

# ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

А.Козлов, к.т.н., anar42@yandex.ru  
И.Грицкова, д.х.н., МГАТХТ им. М.В.Ломоносова  
Л.Басырева, к.х.н., с.н.с., НИИ ФХМ МЗ РФ

Приведены результаты эксперимента по созданию пространственного 3D-матрикса для роста биоструктур на основе фотонных кристаллов. Исследованы возможности управления структурой упаковки полимерных микросфер (ПМ) с помощью внешних воздействий. Показано, что для создания плотной упаковки мультислоев ПМ необходимо преобразовать сферически симметричные свойства микросферы в цилиндрически симметричные. Разработан метод определения пространственного положения микросферы, что позволяет наблюдать динамику процесса создания плотной упаковки фотонных кристаллов.

В настоящее время в мире значительно возрастает интерес к микросферам, имеющим сложную внутреннюю структуру [1]. Степень упорядочения, а также стабильность фотонных кристаллов в целом к внешним воздействиям тесно связаны со способом их образования. К такому выводу легко прийти, исследуя свойства фотонных кристаллов с элементами в виде ПМ, имеющих размеры от единиц до десятков микрометров. В большинстве способов образования упорядоченных слоев микросфер происходит из суспензий, в которых микросферы присутствуют как взвесь в некоторой жидкости. В таком случае они расположены по объему суспензии согласно статистическому распределению. Естественно, что в самом объеме упорядоченное распределение микросфер невозможно. Нанося микросферы из объема на поверхность, можно создать такие условия, при которых микросферы в конечном итоге образуют упорядоченную структуру. Сами процессы, приводящие к образованию подобных структур, имеют ярко выраженный неравновесный характер.

При этом в большинстве случаев микросферы из полистирола представляют собой твердые частицы [2]. Динамика нанесения их из объема раствора на поверхность с последующим упорядочиванием довольно сложна и включает в себя неравновесные гидродинамические процессы [3], капиллярные эффекты [4], эффекты

взаимодействия жидкость–поверхность. Эти процессы усложняются еще и тем, что микросферы имеют пористую структуру. Поэтому внутрь них может проникать жидкость с растворенными в ней веществами, меняя, тем самым, динамические характеристики всей неравновесной структуры. Эти эффекты имеют место, когда микросферы изготовлены из полимерных материалов [5]. Настоящая работа выполнена с целью определения возможности управления структурой упаковки ПМ с помощью внешних воздействий, а также определения влияния, которое они оказывают на формирование нескольких слоев ПМ с плотной упаковкой.

Типичный способ нанесения ПМ на поверхность иллюстрирует рис.1. Суспензию ПМ в жидкости вместе с растворенными в ней веществами в виде капли из пипетки наносят на подложку. Подложка представляет собой твердую или жидкую поверхность в зависимости от требований, предъявляемых к качеству упаковки фотонного кристалла. При нанесении капли на подложку микросферы совершают сложные движения в вертикальной и горизонтальной плоскостях под действием различных факторов. Такими факторами могут являться и сила тяжести, и выталкивающая сила, и капиллярные силы, а также конвекционные потоки массопереноса при смешивании жидкостей (например, жидкость в суспензии – спирт, а в качестве подложки выбирается жидкость – вода).

Результат действия первых двух сил несложно определить и вычислить глубину погружения ПМ в жидкости. Простые расчеты показывают, что глубина погружения линейно зависит от диаметра ПМ. Рассчитаем ее, для чего представим ПМ в виде

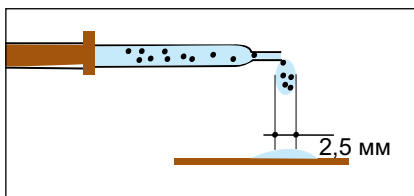


Рис.1. Типичное нанесение микросфер на подложку

довольно сложна и включает в себя неравновесные гидродинамические процессы [3], капиллярные эффекты [4], эффекты

шарика радиуса  $R$  (рис.2). Выберем элементарный участок поверхности  $dS$ , образованный при сечении шара плоскостью. Площадь элементарного участка сферы определяется выражением:

$$dS = 2\pi R d\varphi = 2\pi R^2 \sin\varphi d\varphi.$$

Тогда давление  $p$ , испытываемое элементарным участком поверхности  $dS$ , с учетом геометрических построений

$$p = \rho g (H - R \cos\varphi) \cos\varphi. \quad (1)$$

Силу Архимеда  $dF_A$ , действующую на элементарный участок поверхности  $dS$ , можно найти, зная плотность  $\rho_{ж}$  жидкости:

$$dF = \rho_{ж} g (H - R \cos\varphi) \cos\varphi 2\pi R^2 \sin\varphi d\varphi. \quad (2)$$

