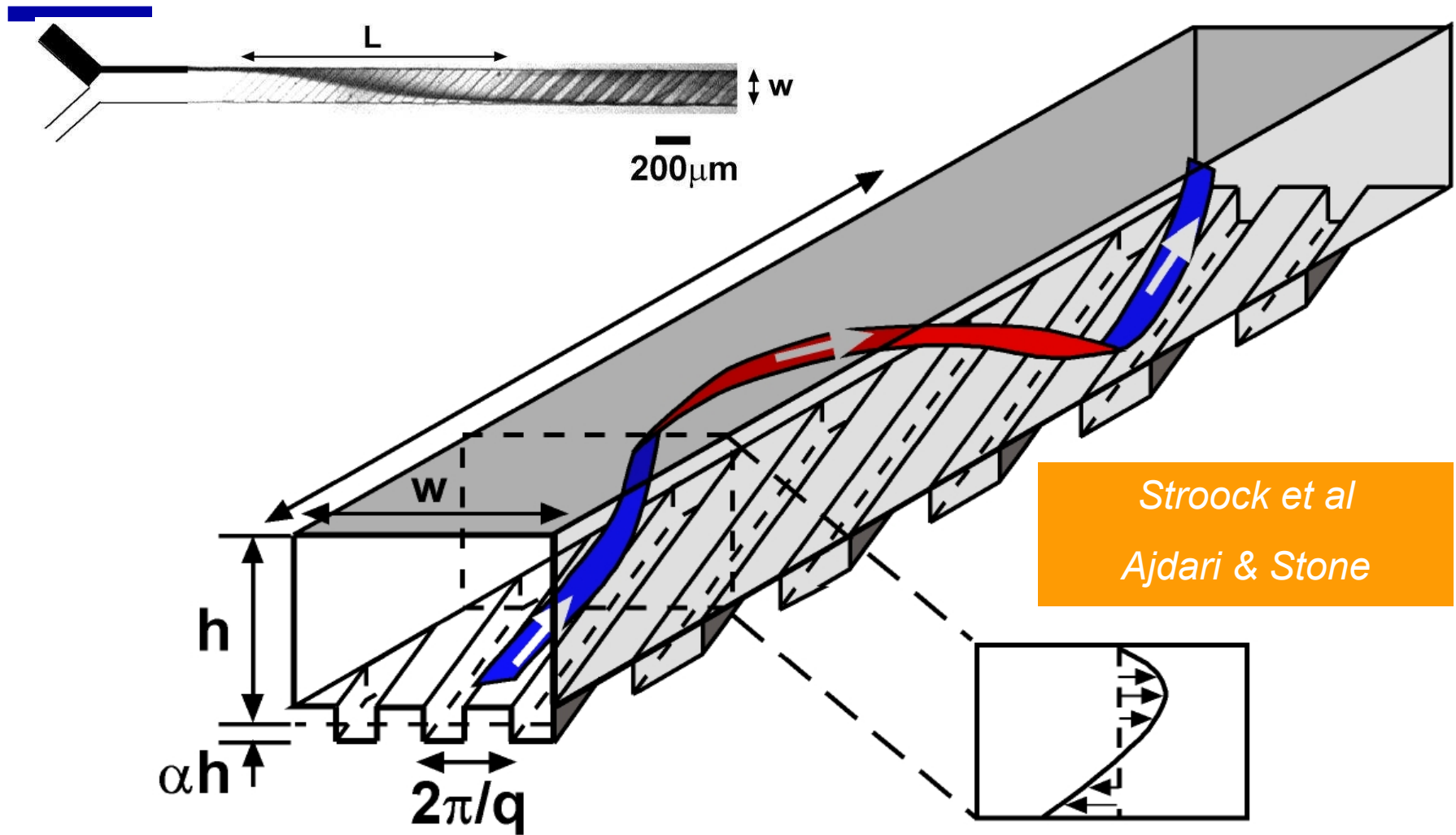
 velocity of plug relative to wall  
 flow within plugs

