**РФФИ № 15-03-08050**

**Название проекта: «Десольватационная самоорганизация и самосборка коллоидных частиц в испаряющейся микрокапле многокомпонентного раствора»**

Руководитель: П.В. Лебедев-Степанов

Участники проекта: О.В. Руденко, М.В. Богданова, К.О. Власов, С.Д. Ефимов, Н.П. Матвеенко, Н.А. Лобова, В.П. Митрохин, Е.Ю. Грушникова, А.С. Степко

**Основные результаты**

Построена физическая и компьютерная модели самосборки ансамбля наночастиц в пиколитровой капле бинарного растворителя (с взаимно бесконечно растворимыми компонентами) на плоской подложке – для капли малого по сравнению с капиллярной длиной размера (inkjet-scaled droplet), т.е. с характерным размером много менее 1 мм.

Модель содержит три основных модуля – модуль испарения установленной на подложке капли бинарного растворителя в зависимости от геометрии капли, динамики контактной линии, начальной концентрации бинарных компонентов и внешних условий. Проведен расчет испарения системы вода-метоксипропанол при разной влажности воздуха и начальной концентрации компонента. Второй модуль – расчет гидродинамических потоков – ламинарных (компенсационных) и вихревых (концентрационный эффект Марангони). Третий модуль – динамика частиц, расчет траектории на основе уравнения Ланжевена.

В основу расчета траектории движения частиц положена предложенная нами оригинальная декомпозиция основных движущих сил с учетом гидродинамики, сил хемофореза, взаимодействия частиц др. с др. и с подложкой. Результаты моделирования были сравнены с новейшими экспериментальными данными (морфологией получаемого паттерна). Показано, что предлагаемые представления позволяют объяснить основные особенности морфологи паттерна.

Рассмотрены методы перехода от дискретного описания частиц к их континуальному описанию, от дискретной динамики частиц, в которой вычисляется траектория многочастичного ансамбля от начального неупорядоченного состояния к финальному упорядоченному паттерну, образующемуся после испарения растворителя, - к континуальной динамике, оперирующей усредненными (огрубленными) параметрами. Предложен новый континуальный подход к кинетике формирования твердой фазы в испаряющейся капле раствора, учитывающий переход от парных потенциалов межчастичного взаимодействия, используемых в диссипативной динамике частиц, к уравнению состояния. Как показал опыт использования современных специализированных программ, они не воспроизводят ряда важнейших с практической точки зрения особенностей конвективных потоков в капле – в первую очередь, пороговости. Поэтому для получения модельных решений необходимо использовать критериальные оценки, которые указывают, для каких параметров капли какие типы потоков надо подключать в программе. На основе фитинга решения краевых задач для гидродинамических потоков нами предложены огрубленные, но быстрые для расчетов полуэмпирические формулы описания вихревых потоков. Показана важность учета сдвиговых сил, действующих на наночастицы в бинарных системах, – они сопоставимы с силами хемофореза или превышают их. Для однородных растворителей сдвиговая подъемная сила может не учитываться: для частиц радиусом 100 нм сила Стокса на 4-5 порядков превышает сдвиговую силу так что последняя может не учитываться. Представлены результаты моделирования паттернов как с учетом потоков Марангони (большие капли), так и без таких потоков. Результаты моделирования сравнены с экспериментом. При этом в моделировании используется на много порядков меньшее количество частиц в ансамбле, чем в экспериментах с макрокаплями. Продемонстрировано большое разнообразие морфологий, общим для которых является хаотичность, вносимая потоками Марангони. Ту же хаотичность можно видеть на изображениях, полученных в эксперименте. Проведенные исследования показывают, что coarse-graining-подходы в диссипативной динамике частиц позволяют воспроизводить основные особенности как фемтолитровых, так и микролитровых капель. Развитие таких методов представляется перспективным.

Также был разработан диагностический метод анализа параметров упаковки микрочастиц после высыхания капли (период решетки, число слоев, степень упорядоченности) на основе численного моделирования оптических спектров отражения и пропускания.

**Публикации по результатам проекта:**

1. Лебедев-Степанов П.В. Введение в самоорганизацию и самосборку ансамблей наночастиц. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. – 304 с. ISBN 978-5-7262-2132-8..

2. Лебедев-Степанов П.В., Руденко О.В. «Акусто-микрофлюидика: капиллярные волны и вихревые течения в цилиндрическом объеме жидкой капли» // Акустический журнал. 2015, том 61, № 2, с. 1–5.

3. Лебедев-Степанов, П.В. Акусто-микро-флюидика: капиллярные волны и вихревые течения в сферической жидкой капле/ П.В. Лебедев-Степанов, О.В. Руденко// Акустический журнал. – 2016. – Т. 62. №4. - С. 408-411

4. Лебедев-Степанов , П.В. Формирование наноалмазных пленок из водных суспензий по технологии центрифугирования/ П.В. Лебедев-Степанов, С.П. Молчанов, А.Л. Васильев, В.П. Митрохин, Г.А. Юрасик, А.Е. Алексенский, А.Т. Дидейкин // ЖТФ, 2016, Т. 86б №3. - С. 83-90.

5. Lebedev-Stepanov, P. Evaporation dynamics and Marangoni number estimation for sessile picoliter liquid drop of binary mixture solution/ P. Lebedev-Stepanov, A. Kobelev, S. Efimov// MATEC Web of Conferences – 2016. – V 84, 22. - P. 1-4.

6. Lebedev-Stepanov P. Drying droplet deposited on poor wetting substrate: beyond the lubrication approximation/ P. Lebedev-Stepanov, S. Efimov, A. Kobelev// Journal of Physics: Conference Series. — 2017. — V. 925. — Issue 1. — P. 012004 (1–4).