Полная сила Архимеда, действующая на всю микросферу:

$$F_A = 2\pi R^2 \rho_{ж} g \int_0^\pi (H - R \cos\varphi) \cos\varphi \sin\varphi d\varphi = 4\pi R^2 \rho_{ж} g (H + R/3).$$

Принимая во внимание, что ПМ находится в равновесии,  $F_A = P_{\text{тела}}$ , где  $P_{\text{тела}}$  – вес тела, получаем:

$$4\pi R^2 \rho_{ж} g (H + R/3) = 4/3\pi R^3 \rho_{мс} g. \quad (3)$$

Отсюда видно, что глубина погружения зависит от плотности полимерных микросфер  $\rho_{мс}$  и плотности жидкости  $\rho_{ж}$  как

$$H = R(\rho_{мс} - \rho_{ж}) / 3\rho_{ж}. \quad (4)$$

Из формулы (4) следует прямая зависимость глубины погружения  $H$  от радиуса микросферы  $R$ , что позволяет создать условия для уменьшения разброса радиусов микросфер, а также условия для нанесения мультислоев на различные поверхности.

А вот учесть эффекты воздействия на ПМ капиллярных сил и конвекционных потоков массо-

переноса при смешивании жидкостей гораздо сложнее. При нанесении ПМ на поверхность жидкости между микросферами появляются два вида сил вследствие капиллярных эффектов: горизонтальные и вертикальные. Вертикальная составляющая силы поверхностного натяжения, вместе с силой Архимеда, удерживает ПМ на поверхности жидкости. Горизонтальная составляющая заставляет ПМ «стягиваться» друг к другу. В результате подобных эффектов плотность упаковки увеличивается. Однако, если микросферы неподвижны, находятся в статичном состоянии, максимально плотная упаковка не достижима вследствие поверхностных сил трения между соседними микросферами. Для максимально плотной упаковки необходимы особые условия. Если обеспечить их, то ПМ, перемещаясь внутри упаковки, постепенно «утрамбовываются» внутри нее и создают максимально упакованный слой. После процессов перемешивания образуется плотный слой полимерных микросфер на поверхности. Фотография типичной упаковки полимерных микросфер диаметром 20 мкм на поверхности воды представлена на рис.3.



Рис.3. ПМ ( $\varnothing$  20мкм), расположенные на поверхности воды

Однако, создав первый плотноупакованный слой на поверхности (твердой или жидкой), невозможно считать задачу создания пространственного 3D-матрикса для роста биоструктур [6]