**прямой канал**

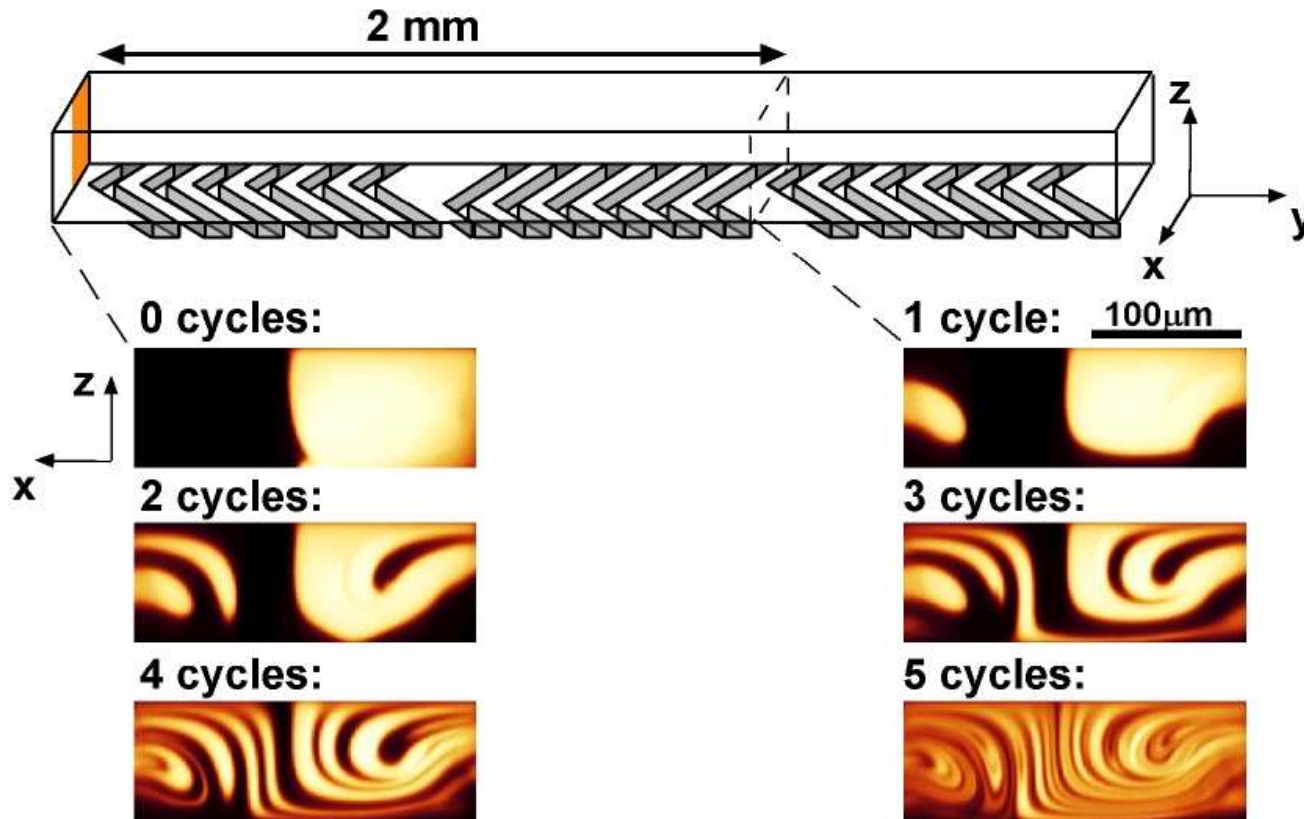
*Ismagilov and Whitesides*



# Другое решение: Feeling groovy ... (быстрое перемешивание)



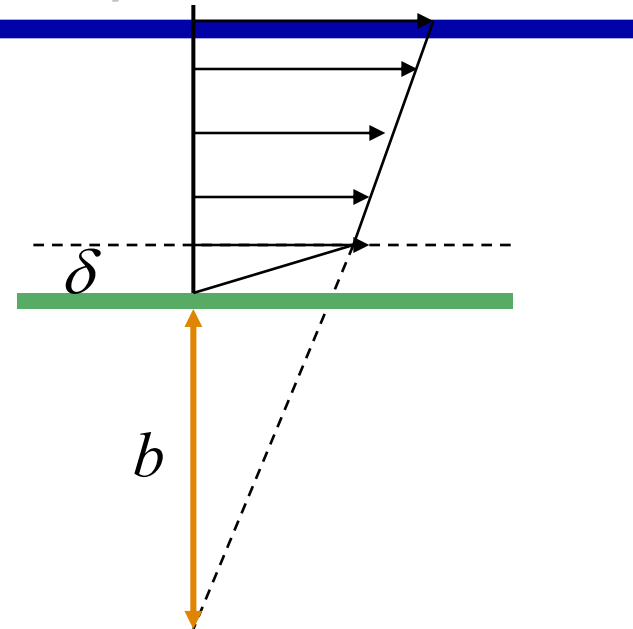
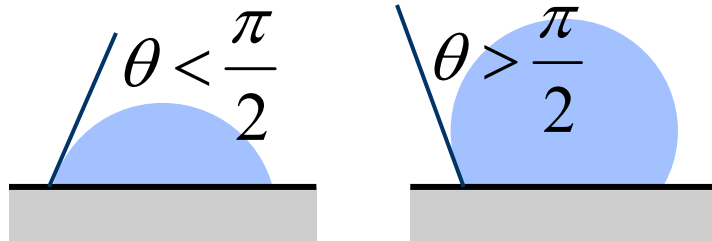
# Пассивный хаотический миксер



Работает при  $Re=0$

Гидродинамическая дисперсия  
также уменьшается  
Легко интегрируем

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



Изменить граничные условия на

$$v_s = b \partial_n v$$

*Sobolev & Churaev*

*Vinogradova*

*Barrat & Bocquet*

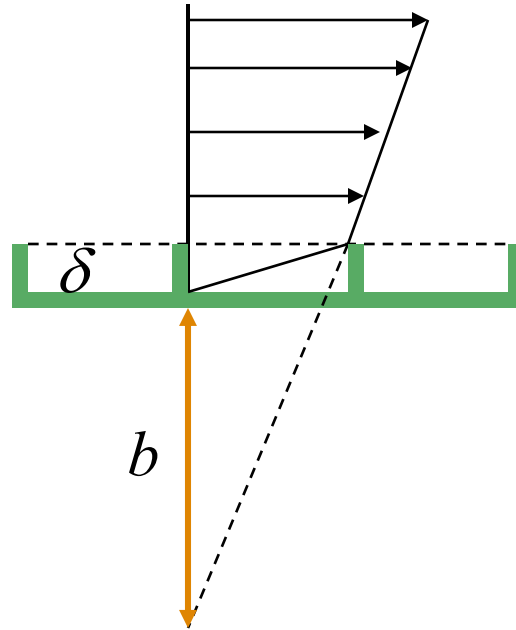
Сёрфинг на «воздушной подушке»

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

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

Уменьшение трения

# Супергидрофобное скольжение

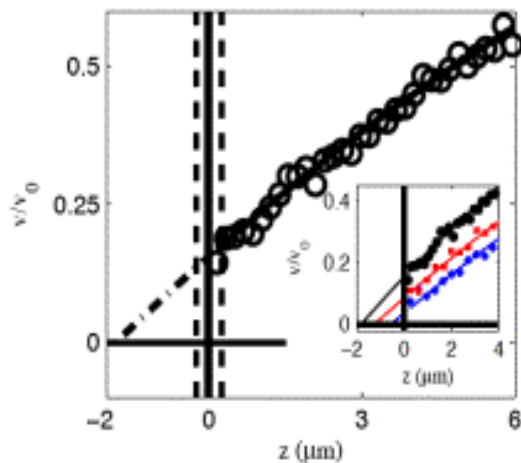
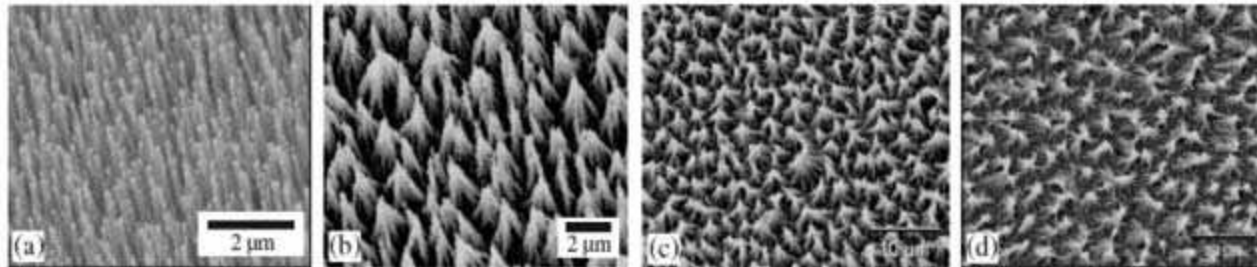


