

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

На правах рукописи

Якубов Глеб Эдуардович

**ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СИЛ
МЕЖДУ МОДЕЛЬНЫМИ ЧАСТИЦАМИ
С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель -
доктор физико-математических наук
О.И. Виноградова

Москва 2002

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Новые приложения атомно-силовой микроскопии. (Обзор литературы).	8
1.1. Сканирующий режим атомно-силового микроскопа.....	9
1.1.1. Контактный метод.....	9
1.1.2. Метод прерывистого контакта.....	11
1.1.3. Метод модуляции силы.....	13
1.1.4. Исследование смачиваемости с помощью сканирующего режима атомно-силового микроскопа.....	13
1.2. Силовой режим атомно-силового микроскопа.....	14
1.3. Место методов силовой микроскопии в исследовании поверхностных сил, линейного натяжения, гидродинамики тонких пленок и легкодеформируемых объектов.....	15
1.3.1. Методы исследования поверхностных сил. Прямые измерения поверхностных сил.....	16
1.3.2. Методы исследования линейного натяжения.....	21
1.3.3. Методы исследования гидродинамики тонких пленок.....	24
1.3.4. Методы исследования механических свойств мембранных структур.....	28
1.4. Вывод по главе 1.....	33
2. Экспериментальные методы.....	34
2.1. Аппарат для измерений взаимодействий между микрочастицами (АИВМ).....	34
2.1.1. Схема установки.....	35
2.1.2. Кантилевер.....	50
2.1.3. Методы прикрепления микросфер к кантилеверу.....	50
2.2. Методы измерения равновесных сил.....	57
2.2.1. Методика проведения эксперимента.....	57
2.2.2. Силовая кривая.....	58
2.2.3. Калибровка постоянной пружины.....	63

2.3.	Методы подготовки поверхностей.....	66
2.4.	Другие методы.....	71
2.5.	Выводы по главе 2.....	72
3.	Новые приложения атомно-силовой микроскопии.....	73
3.1.	Взаимодействие латексов с пузырями и каплями. Краевые углы одиночных микросфер.....	73
3.1.1.	Особенности взаимодействия микросфер с поверхностью раздела «жидкость-газ».....	74
3.1.2.	Метод измерения краевого угла.....	80
3.1.3.	Краевые углы одиночных микросфер.....	87
3.1.3.1.	Краевые углы на границе вода-воздух. Определение линейного натяжения.....	87
3.1.3.2.	Краевые углы на границе «вода-гексадекан».....	97
3.2.	Гидродинамическое взаимодействие между поверхностями.....	100
3.2.1.	Метод измерения динамических сил. Силовая кривая в зависимости от скорости сближения.....	100
3.2.2.	Определение влияния кантилевера.....	106
3.2.3.	Теоретическое исследование кривой. Баланс сил для кантилевера со сферой.....	108
3.2.4.	Сравнение АИВМ и АИС Израэлашвили с позиций исследования динамических взаимодействий.....	117
3.3.	Выводы по главе 3.....	119
4.	Исследования сложных систем.....	120
4.1.	Взаимодействия между полистирольными латексами и плоской полистирольной поверхностью в водных растворах электролита.....	120
4.1.1.	Методика проведения эксперимента. Метод первого прохода.....	121
4.1.2.	Взаимодействие латексных сфер с плоской поверхностью.....	122
4.1.3.	Сопоставление экспериментальных данных с теорией ДЛФО.....	126
4.1.3.1.	Взаимодействие при первом сближении.....	128

4.1.3.2. Взаимодействие первого типа.....	129
4.1.3.3. Взаимодействие второго типа.....	131
4.2. Взаимодействие между микрокапсулами и клетками.....	137
4.2.1. Экспериментальные методы исследования легкодеформируемых полых микрокапсул.....	140
4.2.2. Подготовка поверхностей, микрокапсул и клеток.....	141
4.2.3. Взаимодействие микросфер с нанесенным полислоем полиэлектролитов с поверхностью слюды.....	143
4.2.4. Взаимодействие полых микрокапсул с поверхностью слюды. Сравнение с клетками.....	146
4.3. Выводы по главе 4.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	160
Список используемых источников	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Развитие высоких технологий привело к тому, что микро- или нанообъекты являются ключевыми структурами. Это означает, что поверхностные явления определяют ход технологических процессов и свойства получаемых материалов. Этот факт обуславливает актуальность создания новых количественных методов измерения поверхностных взаимодействий, позволяющих решать новые проблемы биологии, медицины и высокотехнологических промышленных процессов. Разнообразие используемых материалов ставит задачу по созданию универсальных методов исследования поверхностных взаимодействий, в тоже время развиваемые методы должны давать надежные и достоверные результаты с минимальными затратами времени и усилий. Именно эти факторы определили выбор в пользу методов атомно-силовой микроскопии.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы является поиск и разработка новых приложений и методов силовых измерений с помощью атомно-силового микроскопа и исследование новых и малоизученных коллоидных систем.

В соответствии с поставленной целью решаются следующие задачи исследования:

1. создание на основе принципа атомно-силового микроскопа экспериментальной установки, оптимизированной для решений проблем поверхностного взаимодействия между микрообъектами;
2. исследование краевых углов и линейного натяжения единичных латексных микросфер;
3. прямые измерения поверхностных сил между шероховатыми латексными сферами и гладкими поверхностями в зависимости от краевого угла микросфер;
4. исследование гидродинамического взаимодействия между модельными микрочастицами;
5. исследования взаимодействия полых полиэлектролитных микрокапсул и сравнение полученных результатов с исследованием биологических клеток;

Поставленные цели и сформулированные задачи исследования решены в диссертационной работе с использованием атомно-силового микроскопа в различных модификациях и методов математической физики.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что основными результатами работы являются экспериментальные доказательства того, что:

1. Эффективное линейное натяжение шероховатых микросфер может на два порядка превышать равновесное значение для плоских и гладких поверхностей вследствие геометрических особенностей таких поверхностей;
2. Для гидрофобных шероховатых микросфер внутри одной пары взаимодействующих поверхностей при одинаковых условиях могут наблюдаться одновременно два типа поверхностного взаимодействия, не описываемые в рамках классической теории ДЛФО;
3. Интерпретация результатов измерений гидродинамических сил в АСМ требует теоретического учета влияния АСМ-консоли (кантилевера) на эксперимент;
4. Полые полиэлектролитные микрокапсулы имеют схожие механические свойства с биологическими клетками.