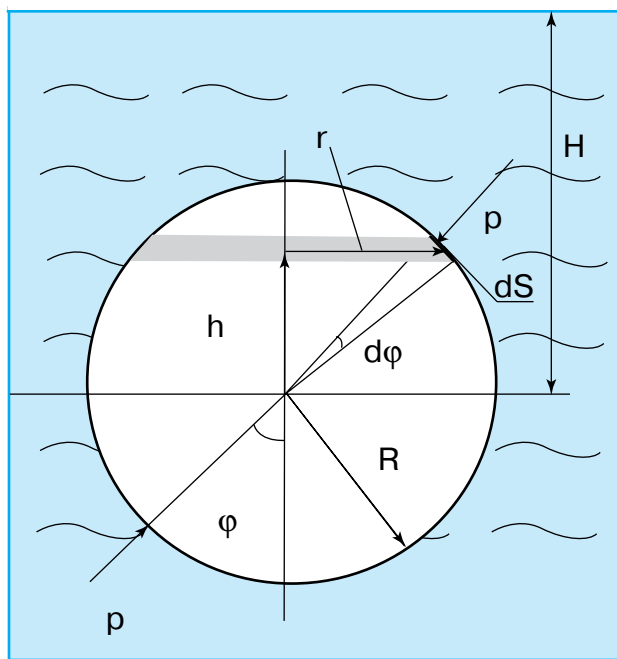


Рис.2. Расчет глубины погружения микросфер

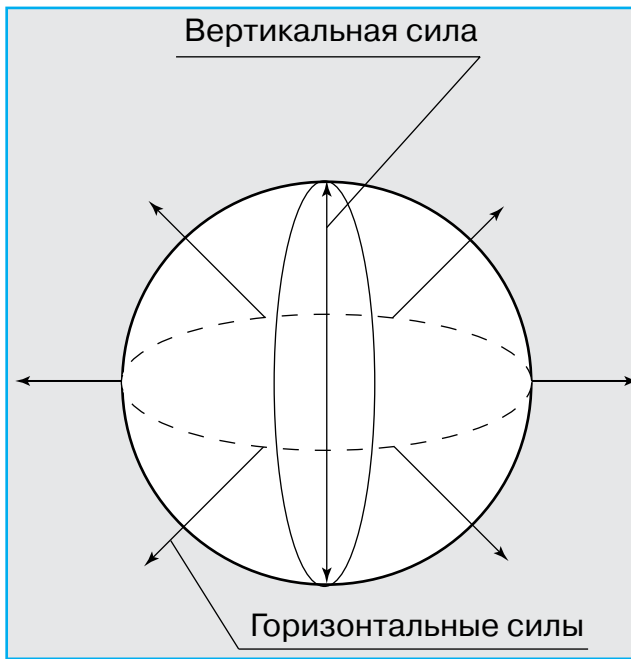


Рис.4. Распределение сил, действующих на микросферу в вертикальном и горизонтальном направлениях

уже решенной. Возникает важный вопрос о способах организации мультислоев упорядоченных ПМ на различных поверхностях. В частности, одинаковы ли между собой способы нанесения на поверхность первого слоя и последующих слоев на первый? Стоит подчеркнуть, что характеристики поверхности, на которую наносятся первый и последующие слои, имеют значительные пространственные, а также физические различия, что обуславливает и различие методов формирования первого и последующего плотноупакованных слоев ПМ. При этом, также как и первый слой, последующие слои наносятся из жидкой суспензии.

Какие же принципы лежат в основе создания метода нанесения последующих слоев поверх первого? Чтобы это понять, необходимо проанализировать те процессы, которые происходят при формировании плотной упаковки микросфер поверх первого слоя. Геометрически, первый слой представляет собой набор выступающих над поверхностью выпуклых, плотноупакованных полусфер. Следующий слой должен располагаться поверх первого слоя. При этом существуют две возможности их взаимного расположения: либо располагаться в углублениях между соседними микросферами первого слоя, либо верхние микросферы должны лежать на вершинах микросфер первого слоя. При этом второй слой должен представлять устойчивую структуру, плотно прикрепленную к первому, нижнему слою, а также иметь плотноупакованную пространственную структуру по горизонтали. Распределение сил в вертикальном и горизонтальном направлениях, действующих на микросферу, должно быть таким, как показано на рис.4.

Уже обсуждалось [7], что горизонтальные силы взаимодействия ПМ являются силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому они относительно слабы для создания устойчивой структуры фотонных кристаллов. Устойчивость горизонтальных связей между микросферами достигается за счет их количества, когда микросфера плотно окружена своими соседями, не позволяющими ей совершать пространственные перемещения. Что же касается вертикальных сил, действующих на микросферу, при образовании мультислоев ПМ с плотноупакованной структурой, то природа подобных сил весьма неоднозначна. Она во многом связана со способом образования слоя ПМ на поверхности предыдущего. Кроме

того, необходимо обеспечить отсутствие смещений слоев относительно друг друга. Поэтому вертикальные силы взаимодействия между слоями должны быть весьма велики. Если в случае

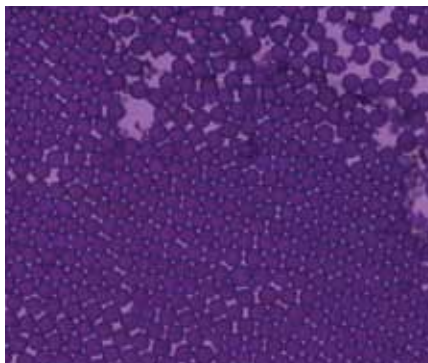


Рис.5. Окрашенные ПМ, расположенные на твердой поверхности

горизонтальных сил взаимодействия между микросферами основную роль играют их поверхности, то в случае вертикальных сил существенную роль при взаимодействии между слоями ПМ играют как силы на поверхности между слоями, так и объемные силы внутри самих микросфер.

Кроме того, силы, действующие на микросферу в поле нижнего слоя ПМ и плотной упаковки в горизонтальном направлении, должны иметь цилиндрическую симметрию. При этом вертикальные силы, действующие на микросферу, для сохранения устойчивости системы должны быть значительно больше сил, действующих в горизонтальном направлении и имеющих центральную симметрию. Однако внутренняя структура микросферы является сферически симметричной и для преобразования ее свойств (например, электрических) из сферической симметрии в свойства с цилиндрической симметрией необходимо создать дополнительную структуру или преобразовать структуру самой микросферы. Такая структура должна менять симметрию сил взаимодействия микросферы с ее окружением. Для этого необходимо исследовать возможность изменения структуры ПМ с возможностью его последующего разделения по направлениям. Такое исследование важно еще и с той точки зрения, что надо получить ответ на вопрос: а как это влияет на процесс образования плотной упаковки слоя ПМ?