**$b$  – эффективная величина**



# Лес нанотрубок на стенке микроканала

## Гидрофобизация функционализацией тиолами



**μ-PIV**

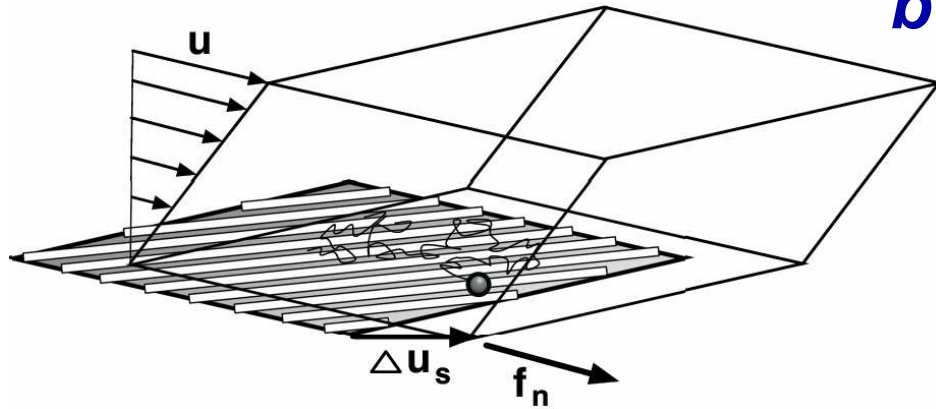
Размер  
текстуры  $L$

Микронное  
скольжение

*Joseph et al*

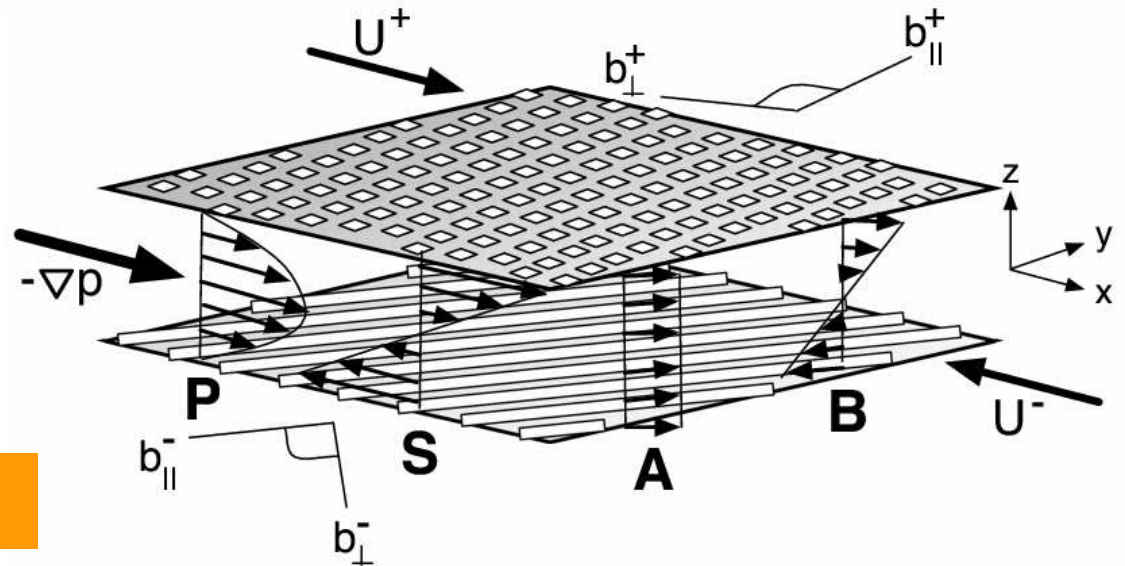
# Супергидрофобное скольжение

$\mathbf{b}$  – в общем случае тензор



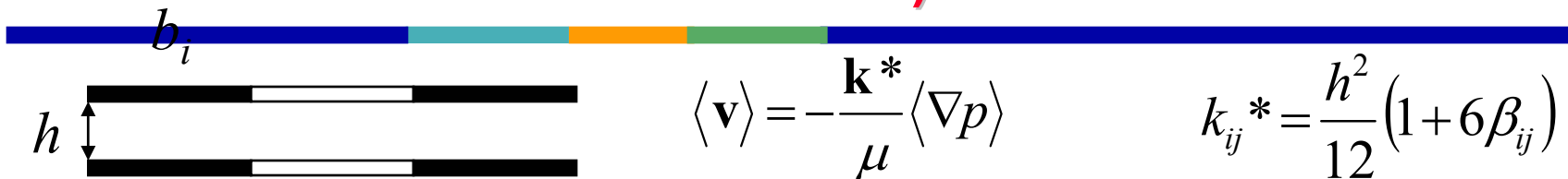
$$\mathbf{v}_s = \mathbf{b}(\hat{\mathbf{n}} \cdot \nabla \mathbf{v})$$

$$\mathbf{b} = \{b_{ij}\}$$

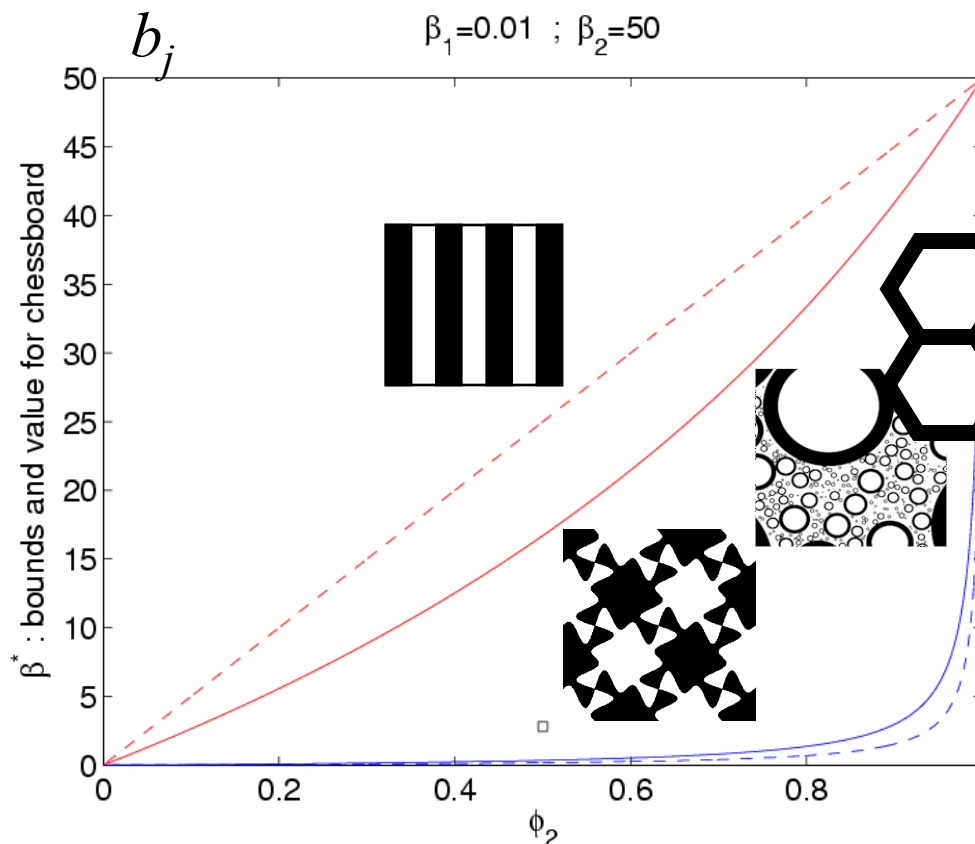


Bazant & Vinogradova

# Эффективное скольжение по узору (тонкий канал)



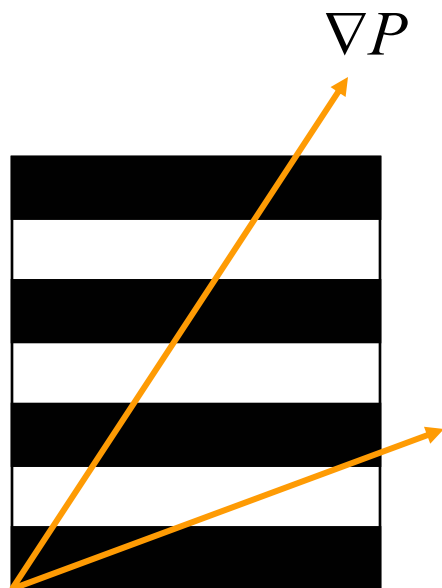
$$k_{ij}^* = \frac{h^2}{12} (1 + 6\beta_{ij})$$



$$k^L \leq k^* \leq k^U$$

$$b^* \sim 20-40 \mu\text{m}$$

# Поперечные течения



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

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



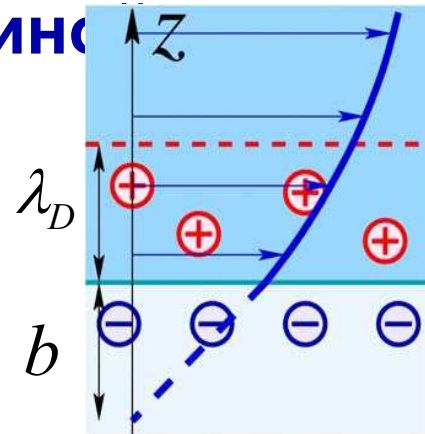
**Направление скольжения не совпадает с направлением сдвига или градиента давления**