Научная новизна работы. Проведены исследования линейного натяжения на твердых микросферах на границе жидкость-газ с помощью атомно-силового микроскопа. Экспериментально исследовано влияние радиуса и шероховатости на линейное натяжение и краевые углы одиночных микросфер.

Показано, что в сложных системах, (где поверхность характеризуется шероховатостью, высокими значениями краевых углов и имеет заряд), внутри одной пары поверхностей при одинаковых условиях может наблюдаться одновременно два типа взаимодействия.

Измерено взаимодействие между полыми капсулами из полисилоя полиэлектролитов, которые представляют собой новый объект среди коллоидных

систем. При этом, доказано подобие механических свойств таких объектов с биологическими клетками.

Практическое значение работы. Результаты диссертационной работы создают основу для дальнейших экспериментальных исследований гидродинамики тонких пленок и смачивания микрообъектов применительно к проблемам биофизики, физики полимеров и трибологии; а также могут быть использованы при описании процессов флотации и экспресс оценки гомогенности пришитых монослоев на латексных частицах, используемых в качестве лекарственных препаратов и иммунологических тестов.

1. Новые приложения атомно-силовой микроскопии. (Обзор литературы).

Созданный в 1986 году атомно-силовой микроскоп (АСМ) [1], изначально предназначался для определения топографии поверхностей, но вскоре было обнаружено, что АСМ позволяет изучать гораздо больший спектр явлений, и 90-е годы стали десятилетием новых приложений атомно-силовой микроскопии. Основными элементами любого АСМ являются микроскопическая упругая консоль, или кантилевер, на конце которой располагается зонд, и пьезотранслятор, осуществляющий перемещение подложки с исследуемым образцом. Кантилевер - это по сути микродинамометр, позволяющий измерять силу с точностью до 1 пиконьютона, а зонд – объект, к которому эта сила приложена.

Существует два режима работы АСМ. Первый и основной – режим сканирования, который был разработан вместе с созданием самого АСМ. Второй – режим измерения сил, который возник как самостоятельное направление в 1991 году благодаря работам В. Даккера [2] и Х.-Ю. Бутта [3].

В настоящей диссертационной работе исследуются статические и динамические силы, краевые углы и линейное натяжение единичных микросфер, механические свойства клеток и полимерных оболочек в силовом режиме АСМ.

Задача настоящего литературного обзора, с одной стороны, - обосновать выбор силового режима в качестве основного метода исследования, а, с другой стороны, - провести сравнение различных методов исследования вышеуказанных явлений.

1.1. Сканирующий режим атомно-силового микроскопа.

Сканирование осуществляется при помощи пьезотранслятора (рисунок 1). Зонд, находящийся в «контакте» с исследуемой поверхностью, последовательно движется вдоль нее строка за строкой, при этом изменяются координаты X и Y . «Контакт» означает, что между зондом и поверхностью существует взаимодействие, характеризуемое некой величиной $\Psi = \Psi(X, Y, Z, \dots)$, которая зависит от координат и физико-химических параметров взаимодействия поверхностей. Сканирование, как правило, осуществляется способом постоянного взаимодействия ($\Psi = \text{const}$). Система обратной связи фиксирует в процессе сканирования величину Ψ варьированием положения (координаты Z) подложки. Результатом работы АСМ является функциональная зависимость $Z = Z(X, Y)$, т.е. топография поверхности.

В зависимости от величины Ψ различают разные методы сканирования. Наибольшую практическую значимость имеют: контактный метод, метод прерывистого контакта и метод модуляции силы.

1.1.1. Контактный метод.

В этом случае величина Ψ - упругая сила кантилевера F . При сканировании сумма всех сил, действующих на зонд, уравнивается упругой силой кантилевера. В контактном режиме основными силами, действующими на зонд, являются силы притяжения Ван-дер-Ваальса и борновского отталкивания между атомами зонда и подложки. Согласно закону Гука:

$$\delta\Delta_z = \delta F/k,$$

где k – упругая постоянная кантилевера. Для измерения отклонения кантилевера используется метод оптического рычага. Лазерный луч падает под углом на поверхность кантилевера и отражается в центр четырехсекционного фотодетектора. При отклонении кантилевера происходит смещение лазерного

