

## ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЬЦЕВЫХ СТРУКТУР В ВЫСЫХАЮЩЕЙ ПОД ШАБЛОНОМ ПЛЕНКЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

*К.С. Колегов*

В работе предложен метод формирования концентрических кольцевых структур из микро- и наночастиц на непроницаемой поверхности в результате испарения пленки коллоидного раствора под специальным шаблоном. Описанный способ изучается теоретически. Математическая модель начальной стадии процесса решена численно. Модель включает уравнение неразрывности, уравнение движения и уравнение конвекции–диффузии для случая системы с переменной массой. Результаты расчетов показали, что в заданных шаблонных местах массовая доля частиц, движимых радиальным течением, увеличивается значительно. Для подтверждения метода необходимо проведение эксперимента.

*Ключевые слова:* испарительная литография; пленка коллоидного раствора; концентрические кольца; микро и наночастицы.

### Введение

Высыхающие на горизонтальном непроницаемом основании капли и пленки растворов в настоящее время используются в различных сферах деятельности человека. Например, в нанотехнологии и оптоэлектронике – для получения структурированных поверхностей [1], в биохимии, фармакологии и медицине – для исследования свойств биомолекул [2], тестирования лекарственных средств [3], разделения веществ [4, 5], в микроэлектронике – для изготовления схем на основе фотонных кристаллов [6] и многих других областях.

Одним из многочисленных приложений рассматриваемых открытых систем является литография, основанная на испарении. Препятствия в виде шаблона в заданных местах блокирует испарение жидкости с поверхности капли, что приводит к изменению направления течения и, соответственно, переносу частиц, содержащихся в растворе. Данная технология позволяет получать упорядоченные структуры (паттерны) из микро- и наночастиц.

К примеру, в [7] шаблоном является пластинка с равномерно расположенными отверстиями. Предложенное препятствие позволяет получать упорядоченные структуры.

Простой пример шаблона – препятствие в виде металлического цилиндра или стекловолокна над тонкой пленкой коллоидного раствора [8]. В отличие от капли в пленке жидкости, при отсутствии шаблона, радиальный перенос вещества течением компенсационной природы не наблюдается. Течение в капле, число Бонда для которой меньше единицы, – результат работы капиллярных сил в процессе испарения, обусловленный формой капли. Над пленкой же плотность потока пара распределена равномерно, поэтому в такой открытой системе отсутствует течение компенсационной природы. При наличии шаблона над пленкой жидкости плотность потока пара неравномерна вдоль свободной поверхности жидкости. Поэтому поверхность искривляется, возникает градиент давления, появляется течение. Эксперимент [8] показал образование углубления в паттерне непосредственно в месте под препятствием. На краях углубления наблюдаются возвышения в виде насыпи частиц.

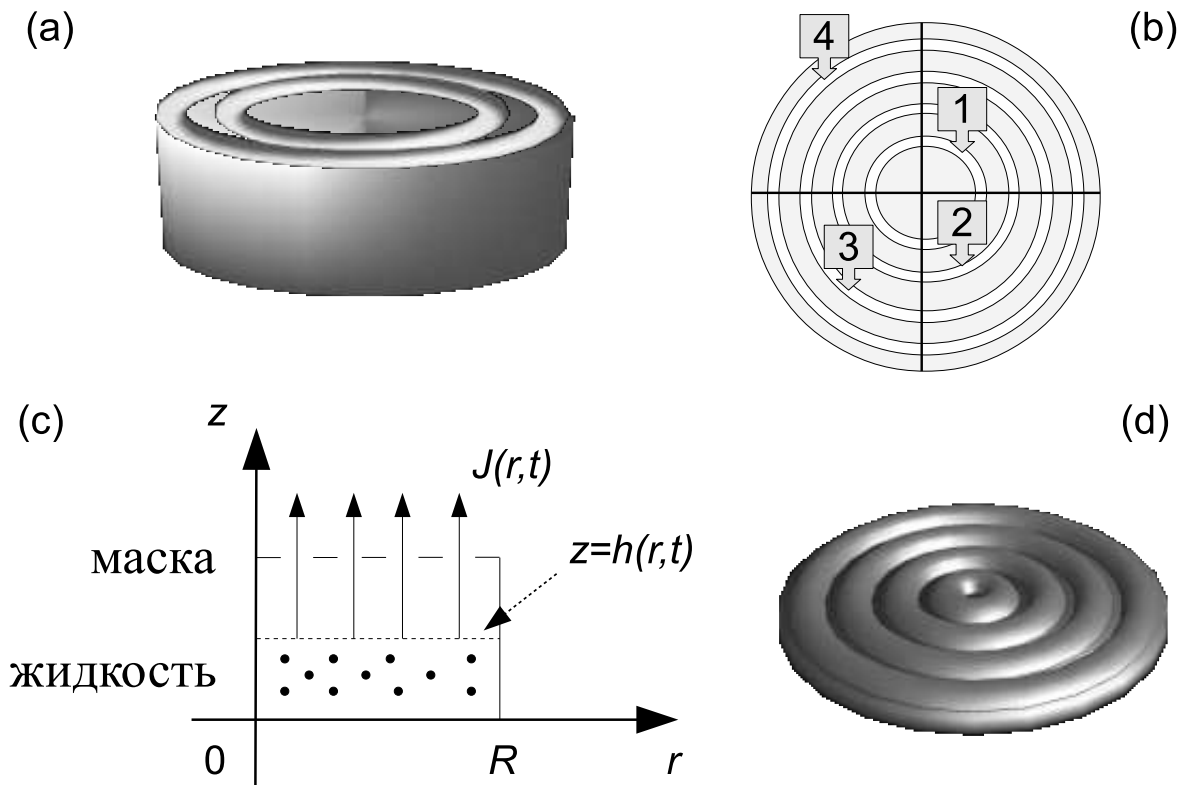
Но шаблон – это не обязательно физическое препятствие. Например, в [9, 10] используются инфракрасные и рентгеновские лучи соответственно. Направляя лучи в определенные точки [9] или области [10] пленки коллоидного раствора, добиваются локального изменения