# Осмоз на скользкой поверхности

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

*Muller et al, Joly et al*

$$b \geq \lambda_D$$



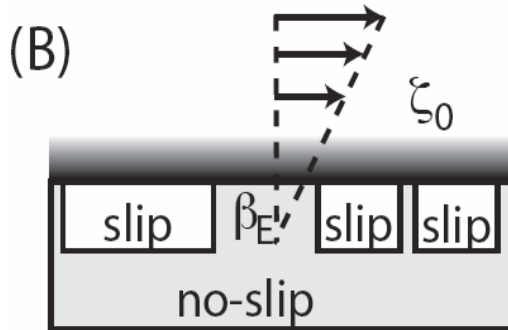
**Ожидается огромный эффект!**

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

Другие «interfacially driven» явления ведут к тому же эффекту

# Электрокинетика с эффективным скольжением (широкий канал, тонкий DL)

Постоянный 

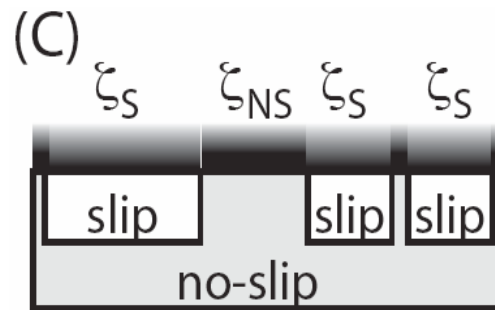


$$U_{slip}^{EOF} = U_0^{EOF} \left( 1 + \frac{\beta_{eff}}{\lambda_D} \right)$$

Same effective slip  
for  
any “microscopic”  
slip

Толстый DL будет эффективнее=>новые  
заряженные полимеры?

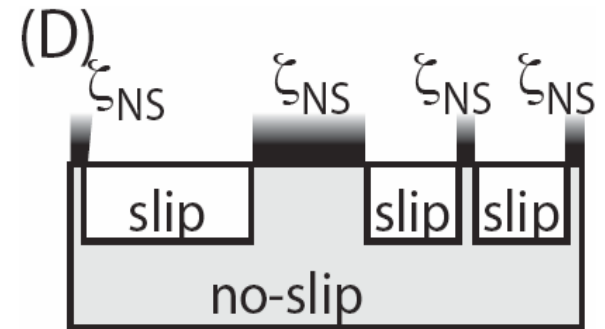
Постоянные на  
участках  $\zeta, \beta$




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

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 

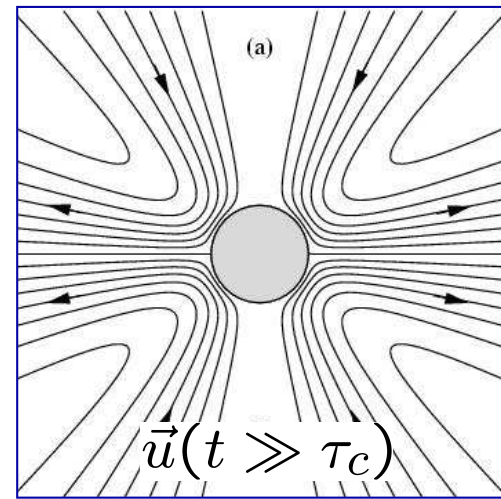
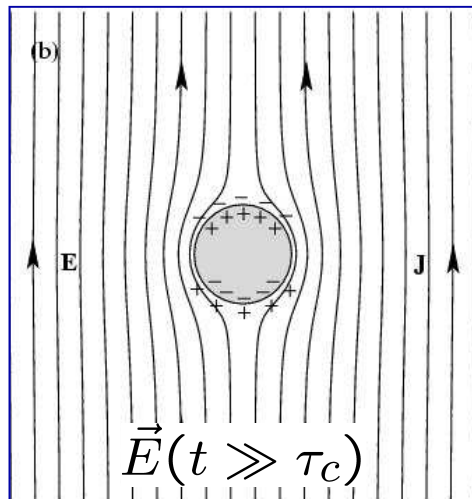
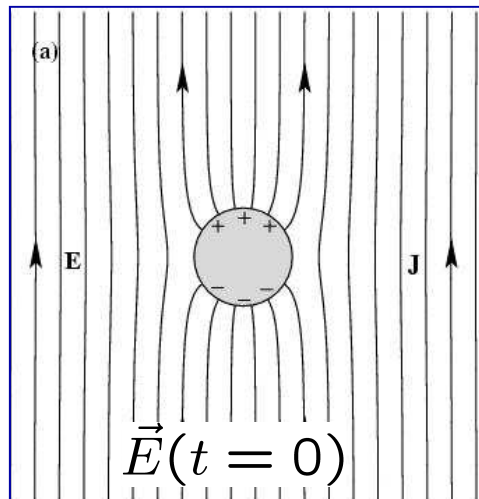
Squires

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

$$\zeta \sim ER \Rightarrow u \sim \epsilon RE^2 / \eta$$

ICEO поток сохраняется в AC поле.

AC alternating current (переменный ток)

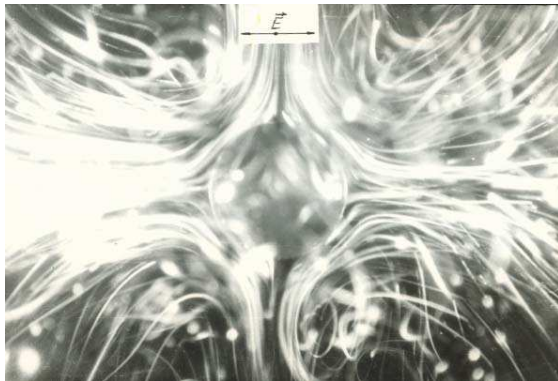
DC direct current (постоянный ток)