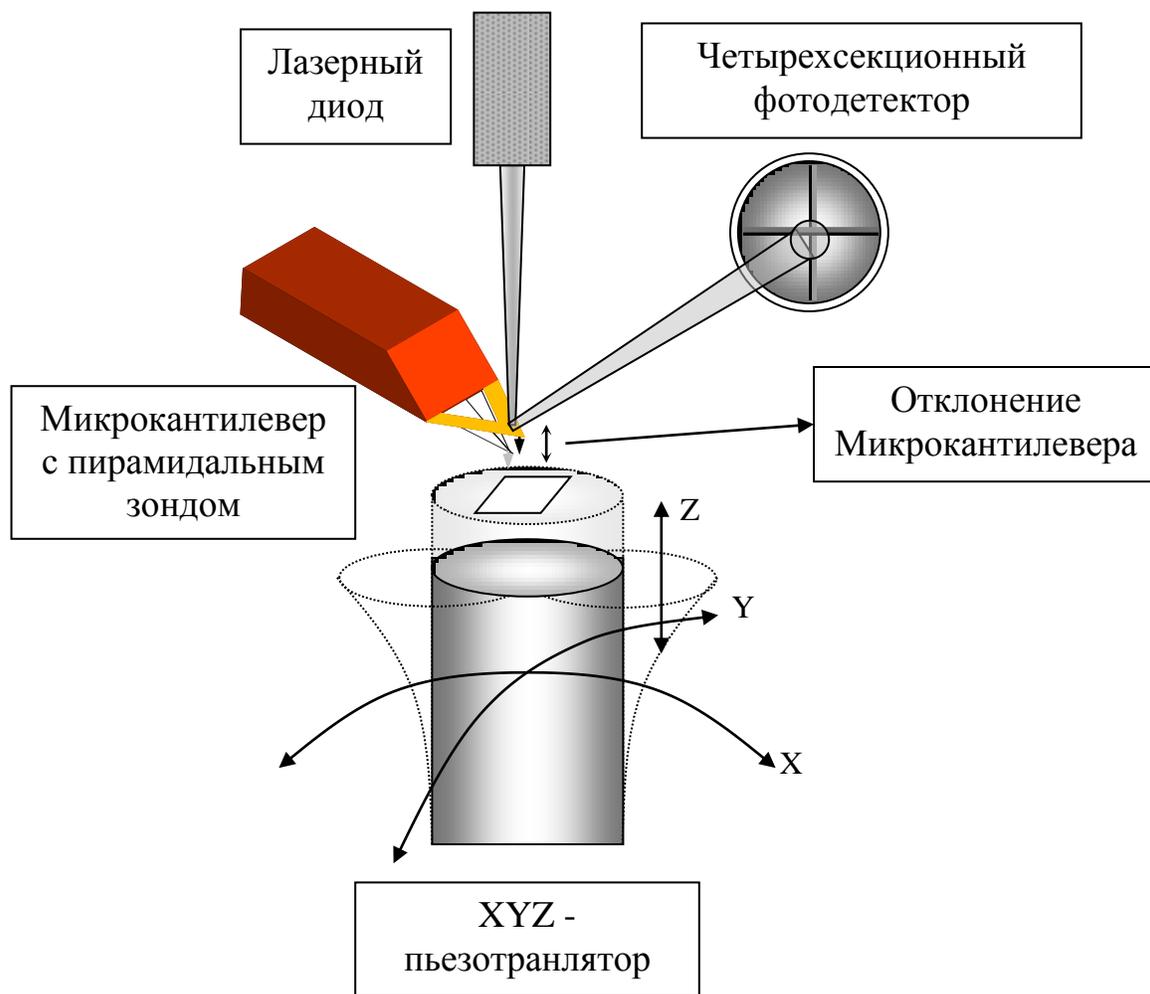


Рисунок 1. Схема атомно-силового микроскопа (АСМ).

луча относительно центра фотодетектора, в результате чего возникает разность интенсивностей между верхней и нижней секцией датчика. Изменение интенсивности пропорционально отклонению кантилевера. Обратная связь фиксирует отклонение кантилевера и изменяет положение подложки, в результате, чего получается зависимость $Z=Z(X,Y)$. Для того, чтобы сопоставить $Z=Z(X,Y)$ с топографией, необходимо учитывать три обстоятельства:

1. зонд имеет конечный радиус, что приводит к искажению измеряемой топографии по сравнению с реальной. Данную поправку можно учесть с помощью операции деконволюции. Существуют компьютерные программы [4, 5, 6] для коррекции измеряемой топографии (подробно см. [7]).
2. При движении зонда между ним и подложкой существует сила трения, которая также приводит к искажениям топографии сканируемой поверхности - артефактам. V-образная форма большого числа коммерческих кантилеверов способствует увеличению торсионной постоянной кантилевера, что снижает влияние трения на измеряемую $Z=Z(X,Y)$.
3. При исследовании деформируемых поверхностей или объектов адсорбированных на поверхности зонд может передвигать объекты, если сила адсорбции мала по сравнению с силой нажима кантилевера, при которой осуществляется сканирование. Это также приводит к появлению артефактов.

Основным новым приложением (не топографические исследования) контактного режима является исследование сил трения [8, 9, 10].

1.1.2. Метод прерывистого контакта.

Метод прерывистого контакта основан на использовании резонансной схемы. В этом случае дополнительный пьезоэлемент, установленный в держателе кантилевера, колеблется на частоте равной резонансной частоте кантилевера. Кантилевер совершает вынужденные колебания. При сближении поверхностей зонда и подложки на кантилевер действуют силы, что приводит к изменению характера осцилляций кантилевера, в частности происходит сдвиг резонансной

частоты (увеличение эффективной массы) и демпфирование колебаний за счет неупругих процессов. Это приводит к уменьшению амплитуды колебаний и сдвигу фазы осцилляций, которая вдали от поверхности равна $\pi/2$. В случае режима прерывистого контакта система обратной связи обеспечивает постоянство амплитуды колебаний путем изменения позиции подложки $Z=Z(X,Y)$. Вследствие высокой чувствительности амплитуды к расстоянию между зондом и подложкой, зависимость $Z=Z(X,Y)$ достаточно точно определяет топографию поверхности. Зависимость сдвига фаз $\Delta\varphi = \varphi(X,Y)$ дает информацию о локальных вязкоупругих свойствах и часто позволяет разрешать более мелкие детали поверхности, чем $Z=Z(X,Y)$.

Однако в настоящее время не существует количественной теории АСМ прерывистого контакта, что не позволяет связать измеряемые величины (амплитуду, сдвиг фаз) с физико-химическими свойствами поверхностей, поэтому данный метод не мог быть применен для исследования поверхностных сил или сил гидродинамического сопротивления исследуемых в диссертации. Однако этот режим нашел широкое применение при развитии новых приложений. Режим прерывистого контакта является на сегодняшний день основным АСМ-методом исследования явлений смачиваемости, в т. ч. краевых углов и линейного натяжения микрокапель [11, 12, 13, 14, 15]. Он также нашел широкое применение в изучении различных явлений применительно к биологическими объектами и полимерным системам. В этом отношении следует отметить обзоры [16, 17, 18, 19, 20, 21]

1.1.3. Метод модуляции силы.