скорости потери испарителя. Таким образом, получаются структуры с заданным пространственным распределением [9] или слои с переменной массовой долей частиц [10].

Цель данной работы заключается в рассмотрении шаблона, который позволит из пленки коллоидного раствора получать структуры в виде концентрических колец. В работе описывается вид шаблона и метод получения кольцевых структур. Для теоретического изучения явления разработана математическая модель. После описания модели обсуждаются результаты вычислительного эксперимента.

## 1. Описание метода получения кольцевых структур

В рассмотрение берется слой жидкости, находящийся в цилиндрическом сосуде (рис. 1а). Сверху емкость закрыта крышкой, в которой имеются  $N$  отверстий в виде концентрических колец. С помощью параметра  $N$  возможно задавать требуемое количество колец, образующихся в паттерне. Рассмотрим метод на примере четырех отверстий,  $N = 4$  (рис. 1б).



**Рис. 1.** (а) Цилиндрический сосуд, закрытый шаблоном. (б) Шаблон с четырьмя кольцевыми отверстиями (планки скреплены тонкими перемычками). (с) Область рассмотрения задачи. (д) Ожидаемый результат по перераспределению частиц и формированию твердой фазы в виде концентрических колец (схематически)

Растворитель испаряется лишь в заданных местах. Разумно предположить, что течение жидкости компенсационной природы в процессе испарения перенесет частицы в места, расположенные под отверстиями [7]. Радиальное течение жидкости будет направлено именно туда, чтобы сбалансировать потерю массы испарителя. Подобная открытая система с переменной массой позволяет получать расположение частиц в виде концентрических ко-

лец с заданной частотой и толщиной, соответствующих аналогичным параметрам шаблона (рис. 1d). В капельных системах встречается похожее явление, получившее название «эффект кофейных колец» [11]. Не менее известны и кольца Лизеганга [12], образующиеся, к примеру, в результате осаждений каких-либо химических соединений при диффузии в гелевых средах.

## 2. Предположения и допущения модели

Процесс дегидратации пленки может сопровождаться следующими явлениями: конвективное течение и течение компенсационной природы, диффузия растворенного и взвешенного вещества, седиментация и агрегация частиц, образование новой фазы.

В предлагаемом подходе влияние диффузии учитывается (коэффициент диффузии считаем константой по причине рассмотрения разбавленного раствора на начальной стадии и изотермического процесса), но пренебрегается осаждением вещества на дно под действием силы тяжести. Во внимание берутся только частицы, которые способны длительное время находиться во взвешенном состоянии.

Исключаем из рассмотрения такие возможные процессы, как агрегация и полимеризация частиц в растворе из-за увеличения их концентраций в результате потери жидкости. Полагаем, что скорость переноса частиц сравнима со скоростью течения жидкости. В отличие от концентрированного раствора в разбавленном растворе взаимодействие частиц менее вероятно. Считаем, что частицы не влияют на гидродинамику. Плотность разбавленного раствора допустимо рассматривать постоянной.