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

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

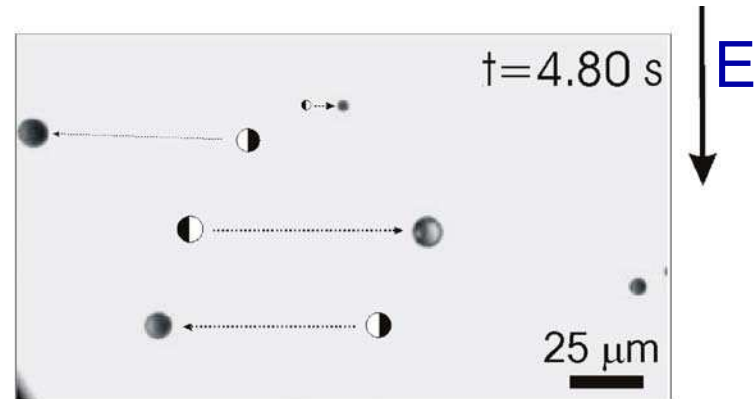
# Нелинейная электрокинетика

ICEO течение



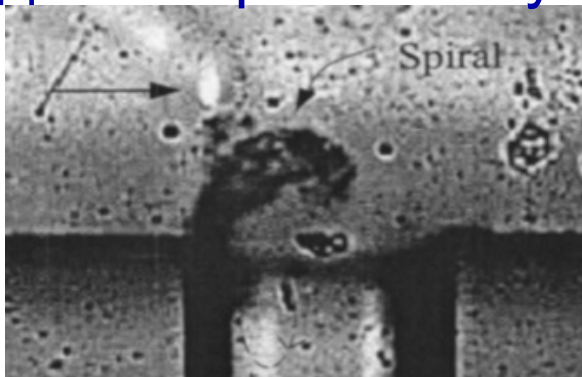
*Murtsovkin*

ICER движение частиц



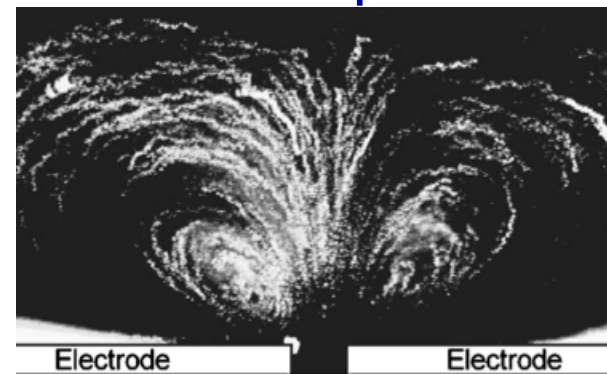
*Bazant et al*

DC диэлектрический угол



*Tamida & Chang*

AC электроосмос

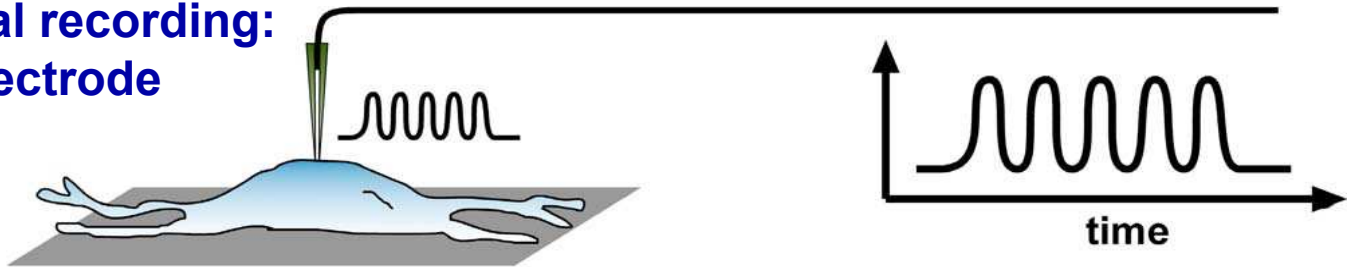


*Ajdari et al*

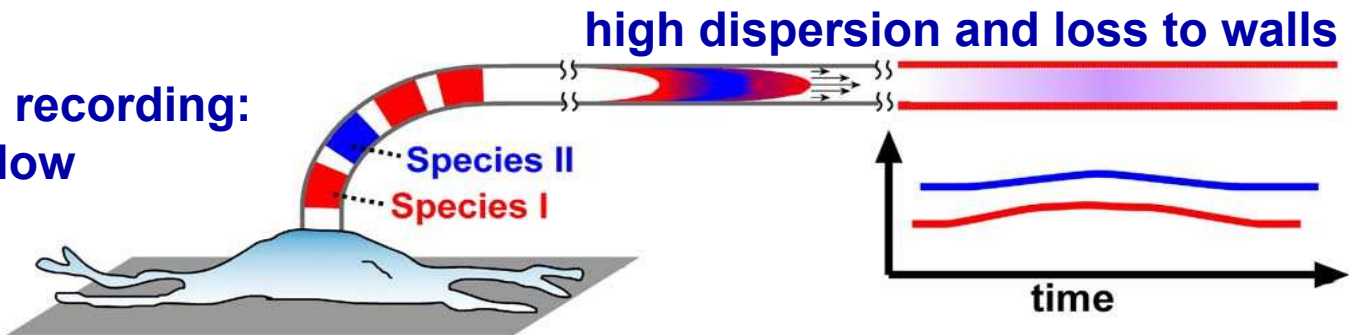


# Приложение: Химическая стимуляция, регистрация

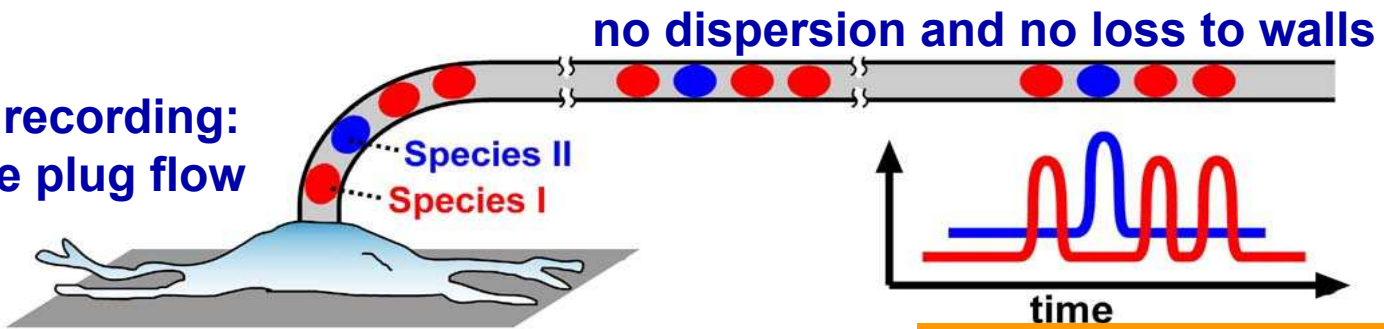
electrical recording:  
microelectrode



chemical recording:  
laminar flow