Метод модуляции силы схож с методом прерывистого контакта. Различие заключается только в том, что дополнительный пьезоэлемент колеблется не на резонансной частоте кантилевера, а на частоте самого пьезоэлемента. Это обстоятельство обуславливает бóльшую стабильность колебательной системы, в частности, силовое взаимодействие подложки с зондом не влияет на резонансную частоту системы, поэтому изменение амплитуды соответствует изменению упругих свойств поверхностей. Для этого метода также не существует удовлетворительной теории, позволяющей проводить количественный анализ упругих свойств поверхностей.

1.1.4. Исследование смачиваемости с помощью сканирующего режима атомно-силового микроскопа.

Как уже отмечалось, метод прерывистого контакта применяется для исследования смачиваемости, измерения краевых углов и определения линейного натяжения [11, 12, 13, 14, 15]. В этом случае путем сканирования определяется форма капли, в частности, ее профиль. Полученный профиль можно сразу же проанализировать и получить значение краевого угла. Измерение профиля микрокапель с разными размерами позволяет построить зависимость краевого угла от размера капли, что дает возможность определить линейное натяжение. Метод, по сути, представляет собой своеобразный «наногониометрический» метод. Микрокапли наносятся на поверхность подложки в процессе осаждения аэрозоля. Существуют ограничения на физико-химические характеристики исследуемых жидкостей:

- низкое давление паров жидкости, предотвращающее испарение микрокапли.
- низкая вязкость, обеспечивающая быстрое установление равновесного (стационарного) состояния капли на поверхности подложки;
- поверхностное натяжение более ~ 40 мН/м, так как в процессе сканирования жидкость с низким поверхностным натяжением оказывает существенное

влияние на колебания кантилевера, что искажает получаемое изображение, и, следовательно, конечный результат – краевой угол;

- краевой угол должен быть меньше 80° , так как при более высоких значениях угла нельзя корректно измерить форму капли вследствие артефактов сканирования, связанных с конечным радиусом кривизны зонда. Для углов больше 90 градусов сканирование вообще не дает возможности определить корректно краевой угол, так как точка контакта капли с твердой подложкой оказывается скрытой.

Последнее условие не позволяет исследовать гидрофобные поверхности, что предопределило выбор силового метода (измерение краевых углов на единичных микросферах в силовом режиме [22]) для решения поставленной в диссертационной работе задачи создания новых методов определения линейного натяжения и исследования краевых углов микросфер для характеристики поверхностей при силовых измерениях (подробно см. раздел 3.1.).

1.2. Силовой режим атомно-силового микроскопа.

В силовом режиме АСМ измеряется сила взаимодействия между поверхностями подложки и зонда в зависимости от координаты Z , т.е. положения пьезотранслятора. В настоящее время силовой режим используется в трех основных направлениях:

- комплексные силовые измерения (измерения поверхностных сил, адгезионного и «лиганд-рецептор» взаимодействий, гидродинамики тонких пленок, краевых углов и др.) [23, 24, 25].
- силовая спектроскопия единичных молекул [26, 27, 23, 28, 29, 30].
- исследования механических свойств легкодеформируемых объектов, в т.ч. клеток [31, 32, 33, 34].

Измерения сил.

При силовых измерениях сфера микронного размера прикрепляется к кантилеверу (вместо пирамидального зонда). Подложка фиксируется на пьезотрансляторе, который двигает ее по направлению к сфере или, наоборот, от нее. Под действием каких-либо сил, приложенных к сфере, кантилевер отклоняется, что и фиксируется системой оптического рычага. В результате измерений получается зависимость отклонения кантилевера от позиции подложки. Использование сферы в качестве зонда резко упрощает количественную интерпретацию данных. Во-первых, относительная ошибка при измерении радиуса кривизны зонда достаточно велика, а, во-вторых, в случае сферы обосновано использование аппроксимации Дерягина [35], которая справедлива, если расстояние между поверхностями много меньше, чем их радиус. В случае пирамидального зонда радиус обычно 30-60 нм, но может составлять 10 нм, что совпадает с типичными расстояниями между поверхностями при измерении поверхностных сил.

Для геометрии «сфера – плоскость» удельная энергия взаимодействия выражается:

$$W(h) = \frac{F(h)}{2\pi \cdot R}.$$

1.3. Место методов силовой микроскопии в исследовании поверхностных сил, линейного натяжения, гидродинамики тонких пленок и легкодеформируемых объектов.

Задачей данного раздела является краткий обзор альтернативных методов исследования явлений, затрагиваемых в диссертации. Основной акцент ставится на возможности, с одной стороны, количественных измерений, а с другой – использования разнообразных систем.

1.3.1. Методы исследования поверхностных сил. Прямые измерения поверхностных сил.

О прямых измерениях поверхностных сил говорят тогда, когда измеряется взаимодействие между двумя поверхностями. Классические и общеизвестные эксперименты по коагуляции, электрофорезу, микрофльтрации и др. позволяют рассчитать взаимодействие между двумя поверхностями на основе изучения свойств ансамбля частиц. Преимущества и недостатки этих методов связаны именно с большим количеством частиц. С одной стороны, большое количество взаимодействий приводит к их усреднению, что резко увеличивает воспроизводимость результатов, с другой стороны, в ансамбле существуют многочастичные взаимодействия, что усложняет последующий расчет парного взаимодействия.

Прямые измерения сил, в свою очередь, зачастую, с инструментальной точки зрения, более сложны и более чувствительны к случайным факторам, например, таким, как загрязнения.