Предположим, что система находится в состоянии термодинамического равновесия. Состояние, близкое к изотермическому, возможно лишь при медленном испарении. Таким образом, исключим из рассмотрения термокапиллярные и термогравитационные потоки.

Согласно данным [13], вязкость коллоидного раствора начинает возрастать на порядки, когда массовая доля растворенного вещества превышает значение 0,3, для значений, меньших 0,3, вязкость в первом приближении допустимо считать константой. Поэтому ограничимся рассмотрением постоянной вязкости, что допустимо на начальном этапе процесса в пленке разбавленного раствора.

Толщину перемычек (см. рис. 1b), соединяющих кольца, полагаем настолько малой, что они не препятствуют потоку пара с поверхности «жидкость–газ», и считаем их достаточно крепкими, чтобы кольца не провисали.

Модель представляется удобным записать в цилиндрических координатах (см. рис. 1c). Ось  $z$  перпендикулярна основанию емкости и расположена в центре сосуда положительным направлением к шаблону. Кроме того, в предположении осевой симметрии и тонкости слоя (по сравнению с диаметром основания сосуда) можно перейти к рассмотрению одномерной модели с усредненными по толщине жидкого слоя величинами (радиальная скорость течения, массовая доля частиц).

## 3. Математическая модель

Процесс высыхания пленки состоит из трех этапов: гидродинамический, гелеобразование и дегидратация геля. Под гидродинамическим этапом понимается тот временной отрезок, когда пленка представляет собой слабый раствор входящих в ее состав веществ. В данной работе полагается, что именно этот этап является основополагающим для распределения компонентов в заданные шаблоном места. Поэтому теоретическое изучение процесса посвящается начальному этапу.

Предлагается гидродинамическая нестационарная модель двухкомпонентного раствора,

описывающая перераспределение частиц в жидкой пленке, испаряющейся под шаблоном, на начальном этапе. Модель включает уравнение неразрывности [14], уравнение движения [15] и уравнение конвекции–диффузии [16] для случая системы с переменной массой. Эти уравнения в [14–16] используются для моделирования динамических процессов в испаряющихся каплях. Вывод данных уравнений при изучении пленки не отличается и выполняется из рассмотрения баланса массы и импульса в элементарном объеме. Вид уравнений, полученных для случаев капельной и пленочной системы, совпадает. Отличаться будут лишь граничные условия.

Далее рассмотрим каждое уравнение системы в безразмерном виде и их параметры. Уравнение неразрывности записывается как

$$\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{t}} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial (\tilde{r} \tilde{h} \tilde{u})}{\partial \tilde{r}} = -E \tilde{J} l, \quad (1)$$

где профиль капли  $\tilde{h}$ , усредненная по высоте скорость радиального течения  $\tilde{u}$ , плотность потока пара  $\tilde{J}$  – функции аргумента  $\tilde{r}$  и времени  $\tilde{t}$ ,  $l = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}}\right)^2}$ . Коэффициент  $E$  – параметр испарения,  $E = \frac{J_c R_c}{\eta}$ ,  $\eta$  – вязкость раствора,  $R_c$  – радиус основания сосуда,  $J_c$  – характерная плотность потока пара (значение  $J_c$  неизвестно, поэтому  $E$  – подбираемый параметр). Знаком  $\tilde{\phantom{x}}$  обозначены отмасштабированные величины:  $\tilde{r} = r/R_c$ ,  $\tilde{h} = h/R_c$ ,  $\tilde{u} = u/V_c$ ,  $V_c$  – характерная (вязкая) скорость,  $V_c = \frac{\eta}{\rho R_c}$ ,  $\rho$  – плотность раствора,  $\tilde{t} = t/T_c$ ,  $T_c$  – характерное время,  $T_c = R_c/V_c$ .

Уравнение движения представляется в следующем виде

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{r}} = -\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{r}} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \tilde{r} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{r}} \right) - \frac{\tilde{u}}{\tilde{r}^2} + \frac{\tilde{r}}{\tilde{h}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \frac{\tilde{u}}{\tilde{r}} \right) \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}}, \quad (2)$$

где  $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{r}, \tilde{t})$  – давление,  $\tilde{P} = P/(\rho V_c^2)$ .