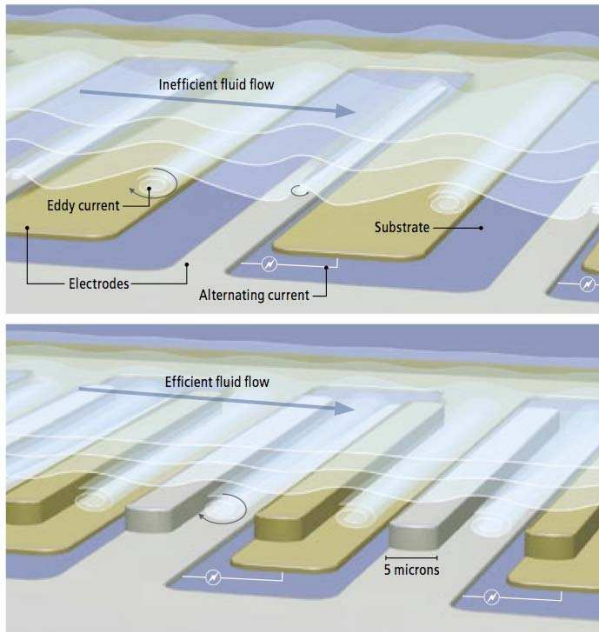


chemical recording:  
two-phase plug flow



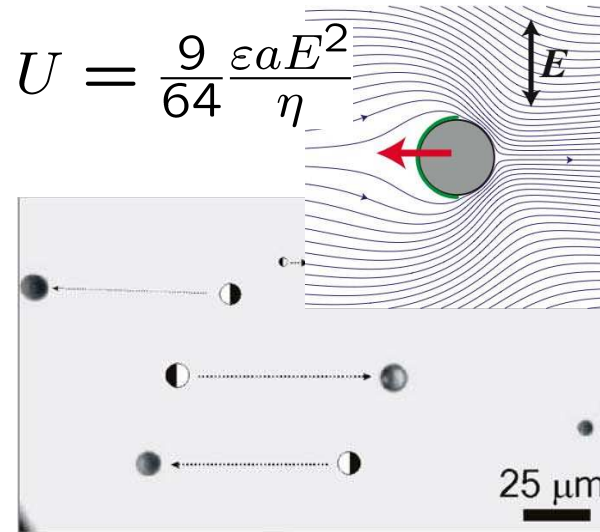
# Приложения нелинейной электрокинетики

## АСЕО насос



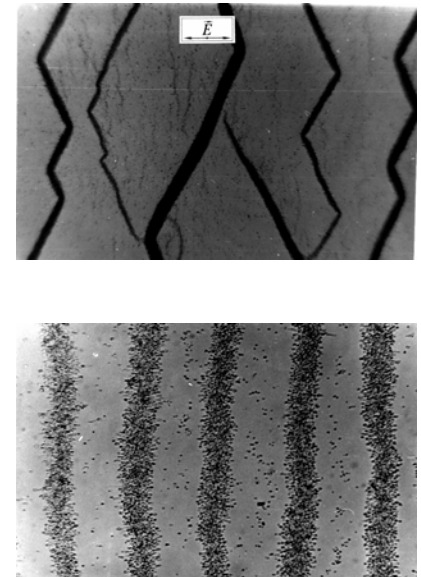
*Ajdari*

## сепарация



*Velev & Bazant*

## стационарные структуры

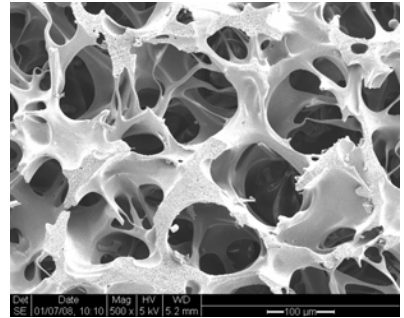
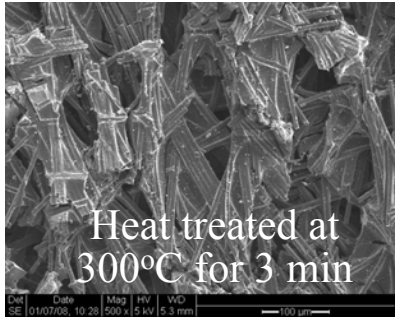
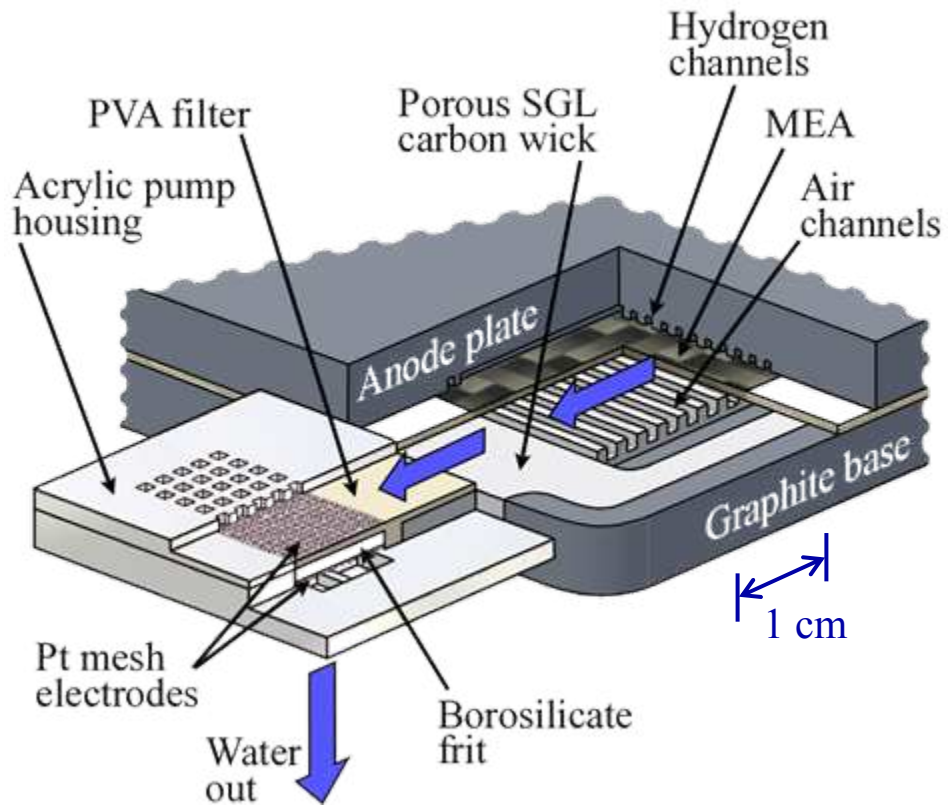
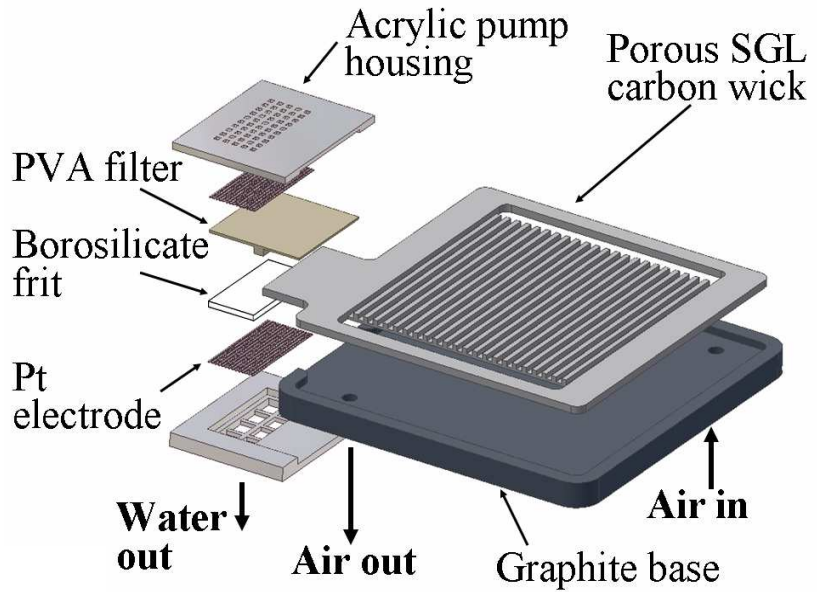


*Murtsovkin*

Ранее: диэлектрофорез, электрокинетика второго рода и т.д

# Приложение: ЕО насос для топливных элементов

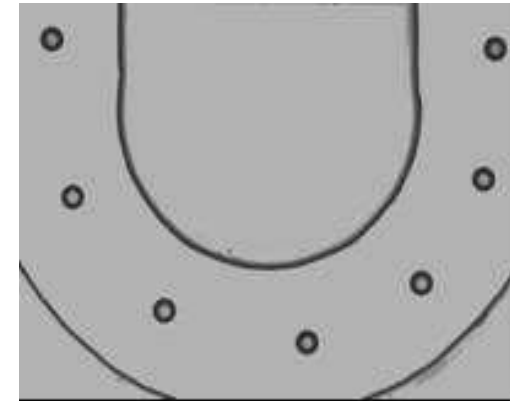
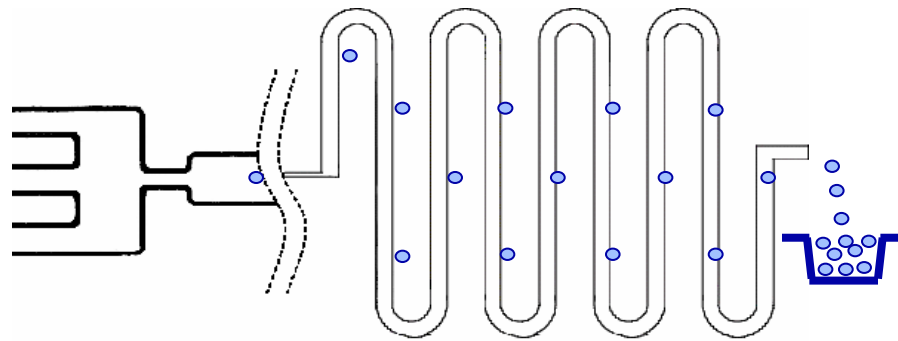
## Cathode Plate Assembly