7. Богданова, М.В. Оптический анализ упаковки наночастиц после высыха-ния в микрокаплях/ М. В. Богданова, П. В. Лебедев-Степанов// Кристаллография. — 2017. — Т. 62. — Вып. 6. — С. 976–980.

Доклады:

1. P. Lebedev-Stepanov. Marangoni driven self-assembly of nanoparticles ensemble in evaporating picoliter sessile drop of binary solvent mixture. Science of Inkjet and Printed Drops 2015. Annual meeting. IOP Institute of Physics. 10 Nov. 2015, London UK. Abstract book pp. 12-13.

2. Lebedev-Stepanov P., Sobanina O. Self-assembly of nanoparticles ensemble in evaporating picoliter sessile drop of binary solvent mixture. 2-nd International workshop Droplets 2015, Enschede, The Netherlands, 5-8 October, 2015. Proceedings, pp. 177-178.

3. P. Lebedev-Stepanov , M. Buzoverya, I. Shishpor, K. Vlasov. Computer microscopy of biological liquid dry patterns (facies) for medical diagnostics and modeling of their propertiesInternational Conference Microfluidics Congress,. 2015, October 20 - 21, 2015 . London, UK

4. P. Lebedev-Stepanov , M. Buzoverya, I. Shishpor, K. Vlasov. Computer microscopy of biological liquid dry patterns for medical diagnostics and modeling of their properties by dissipative dynamics methods. International Conference & Exhibition Nanotech France. 2015, June 15 - 17, 2015 . Paris, France

5. Lebedev-Stepanov P. Simulation of electrically charged nano/micro-particles interaction into aqueous solution or dusty plasma by the Brownian dissipative dynamics of counterions 5th International Colloids Conference, 21-24 June 2015, Amsterdam, The Netherlands. Proceedings.

6. Lebedev-Stepanov, P. Evaporation dynamics and Marangoni number estimation for sessile picoliter liquid drop of binary mixture solution/ P. Lebedev-Stepanov, A. Kobelev, S. Efimov/ International Symposium and School of Young Scientists INTERFACIAL PHENOMENA AND HEAT TRANSFER. Book of Abstracts (Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia, March 2-4, 2016). – Novosibirsk, 2016, - P. 58. (114 p). (стендовый)

7. Lebedev-Stepanov, P. Evaporation driven self-assembly of charged nanodiamond particles in a picoliter drop of solution: experiment and computer simulation/ P. Lebedev-Stepanov , N. Matveenko, E. Grushnikova, S. Efimov, K. Vlasov, A. Dideykin/ 2-nd Microfluidics Congress. Book of Abstract. (Global Engage. London. October 20-21, 2016). – London, UK, 2016. (стендовый).

8. Lebedev-Stepanov, P.V. Self-assembled nanocomposite polymer-nanodiamond coatings for field-emission vacuum cathodes./ P.V. Lebedev-Stepanov, A.T. Dideykin, S.N. Chvalun, A.V. Vasiliev, T.E. Grigoriev, A.Korovin, S.I. Belousov, S.P. Molchanov, G.A. Yurasik, A.Ya. Vul’. 27th International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, 4 - 8 September 2016, Le Corum, Montpellier, France (стендовый).

9. Lebedev-Stepanov, P. Ground and excited stationary states of small ions distribution near charged plates in Poisson-Boltzmann classical system/ P. Lebedev-Stepanov. 6-th International Colloids Conference, 19-22 June 2016, Berlin, Germany, Book of Abstract, Elsevier (стендовый).

10. Lebedev-Stepanov, P. Self-assembly of contrasty two-component solute in evaporating sessile drop: experiments and modeling approach / P. Lebedev-Stepanov. Advances in printed sensors. IOP Institute of Physics. Printing and Graphic Science Group. 8 November. 2016. London. UK, Book of Abstract - P.7.(стендовый).

11. Кобелев А.С. Динамика испарения капли бинарного растворителя. /А.С. Кобелев, П.В. Лебедев-Степанов. XIV Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа, г. Москва, 8-11 ноября 2016г. (устный)

12. Богданова М..В. Лебедев-Степанов П.В. Оптический анализ упаковки наночастиц после высыхания в микрокаплях. Первый Российский кристаллографический конгресс. 21 – 26 ноября 2016 г. Москва. Сборник тезисов. М.: 2016, с. 418. (устный)

13. Lebedev-Stepanov P. Drying droplet deposited on poor wetting substrate: beyond the lubrication approximation/ P. Lebedev-Stepanov, S. Efimov, A. Kobelev. 12-th International conference "Two-Phase Systems for Space and Ground Applications”, Novosibirsk, Russia, September 11-15, 2017. Oral presentation.

14. Lebedev-Stepanov P. Colloids self-assembly modeling into volume of hydro-phobic drying sessile droplet. Flow17 Conference, France, Paris, 3-5 July 2017. Poster presentation.

15. Lebedev-Stepanov P. Colloid particles self-assembly in drying droplet depo-sited on poor wetting substrate: beyond the lubrication approximation. Work-shop “Form and deformation in solid and fluid mechanics”.18-22 September 2017 - Friday 22nd September. Isaac Newton Institute for mathematical sciences. Cambridge, UK. Poster presentation.

16. Lebedev-Stepanov P. Colloid particles self-assembly in drying droplet de-posited on poor wetting substrate: beyond the lubrication approximation. 3-rd Microfluidics Congress. 5-6 December, London, UK. Poster presentation.