Существует несколько методов измерения поверхностных сил. Исторически первым был аппарат, сконструированный Дерягиным и Абрикосовой [36-38], который затем им был усовершенствован совместно с Рабиновичем и Чураевым [39, 40]. Табором и Винтертоном был сконструирован аппарат [41], который затем был в значительной степени усовершенствован Израэлашвили с целью измерения поверхностных сил в жидкостях и получил название аппарата для измерения поверхностных сил (АИС) [42, [43]]. АИС Израэлашвили является на сегодняшний день основным не АСМ инструментом для исследования поверхностных сил. Необходимо отметить такие методы, как MASIF [44], а также измерения с помощью оптического пинцета [45] и стеклянной нити [46].

Аппарат для измерения сил Израэлашвили.

На рисунке 2 изображён аппарат для измерения поверхностных сил, который состоит из двух скрещенных стеклянных цилиндров ($R = 1-2$ см), покрытых молекулярно гладкой слюдой. Один из цилиндров жестко фиксирован, а другой

закреплен на упругой макроскопической консоли. Как правило, измеряется взаимодействие между двумя прозрачными слюдяными пластинками (толщиной около 2-х $\mu\text{м}$), которые сначала покрываются частично отражающим слоем (50-60 нм) чистого серебра, а затем приклеиваются на кварцевые диски посеребрённой стороной вниз. Когда белый свет пропускается вертикально через две поверхности, то, многократно отражаясь от внутренней и внешней поверхности слюдяных пластинок, он фокусируется в щели спектрометра в виде полос многолучевой интерференции (FECO) [43]. Из расположения и формы цветных полос FECO на спектрограмме может быть определено расстояние между поверхностями, их форма, а также показатель преломления среды между ними [43]. Измеряемой величиной является сила в зависимости от расстояния.

В простейшем случае поверхностная сила F_s находится по отклонению консольной пружины, характеризуемой постоянной k [43]. Сила, отнесенная к среднему геометрическому радиусов цилиндров $R_g = \sqrt{R_1 R_2}$, даёт, в соответствии с аппроксимацией Дерягина, удельную энергию W взаимодействия плоских поверхностей.

Аппарат, обладая высокой точностью измерения расстояния (0.2 нм), обычно оснащён камерой которая позволяет измерять время лишь с точностью до 0.02 сек.

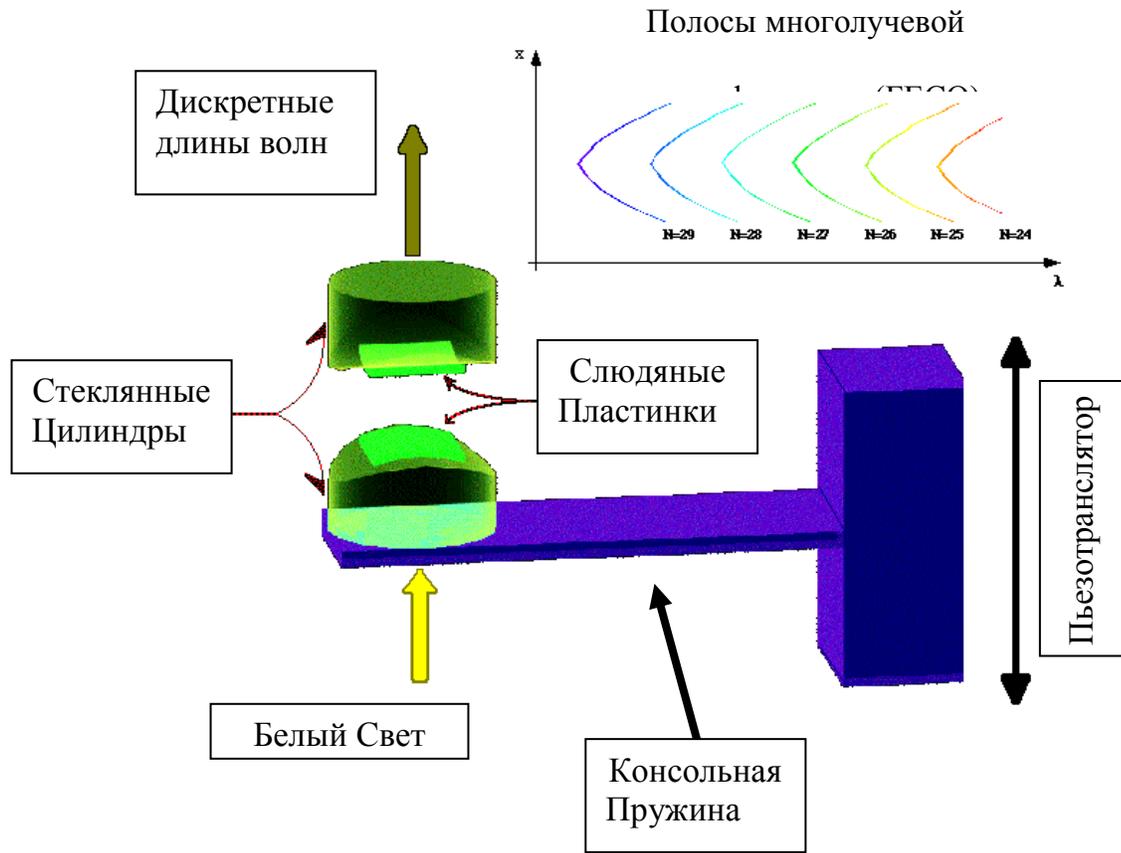


Рисунок 2. Схема аппарата для измерения сил Дж. Израэлашвили.

Другие методы измерения.

Аппарат для Измерения и Анализа Поверхностных Взаимодействий и Сил (MASIF) представляет собой «увеличенный АСМ», где измеряется взаимодействие между стеклянными сферами ($R = 1-2$ мм) или между сферой и плоскостью. Одна поверхность закреплена на пьезотрансляторе, в то время как другая прикреплена к тонкой пластине-биморфу. При сближении поверхностей под действием сил биморф отклоняется. Отклонение фиксируется по изменению сопротивления. Таким образом, аналогично АСМ, измеряется отклонение упругой пластины (биморфа) в зависимости от позиции пьезотранслятора.