Теперь запишем уравнение конвекции–диффузии, описывающее перераспределение частиц,

$$\frac{\partial C_p}{\partial \tilde{t}} + \tilde{u} \frac{\partial C_p}{\partial \tilde{r}} = \frac{1}{\text{Pe} \tilde{r} \tilde{h}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \tilde{r} \tilde{h} \frac{\partial C_p}{\partial \tilde{r}} \right) + E \frac{C_p \tilde{J} l}{\tilde{h}}, \quad (3)$$

где  $\text{Pe} = \frac{V_c R_c}{D}$  – число Пекле,  $D$  – коэффициент диффузии,  $C_p$  – массовая доля частиц в растворе, зависящая от  $\tilde{r}$  и  $\tilde{t}$ . Безразмерный параметр  $\text{Pe}$  показывает, какой из двух процессов переноса преобладает. Если  $\text{Pe}$  мало, то преобладает диффузия, в противном случае – перенос радиальным течением.

Система уравнений модели состоит из (1), (2), (3). Необходимо задать вид замыкающих соотношений  $\tilde{P}$  и  $\tilde{J}$ . Для давления возьмем выражение  $\tilde{P} = -\frac{1}{\text{Ca}} \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \tilde{r} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}} \right)$  из [14], полученное из уравнения Юнга–Лапласа, где  $\text{Ca}$  – капиллярное число,  $\text{Ca} = \frac{\eta^2}{\sigma \rho R_c}$ . Тогда (2) примет вид

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{r}} = \frac{1}{\text{Ca}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \tilde{r} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}} \right) \right) + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \tilde{r} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{r}} \right) - \frac{\tilde{u}}{\tilde{r}^2} + \frac{\tilde{r}}{\tilde{h}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \frac{\tilde{u}}{\tilde{r}} \right) \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}}. \quad (4)$$

На начальном этапе процесса допустимо считать, что плотность потока пара зависит лишь от расположения отверстий в шаблоне. Предлагается следующее математическое описание плотности потока пара

$$\tilde{J} = \frac{1 - \cos(2\pi \tilde{r} N)}{2(K + \tilde{h})}. \quad (5)$$

Параметр  $K$  определяет летучесть жидкости. В итоге система уравнений модели включает (1), (3), (4) и замыкающее соотношение (5).

#### 4. Граничные и начальные условия

Рассмотрим начальные условия задачи. Поверхность пленки имеет форму мениска. Двухфазная граница выпуклая, если давление в пленке выше атмосферного, или вогнутая в противном случае. Толщину пленки зададим аппроксимирующей формулой  $\tilde{h}(\tilde{r}, 0) = \varepsilon + \kappa(1 - r^2)\psi$ , где  $\varepsilon$  – отношение начальной высоты пленки у стенки к радиусу основания сосуда,  $\kappa = \pm 1$  задает кривизну поверхности,  $\psi$  – параметр, регулирующий угол смачивания жидкостью стенки сосуда (зависит от свойств материала емкости, свойств раствора и внешних условий). Начальная массовая доля частиц  $C_p(\tilde{r}, 0) = C_0$ . Время  $\tilde{t} = 0$  соответствует моменту размещения шаблона над пленкой, поэтому  $\tilde{u}(\tilde{r}, 0) = 0$ .

Также необходимо учесть и граничные условия. В силу осевой симметрии  $\frac{\partial C_p(0, \tilde{t})}{\partial \tilde{r}} = 0$ ,  $\frac{\partial \tilde{h}(0, \tilde{t})}{\partial \tilde{r}} = 0$  и  $\frac{\partial \tilde{u}(0, \tilde{t})}{\partial \tilde{r}} = 0$ . На границе стенки сосуда  $\frac{\partial \tilde{h}(1, \tilde{t})}{\partial \tilde{r}} = \chi$ ,  $\frac{\partial C_p(1, \tilde{t})}{\partial \tilde{r}} = 0$  и  $\tilde{u}(1, \tilde{t}) = 0$ . Значение  $\chi$  определяется из начального условия,  $\chi = -2\kappa\psi$ .

#### 5. Параметры модели

Для численного расчета системы уравнений модели были взяты параметры, соответствующие раствору из воды и монодисперсных полистироловых частиц. Начальная массовая доля частиц  $C_0 = 0,05$ . При такой концентрации раствор находится в фазе золя продолжительное время [13]. Кроме того, частицы долгое время находятся во взвешенном состоянии. Благодаря их малой массе и размерам седиментацией под действием гравитации можно пренебречь.