Одним из способов модификации структуры ПМ является растворение в жидкой фазе какого-либо вещества с последующим его взаимодействием со структурой микросферы. При таком взаимодействии, очевидно, меняются и такие физические свойства самих ПМ, как плотность, капиллярные свойства, динамика движения ПМ в жидкости.

Вначале для определения возможности создания структур, в том числе и управляемых, в полимерных микросферах был проведен следующий эксперимент. Жидкая фаза суспензии (спирт-полимерные микросферы диаметром 20 мкм) была окрашена в синий цвет с помощью специального красителя – метиленовый синий. Степень окрашивания микросфер контролировали визуально с помощью микроскопа в проходящем свете через последовательные промежутки времени. С течением времени наблюдалось увеличение спектральной насыщенности цвета на полимерных микросферах.

Эксперимент интересен еще и сам по себе. Дело в том, что окрашенная микросфера в этом случае представляет собой цветовую «метку», в том числе и своего пространственного положения. Значит, по ней можно судить о динамике процесса.

Через сутки после окрашивания ПМ нанесли на твердую поверхность и получили структуру (рис.5). При длительном взаимодействии окрашенного раствора с полимерными микросферами было заметно, что глубина окрашивания микросфер не меняется. Это свидетельствует о насыщении микросфер, особенно их поверхностей, красителем. Необходимо отметить, что из рис.5 не следует факт прямого окрашивания микросфер по объему, это лишь взаимодей-

ствие красителя, по меньшей мере, с поверхностью микросферы. Кроме того, видно, что упаковка ПМ во многих местах не является плотной и сопровождается разрывами. Появление разрывов связано с взаимодействием красителя и ПМ. Для образования плотной упаковки ПМ необходимо наличие свободного движения микросфер. Сталкиваясь поверхностями, микросферы продолжают совершать поступательные и вращательные движения вплоть до формирования плотной упаковки.

В экспериментах упаковку ПМ фиксировали визуально с помощью видеокамеры, совмещенной с оптическим микроскопом. При этом плотная упаковка микросфер соответствует их пространственному положению с минимальной потенциальной энергией. Поскольку краситель обладает свойствами сильного поверхностного сцепления, то в процессе образования структуры плотной упаковки микросферы, перемещаясь, не позволяют ближайшим соседям максимально приблизиться друг к другу. Поэтому они прочно фиксируются своими поверхностями в местах их соприкосновения друг с другом.

Проведенные эксперименты показали возможность управления структурой упаковки ПМ с помощью внешних воздействий. При этом сами элементы, модифицирующие упаковку ПМ, могут являться метками, в том числе и селективными, пространственного положения микросфер. Способ образования структуры ПМ также может оказать существенное влияние на формирование, в дальнейшем, нескольких слоев ПМ с плотной упаковкой. При этом влияние на устойчивость послойных сдвигов ПМ друг относительно друга может оказывать анизотропия свойств ПМ в различных направлениях.

Коллектив авторов выражает благодарность профессору С.Гусеву, заведующему лабораторией морфологии НИИ физико-химической медицины ФМБА МЗ РФ за обсуждение материалов статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Fialkowski M., Bitner A., Grzybowski B.** Self – assembly of polymeric microspheres of complex internal structures. – Nature Materials, Jan., 2005, v.4 ([www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials)).
2. Микросфера алюмосиликатная полая (ценосфера). – [www.t-h-t.ru/microsfera.html](http://www.t-h-t.ru/microsfera.html)
3. **Сивухин Д.** Общий курс физики. – М.: Наука, 1975.
4. **Ландау Л., Лившиц Е.** Теоретическая физика. Гидродинамика. т.6. – М.: Наука, 1988.
5. **Козлов А., Грицкова И., Гусев С.** Моделирование упорядоченного монослоя фотонных кристаллов. – Фотоника, 2010, №2.
6. **Borden M., Attawia M.** et al. Tissue engineered microsphere-based matrices for bone repair: design and evaluation. Biomaterials, 2002, v.23.
7. **Козлов А., Грицкова И., Гусев С.** Фотонные кристаллы на основе полимерных микросфер. – Фотоника, 2009, №6.