Измерения с помощью стеклянной нити или оптического пинцета основаны на спектроскопии диффузионного смещения малых частиц захваченных в фокусе лазерного луча или закрепленных на конце стеклянной нити. При наличии взаимодействия между поверхностями, движение частицы можно разложить на две составляющие – броуновское и движение под действием поверхностной силы, что отражается на появлении дополнительного пика на спектре скоростей частицы. Данные методы имеют крайне высокую чувствительность измерения силы (порядка 1×10^{-12} Н) при достаточно грубом измерении перемещения или расстояния между поверхностями ($\sim 1-2$ нм), поэтому основной областью их использования является исследования единичных биомолекул.

Сравнительная характеристика методов измерения поверхностных сил.

В таблице 1 приведено сравнение основных методов измерений, применяемых в области физической и коллоидной химии.

Таблица 1.

АИС (Израэлашвили)	MASIF	АСМ
Измеряемая зависимость.		
Сила в зависимости от расстояния.	Сила в зависимости от позиции подложки (пьезотранслятора).	
Радиус взаимодействующих поверхностей (ВП)		
1-2 см	1-2 мм	0.01-10 мкм
Точность измерений.		
Очень высокая ~ 0.1 нм. Вклад инерции поверхностей и жидкости мал вследствие малых скоростей сближения ВП.	0.2 нм + деформация, которая неизвестна. Существенен вклад инерции поверхностей вследствие их большого радиуса ВП.	0.2 нм + деформация, которая неизвестна. Вклад инерции поверхностей и жидкости мал вследствие малого радиуса сферы-зонда.
Требования к поверхностям.		
Поверхности должны быть прозрачными.	Нет особых требований к поверхностям.	
Упругая деформация поверхностей.		
Деформация существенна из-за большой площади ВП. (В случае АИС – деформация измеряема, в случае MASIF – нет)		Деформация на несколько порядков меньше, т.к. мала площадь ВП.
Чувствительность к загрязнениям и гетерогенности поверхности.		
Высокая, вследствие большой площади ВП.		Гораздо менее выраженная вследствие малой площади ВП.
Простота проведения эксперимента		
Эксперимент очень трудоемкий и длительный.	Эксперимент значительно быстрее. Легче осуществлять автоматизацию измерений	

На основании таблицы 1 можно сделать следующие выводы:

1. АСМ-методы пригодны для фундаментальных и прикладных исследований разнообразных материалов, в том числе непрозрачных, а также микрообъектов, таких, как коллоидные частицы или клетки.
2. АИС Израэлашвили позволяет проводить точные измерения лишь для очень ограниченного числа систем, но, в то же время, дает возможность исследовать тонкие эффекты поверхностного взаимодействия.

Одним из преимуществ АСМ является возможность варьировать радиус сферы-зонда в диапазоне от 1 до 20 $\mu\text{м}$, т.е. в масштабе, где происходит переход между макроскопическими и коллоидными системами, поэтому измерения сил в АСМ позволяют получать новую информацию о не-ДЛФО взаимодействиях. Так, например, при исследовании гидрофобного притяжения (притяжение между макроскопическими гидрофобными поверхностями) было показано [24], что измеряемая сила не пропорциональна радиусу сферы, и гидрофобное притяжение, по-видимому, возникает за счет капиллярной силы, обусловленной образованием нанопузырьков газа в тонком слое жидкости. Измерения последовательных силовых кривых с различными интервалами времени между взаимодействиями [24, 47] позволили показать, что гидрофобное притяжение – это неравновесное явление.

1.3.2. Методы исследования линейного натяжения.

Методы определения линейного натяжения можно разделить на три группы.

а) измерения зависимости краевого угла от радиуса микрокапли, микропузырька или микросферы [15, 48];

б) измерения критического радиуса, при котором происходит образование линии трехфазного контакта [49, 50];

в) исследования ньютоновских черных пленок [51, 52];

Форму и/или размеры микрообъектов определяют интерферометрическими или топографическими методами.

Исследование линейного натяжения черных пленок.

Исследования пленок проводилось тремя методами: исчезающего пузырька [51, 53], формирования пленки из двояковогнутой капли [52, 54] и определения минимальной толщины смачивающей пленки [55]. Абсолютные значения линейного натяжения составили величину порядка 10^{-10} – 10^{-9} Н, при этом было обнаружено, что линейное натяжение меняет знак при увеличении концентрации электролита (положительные значения соответствуют более низким концентрациям).

Измерения критического радиуса микрообъекта, при котором происходит формирование линии трехфазного контакта.

В работе [49] были проведены измерения критического радиуса твердых микросфер с радиусами от 3 до 30 $\mu\text{м}$ и краевыми углами 25° . Для проведения экспериментов на капилляре формировалась висячая капля, через капилляр вводились твердые микросферы. Под действием силы тяжести микросферы седиментировали в направлении границы жидкость/воздух. Если сила тяжести, пропорциональная радиусу микросферы, достаточна для преодоления барьера, вызванного линейным натяжением, то происходит формирование линии трехфазного контакта. Статистический анализ позволяет определить критический радиус, при котором линия трехфазного контакта не образуется. Линейное натяжение рассчитывается по выражению:

$$\kappa = R_c^2 \cdot (1 - \cos \Theta^\circ) \cdot \sqrt{\frac{2}{3} \cdot \rho \cdot g \cdot \gamma}$$

Полученные этим методом значения линейного натяжения составили 1.25×10^{-10} Н.

В работе [50] был предложен метод определения линейного натяжения по значению критического радиуса микропузырька, при котором образуется черная пленка. Значение линейного натяжения, полученное в [50], составило $\sim 1 \times 10^{-9}$ Н.