Радиус основания сосуда может варьироваться в зависимости от того, какой длины кольца необходимо получить. Положим радиус  $R_c = 16 \cdot 10^{-3}$  м, а начальная высота пленки у стенки сосуда  $h_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  м. Следовательно, безразмерный параметр  $\varepsilon = \frac{h_0}{R_c} = 0,25$ . Динамическая вязкость чистого растворителя (воды)  $\eta \approx 10^{-3}$  кг/м/с, плотность раствора полагаем приблизительно равной плотности воды,  $\rho \approx 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Рассмотрим значения числа испарения  $E = 10^{-2}, 10^{-3}$ . Характерное время  $T_c = \frac{\rho R_c^2}{\eta}$ ,  $T_c = 256$  с. Число Пекле  $Pe = 5 \cdot 10^4$ , так как коэффициент диффузии частиц  $D \approx 2 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с [13]. По причине рассмотрения разбавленного раствора коэффициент поверхностного натяжения полагаем равным значению, соответствующему случаю с чистой водой,  $\sigma \approx 73 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Капиллярное число  $Ca \approx 9 \cdot 10^{-7}$ . Полагаем, что пленка имеет форму мениска отрицательной кривизны (давление в пленке ниже атмосферного),  $\kappa = -1$ . Считаем, что искривление поверхности незначительно,  $\psi = 0,025$ , тогда  $\chi = 0,05$ . Вслед за [14] возьмем параметр  $K = 1$ , что соответствует выбранному растворителю.

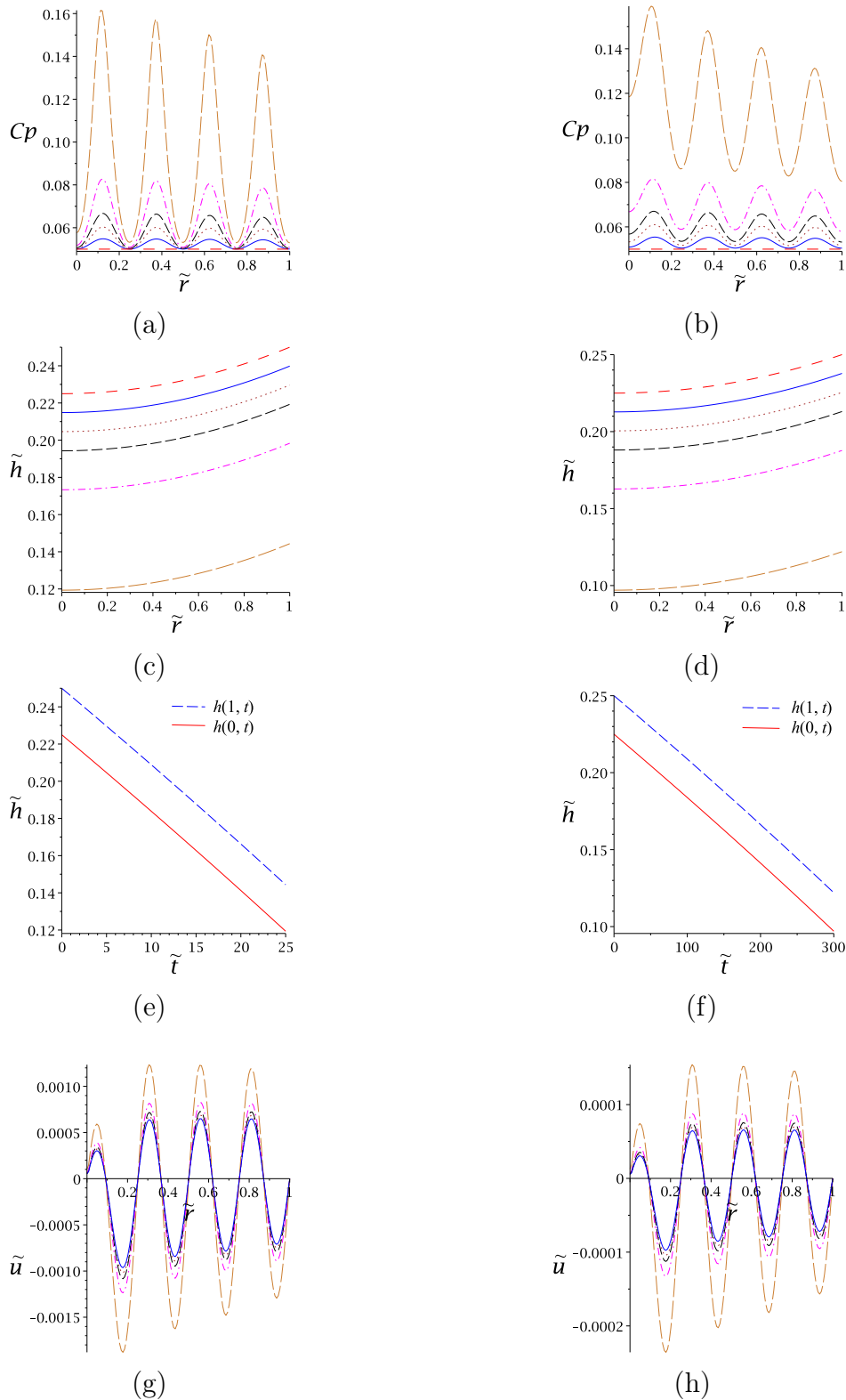
#### 6. Результаты вычислительного эксперимента