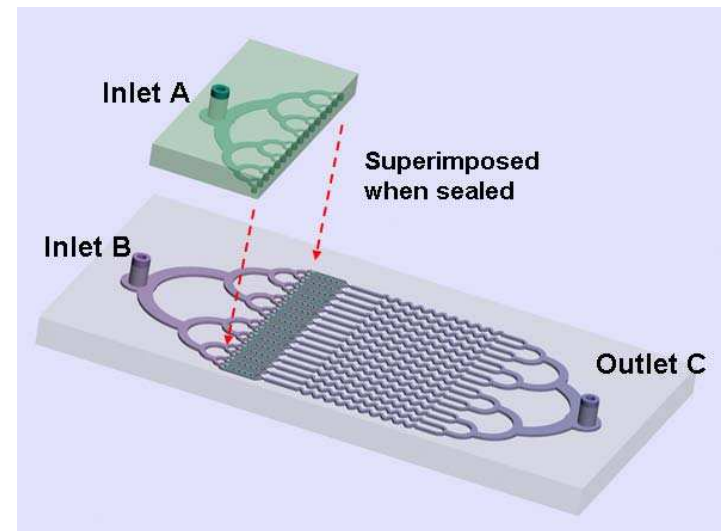
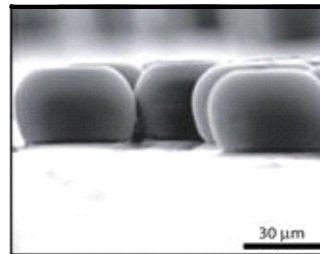
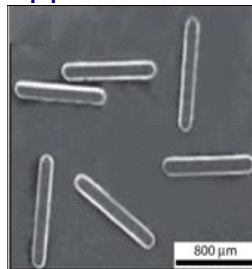
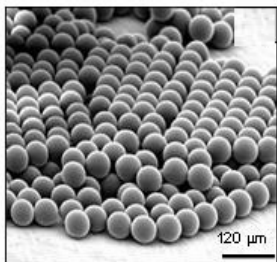
*Santiago*

# Приложение: Реактор для непрерывного синтеза полимерных частиц

Фото- или термоиницированное, redox полимеризация, гелеобразование



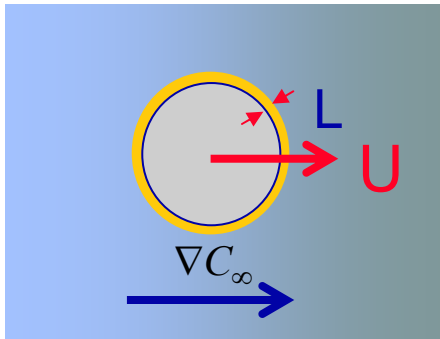
Синтез моодисперсных частиц с заданным размером, формой, внутренней структурой, морфологией и составом, управляемых посредством гидродинамики



*Kumacheva & Whitesides*

# Диффузиофорез

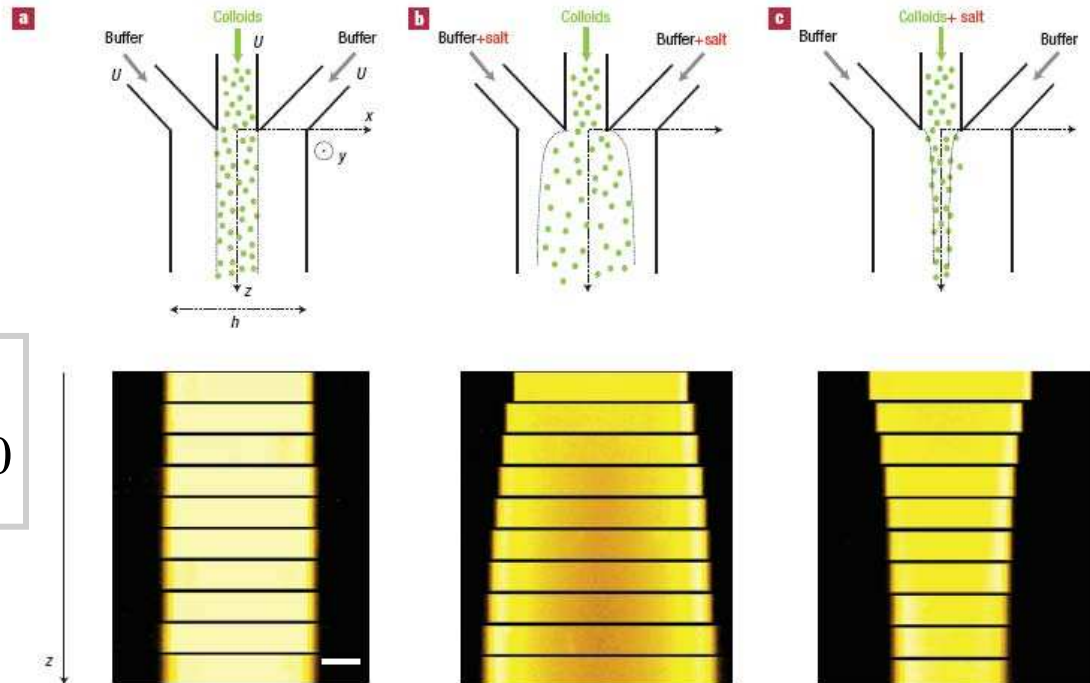
Градиент растворённого вещества индуцирует движение частиц (подобно хемотаксису)



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

*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  $\psi$ -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  $\mu\text{m}$ .

## Часть 3

# Влияние на макроэффекты

# От нано к макро: Отскок

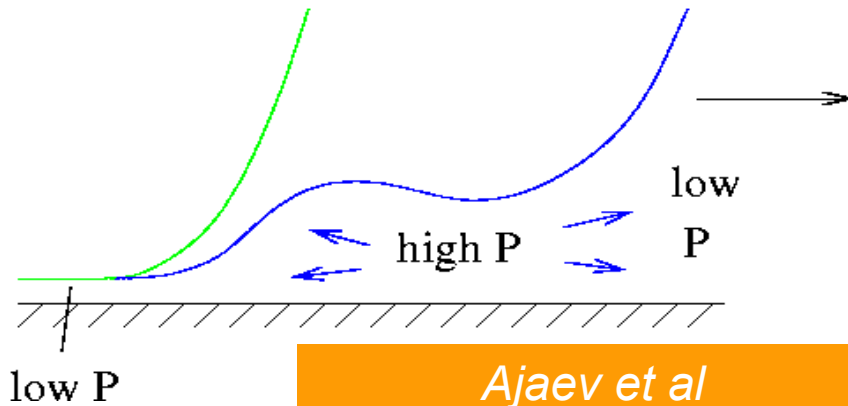
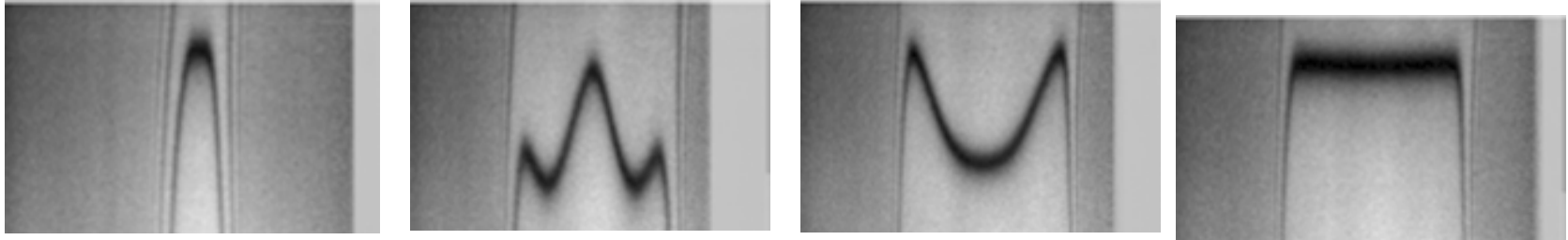