Топографические исследования.

С помощью интерференционного светового микроскопа [56, 57], гониометрического метода измерения профиля сидячей капли [58, 59] или АСМ в режиме прерывистого контакта [15] определяется краевой угол на плоской макроскопической поверхности в зависимости от радиуса капли или пузырька, после чего рассчитывается линейное натяжение. Основным преимуществом этих методов является возможность исследовать смачиваемость на химически гетерогенных и шероховатых поверхностях с контролируемыми параметрами.

Возможности определения линейного натяжения на микросферах.

Все вышеописанные методы определения линейного натяжения не позволяют исследовать гидрофобные поверхности, для которых краевой угол $\Theta > 90^\circ$. В случае гидрофобных микросфер при измерениях критического радиуса необходимо учитывать два обстоятельства.

1. При увеличении краевого угла уменьшается критический радиус, что снижает точность определения параметров линии трехфазного контакта и, соответственно, линейного натяжения.
2. Если микросфера гидрофобная, то, помимо силы тяжести и линейного натяжения в системе существует дальнедействующее гидрофобное притяжение между сферой и воздушной средой, что не позволяет корректно рассчитать линейное натяжение. Более того, в данном случае критического значения радиуса может и не существовать, что делает определение линейного натяжения вообще невозможным.

В случае топографических исследований, можно исследовать менее гидрофобные поверхности ($90^\circ > \Theta > 70^\circ$), однако, эти методы имеют ограничения связанные с испарением микрокапель или же схлопыванием пузырьков, что резко сужает возможный круг исследуемых систем.

Возникает необходимость создания метода определения линейного натяжения на микросферах в широком диапазоне краевых углов, что послужило толчком для постановки этой задачи в диссертации.

1.3.3. Методы исследования гидродинамики тонких пленок.

Гидродинамические исследования тонких пленок в настоящее время осуществляются несколькими группами методов.

а) измерения в тонких капиллярах [60, 24].

б) спектроскопические методы.

в) измерения с помощью кварцевого резонатора «Quartz Crystal Microbalance» [61].

г) измерения в АИС Израэлашвили [62, 63, 64, 65, 66].

Среди спектроскопических методов необходимо отметить TIR-FRAP-метод [67] (Total Internal Reflection - Fluorescence Recovery After Photobleaching).

Измерения в тонких капиллярах.

Измерения в тонких капиллярах были разработаны и впервые проведены Чураевым и др. в работе [60]. Суть метода заключается в определении скорости прохождения жидкости через молекулярно гладкий тонкий гидрофобный капилляр ($R \sim 1 \mu\text{m}$). Поток жидкости возникает под действием перепада давлений.

Эксперимент позволяет исследовать граничные условия в пристеночном слое и вязкость жидкости в капилляре.

Измерения в АИС Израэлашвили.

Существует два метода измерения сил гидродинамического сопротивления в АИС. Первый метод [62, 63, 65] основан на измерении сил при поступательном сближении поверхностей. При сближении (разведении) поверхностей возникает гидродинамическая сила пропорциональная скорости изменения расстояния между поверхностями. Зная поверхностную силу, можно рассчитать силу гидродинамического сопротивления. В данном случае принцип измерения схож с таковым в атомно-силовом микроскопе. Второй метод – осциллирующий [66, 64]. В этом случае консоль со стеклянным цилиндром совершает колебания, при этом

измеряется зависимость силы, соответствующей максимальной скорости цилиндра, от среднего расстояния между поверхностями. Максимальная скорость определяется как $v_{\max} = A \cdot \omega$, где A – амплитуда колебаний, ω – циклическая частота. Данный метод обладает рядом преимуществ, основным из которых является увеличение максимальной скорости сдвига, которая определяется как градиент скорости течения жидкости в направлении, перпендикулярном к направлению течения жидкости (подробно см. раздел 3.2.).

Измерения в АИС Израэлашвили позволили исследовать такие явления как вязкость жидкости в пристеночном слое [68], граничные условия на поверхности и, в частности, эффект проскользывания [63], а также поведение адсорбированных на поверхности слоев в условиях сдвигового потока [69]. Однако такое явление как электровязкостный эффект, наличие которого было предсказано в теоретических исследованиях [70, 71, 72], обнаружен не был, что, по-видимому, связано с относительно низкой скоростью сдвига, достигаемой в АИС-экспериментах.

Кварцевый резонатор.

В работах Дерягина и Базарона [73] впервые был применен принцип кварцевого резонатора, для исследования сдвиговой упругости тонких слоев жидкости. Позднее в работе [61] этот принцип был использован при создании метода «Quarz-Crystal Microbalance» (QCM). Схема работы QCM (рисунок 3) основана на смещении комплексного импеданса колебаний кварцевого резонатора при наличии на его поверхности слоя, в котором распространяются звуковые волны. На кварцевый резонатор, который представляет собой пьезоэлемент, подается высокочастотное переменное напряжение с частотой равной резонансной частоте кварцевого резонатора (вплоть до 20-ой гармоники). Измеряется акустический импеданс системы пропорциональный комплексному модулю сдвига. Если на поверхности пьезокварца присутствует дополнительный слой, то происходит изменение частоты и ширины резонансного пика, что позволяет определить модуль сдвига прилегающего слоя. В случае контакта пьезокварца с

полубесконечной жидкостью, изменение комплексной резонансной частоты δf^* определяется как:

$$\delta f^* = \delta f + i\delta \Gamma = \frac{i \cdot f^0}{\pi \cdot Z_{\text{кварц}}} \sqrt{\rho_{\text{ж}} \cdot G_{\text{ж}}} = \frac{(i-1)}{\sqrt{2}} \cdot \frac{f^0}{\pi \cdot Z_{\text{кварц}}} \cdot \sqrt{\rho_{\text{ж}} \cdot \omega \cdot \eta_{\text{ж}}}$$

где δf – изменение резонансной частоты, $\delta \Gamma$ – изменение полуширины середины резонансного пика, f^0 – собственная резонансная частота кварцевого резонатора, $Z_{\text{кварц}}$ – собственный акустический импеданс кварцевого резонатора, $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкого слоя, $G_{\text{ж}}$ – комплексный модуль сдвига, ω - частота, $\eta_{\text{ж}}$ - вязкость жидкого слоя.