В [15] было показано, что в случае значения параметра  $Ca \ll 1$  допустимо рассматривать (4) без учета вязкого слагаемого. Таким образом, позволительно вместо (4) в систему уравнений включить укороченное уравнение

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{r}} = \frac{1}{Ca} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left( \tilde{r} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \tilde{r}} \right) \right). \quad (6)$$

Кроме того, на начальном этапе поверхность пленки близка к плоской (искривление незначительно), поэтому  $l \approx 1$ .

Стандартные средства пакета Maple позволяют численно решить систему уравнений (1), (3), (6) с замыкающим соотношением (5). Результаты моделирования приведены на рис. 2. Массовая доля частиц нарастает с течением времени. Значительный рост наблюдается в



**Рис. 2.** (а, б) Массовая доля частиц. (с, д) Профиль свободной поверхности пленки. (е, ф) Эволюция толщины пленки в центре сосуда и на краю. (г, h) Усредненная по высоте пленки скорость радиального течения. Слева представлены результаты расчетов для  $E = 10^{-2}$ , справа – для  $E = 10^{-3}$ . Результаты показаны для временных интервалов  $\tilde{t}/\tilde{t}_{\max} = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1$ ,  $\tilde{t}_{\max} = 25$  для (а), (с), (е), (г) и  $\tilde{t}_{\max} = 300$  для (б), (д), (ф), (h)

местах расположения кольцевых отверстий (рис. 2а, 2б). В процессе испарения наблюдается линейное понижение границы раздела двух фаз (рис. 2с–2ф). Скорость жидкости с течением времени нарастает (рис. 2г, 2и). Наблюдается как прямой ток, так и противоток. При быстром испарении массовая доля частиц в смежных областях практически не меняется (см. рис. 2а). В случае медленного испарения в смежных областях массовая доля частиц тоже увеличивается, но не так интенсивно, как в местах расположения отверстий шаблона (см. рис. 2б). Причиной этого является диффузионный перенос. Таким образом, управляя скоростью испарения, можно задать необходимое соотношение частиц в областях под отверстиями и в смежных районах.

## Заключение

В результате моделирования установлено, что в заданных шаблоном местах массовая доля частиц, движимых радиальным течением, увеличивается значительно. Описанный шаблон в перспективе позволит получать кольцеобразно структурированную поверхность из микро- или наночастиц. Для окончательного подтверждения работоспособности метода необходимо проведение эксперимента. В отличие от похожего метода с испаряющейся без шаблона каплей [1] данный подход управляем в плане требуемых характеристик получаемого паттерна (толщина и длина колец, их частота и расстояние между отдельными кольцами).

## Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность д.ф.-м.н., проф. Ю.Ю. Тарасевичу и к.ф.-м.н., доц. И.В. Водолазской за критические замечания, высказанные при чтении рукописи настоящей работы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект 1.588.2011 «Математическое моделирование процессов самоорганизации в системах микро- и наночастиц».*