*Hartley & Brunskill*

*Richard et al*

*Водоотталкивание*

# Вытекание тонкой плёнки



*Clasohm et al*

*Ajaev et al*

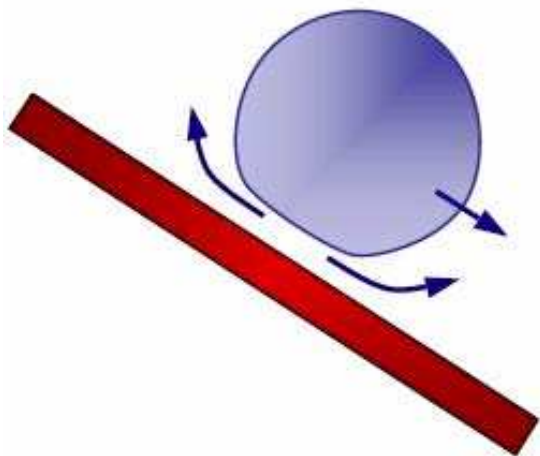
*Tsekov & Vinogradova*

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



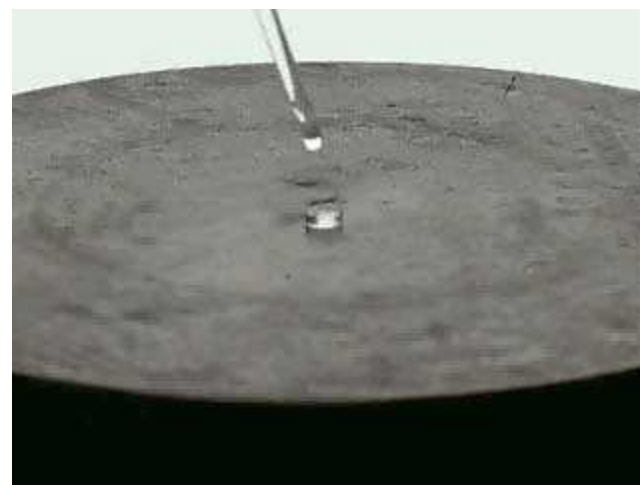


# Левитация капли



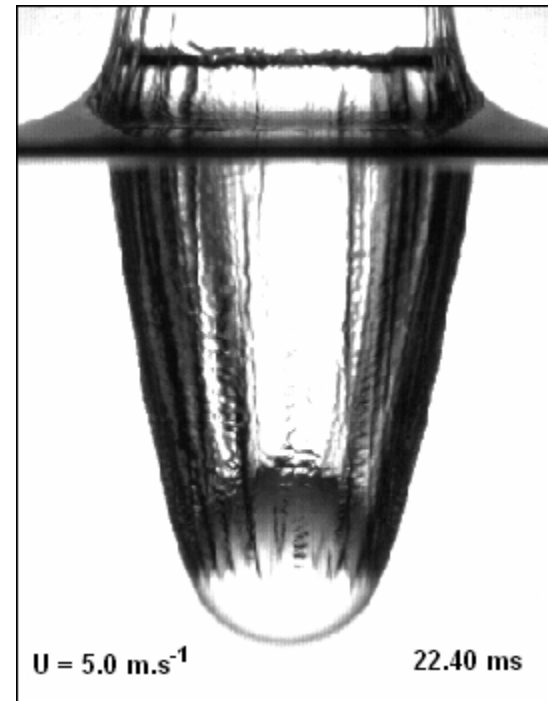
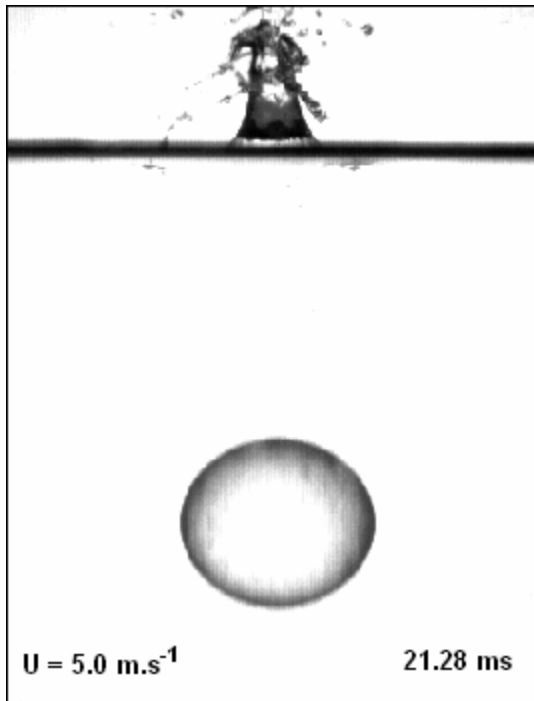
“калефакция”

*Leidenfrost*



*Biance et al*

# Making splash from superhydrophobicity!

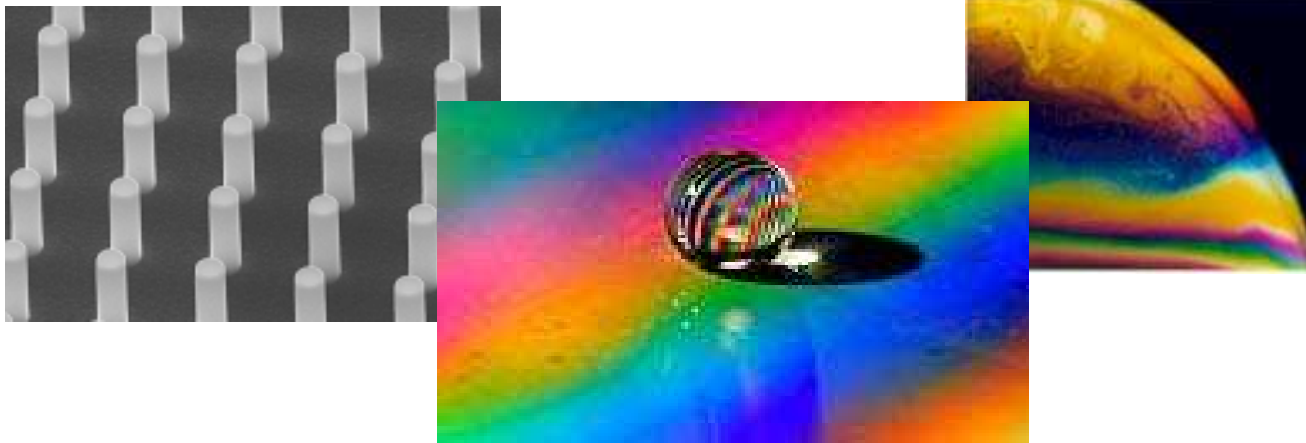


Гидрофильная сфера

Супергидрофобная сфера

*Bocquet et al*

# Конец



(на самом деле, только начало...)