## Литература

1. Self-Assembly of Gradient Concentric Rings via Solvent Evaporation from a Capillary Bridge / J. Xu, J. Xia, S. W. Hong, Z. Lin, F. Qiu, Y. Yang // *Physical Review Letters*. – 2006. – V. 96, № 6. – P. 066104.
2. Direct Observation of DNA Molecules in a Convection Flow of a Drying Droplet / S.S. Abramchuk, A.R. Khokhlov, T. Iwataki, H. Oana, K. Yoshikawa // *Europhysics Letters*. – 2001. – V. 55, № 2. – P. 294–300.
3. Takhistov, P. Complex Stain Morphologies / P. Takhistov, H.C. Chang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – V. 41, № 25. – P. 6256–6269.
4. Senses, E. Spatial Ordering of Colloids in a Drying Aqueous Polymer Droplet / E. Senses, M. Black, T. Cunningham, S.A. Sukhishvili, P. Akcora // *Langmuir*. – 2013. – V. 29, № 8. – P. 2588–2594.
5. Chhasatia, V.H. Interaction of Bi-dispersed Particles with Contact Line in an Evaporating Colloidal Drop / V.H. Chhasatia, Y. Sun // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7, № 21. – P. 10135–10143.
6. Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент / П.В. Лебедев-Степанов, Р.М. Кадушников, С.П. Молчанов и др. // *Российские нанотехнологии*. – 2013. – Т. 8, № 3–4. – С. 5–23.

7. Patterning Colloidal Films via Evaporative Lithography / D.J. Harris, H. Hu, J.C. Conrad, J.A. Lewis // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 98, № 14. – P. 148301.
8. Dips and Rims in Dried Colloidal Films / C. Parneix, P. Vandoolaeghe, V.S. Nikolayev, D. Quéré, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105, № 26. – P. 266103.
9. Bespoke Periodic Topography in Hard Polymer Films by Infrared Radiation-Assisted Evaporative Lithography / A. Georgiadis, A.F. Routh, M.W. Murray and J.L. Keddie // *Soft Matter*. – 2011. – V. 7, № 23. – P. 11098–11102.
10. Drying Dip-coated Colloidal Films / J. Li, B. Cabane, M. Sztucki, J. Gummel, L. Goehring // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, № 1. – P. 200–208.
11. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops / R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, et al // *Nature*. – 1997. – V. 389, № 6653. – P. 827–829.
12. Chernavskii, D. S. A Model of Pattern Formation by Precipitation / D.S. Chernavskii, A.A. Polezhaev, S.C. Müller // *Physica D*. – 1991. – V. 54, № 1–2. – P. 160–170.
13. Film Formation Kinetics in the Drying Process of Polymer Solution Enclosed by Bank / Y. Jung, T. Kajiyu, T. Yamaue, M. Doi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 48, № 3. – P. 031502.
14. Fischer, B.J. Particle Convection in an Evaporating Colloidal Droplet / B.J. Fischer // *Langmuir*. – 2002. – V. 18, № 1. – P. 60–67.
15. Колегов, К.С. Сравнение квазистационарной и нестационарной математических моделей течений в испаряющейся капле / К.С. Колегов, А.И. Лобанов // *Компьютерные исследования и моделирование*. – 2012. – Т. 4, № 4. – С. 811–825.
16. Tarasevich, Y.Y. Segregation in Desiccated Sessile Drops of Biological Fluids / Y.Y. Tarasevich, D.M. Pravoslavnova // *The European Physical Journal E*. – 2007. – V. 22, № 4. – P. 311–314.

Константин Сергеевич Колегов, преподаватель, Каспийский институт морского и речного транспорта – филиал ФБОУ ВПО «ВГАВТ» в г. Астрахань, младший научный сотрудник, Астраханский государственный университет (г. Астрахань, Российская Федерация), k\_k\_s\_87@mail.ru.

---

**Bulletin of the South Ural State University.**  
**Series "Mathematical Modelling, Programming & Computer Software",**  
**2014, vol. 7, no. 1, pp. 24–33.**

---

MSC 76R99

DOI: 10.14529/mmp140103

## Formation of Ring Structures in a Drying under the Mask Film of Colloidal Solution

*K.S. Kolegov*, Federal State-Financed Educational Institution of Higher Professional Education "Volga State Academy of Water Transport" Caspian Institute of Sea and River Transport, Astrakhan State University, Astrakhan, Russian Federation, k\_k\_s\_87@mail.ru



The author offers a method of formation of concentric ring structures out of micro- and nanoparticles on impermeable surfaces as a result of evaporation of the film of colloidal solution under a special mold. The above mentioned method is studied theoretically. A mathematical model of initial stage of process is solved numerically. The model includes the continuity equation, the motion equation and the convection–diffusion equation for the case of a system with a variable mass. Results of calculations have shown that mass fraction of particles transferred by the radial flow increases considerably in the areas set by the mask. To confirm the feasibility of the method a full-scale experiment should be carried out.

*Keywords: evaporative lithography; film of colloidal solution; concentric rings; micro- and nanoparticles.*

## References

1. Xu J., Xia J., Hong S.W., Lin Z., Qiu F., Yang Y. Self-Assembly of Gradient Concentric Rings via Solvent Evaporation from a Capillary Bridge. *Physical Review Letters*, 2006, vol. 96, no. 6, pp. 2811. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.066104
2. Abramchuk S.S., Khokhlov A.R., Iwataki T., Oana H., Yoshikawa K. Direct Observation of DNA Molecules in a Convection Flow of a Drying Droplet. *Europhysics Letters*, 2001, vol. 55, no. 2, pp. 294–300. DOI: 10.1209/epl/i2001-00412-2
3. Takhistov P., Chang H.C. Complex Stain Morphologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, no. 25, pp. 6256–6269. DOI: 10.1021/ie010788+
4. Senses E., Black M., Cunningham T., Sukhishvili S.A., Akcora P. Spatial Ordering of Colloids in a Drying Aqueous Polymer Droplet. *Langmuir*, 2013, vol. 29, no. 8, pp. 2588–2594. DOI: 10.1021/la400032u
5. Chhasatia V.H., Sun Y. Interaction of Bi-dispersed Particles with Contact Line in an Evaporating Colloidal Drop. *Soft Matter*, 2011, vol. 7, no. 21, pp. 10135–10143. DOI: 10.1039/c1sm06393f
6. Lebedev-Stepanov P.V., Kadushnikov R.M., Molchanov S.P., Ivanov A.A., Mitrokhin V.P., Vlasov K.O., Rubin N.I., Yurasik G.A., Nazarov V. G., Alfimov M.V. Self-Assembly of Nanoparticles in Microvolume of Colloidal Solution: Physics, Modeling, Experiment [Samosborka nanochastits v mikroob'eme kolloidnogo rastvora: fizika, modelirovanie, eksperiment]. *Russian nanotechnologies* [Rossiyskie nanotekhnologii], 2013, vol. 8, no. 3-4, pp. 5–23.
7. Harris D.J., Hu H., Conrad J.C., Lewis J.A. Patterning Colloidal Films Via Evaporative Lithography. *Physical Review Letters*, 2007, vol. 98, no. 14, p. 148301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.148301
8. Parneix C., Vandoolaeghe P., Nikolayev V.S., Quéré D., Li J., Cabane B. Dips and Rims in Dried Colloidal Films. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, vol. 105, no. 26, p. 266103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.266103
9. Georgiadis A., Routh A.F., Murray M.W., Keddie J.L. Bespoke Periodic Topography in Hard Polymer Films by Infrared Radiation-Assisted Evaporative Lithography. *Soft Matter*, 2011, vol. 7, no. 23, pp. 11098–11102. DOI: 10.1039/c1sm06527k
10. Li J., Cabane B., Sztucki M., Gummel J., Goehring L. Drying Dip-coated Colloidal Films. *Langmuir*, 2012, vol. 28, no. 1, pp. 200–208. DOI: 10.1021/la203549g
11. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. *Nature*, 1997, vol. 389, no. 6653, pp. 827–829. DOI: 10.1038/39827

12. Chernavskii D.S., Polezhaev A.A., Müller S.C. A Model of Pattern Formation by Precipitation. *Physica D*, 1991, vol. 54, no. 1-2, pp. 160–170. DOI: 10.1016/0167-2789(91)90115-P
13. Jung Y., Kajiya T., Yamaue T., Doi M. Film Formation Kinetics in the Drying Process of Polymer Solution Enclosed by Bank. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 48, no. 3, pp. 031502.
14. Fischer B.J. Particle Convection in an Evaporating Colloidal Droplet. *Langmuir*, 2002, vol. 18, no. 1, pp. 60–67. DOI: 10.1021/la015518a
15. Kolegov K.S., Lobanov A.I. Comparing of a Quasisteady and Nonsteady Mathematical Models of Fluid Flow in Evaporating Drop [Sravnenie kvazistatsionarnoy i nestatsionarnoy matematicheskikh modeley techeniy v isparayayushchey kape]. *Komp'yuternye issledovaniya i modelirovanie* [Computer Research and Modelling], 2012, vol. 4, no. 4, pp. 811–825.
16. Tarasevich Y.Y., Pravoslavnova D.M. Segregation in Desiccated Sessile Drops of Biological Fluids. *The European Physical Journal E*, 2007, vol. 22, no. 4, pp. 311–314. DOI: 10.1140/epje/e2007-00037-6

*Поступила в редакцию 3 августа 2013 г.*