Таким образом, измерения позволяют непосредственно определить вязкость жидкости. Метод QCM имеет высокую чувствительность при измерениях вязкоупругих свойств слоев жидкостей или полимеров.

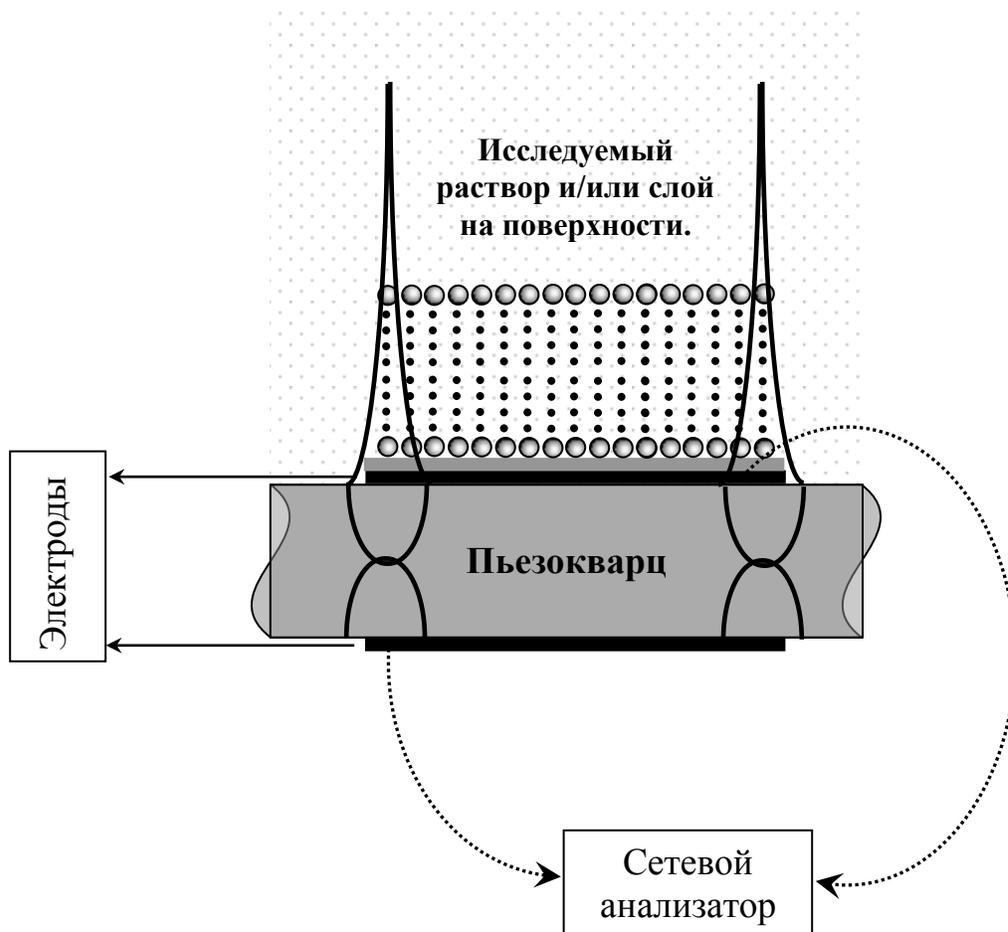


Рисунок 3. Схема кварцевого резонатора («Quartz crystal microbalance»).

Однако измерения носят интегральный характер, т.е. измеренная вязкость слоя жидкости соответствует ее среднему значению. Это обстоятельство не позволяет количественно исследовать граничные условия на поверхности, в частности, эффект скольжения жидкости вблизи гидрофобной поверхности.

TIR-FRAP

Принцип TIR-FRAP [67] заключается в измерении коэффициента восстановления интенсивности флуоресценции, что позволяет рассчитать скорости диффузионного или гидродинамического движения молекул или микрочастиц.

Преимущества силовых методов исследования гидродинамики тонких пленок.

Силовые методы - АСМ и АИС Израэлашвили – обладают тем преимуществом, что позволяют исследовать гидродинамические эффекты в условиях ограниченной геометрии, т.е. в слоях, толщиной от нескольких до сотен нанометров, что недоступно для других методов.

В разделе 3.2. отдельно будет проведено сравнение методов АИС и АСМ с точки зрения измерения сил гидродинамического сопротивления.

1.3.4. Методы исследования механических свойств мембранных структур.

Механические свойства мембранных структур: клеток, везикул и микрокапсул, - включают несколько аспектов.

1. Эффективная упругая постоянная невозмущенного мембранного объекта как целого. Эта величина определяется как свойствами мембраны, так и свойствами раствора внутри полости.
2. Эффективная упругая постоянная мембраны.
3. Зависимость эффективной упругой постоянной целого объекта от приложенной силы.
4. Зависимость упругой постоянной мембраны от приложенной силы.

5. Диссипативные процессы при деформации.
6. Давление, при котором происходит разрыв мембраны.

Макроскопические механические методы.

Суть методов сводится к измерению максимального давления в оболочке, при котором происходит ее разрыв. Методы применяются только при исследовании клеток. Наиболее распространенными являются аспирационный [74] и осмотический [75] методы. В первом случае в полость клетки вводится микропипетка, через которую внутрь подается воздух. Во втором случае клетку помещают в раствор с более низкой ионной силой, и определяется осмотическое давление, при котором происходит разрыв.

Реологические методы

Реологические методы [76] позволяют определить деформацию мембранного объекта (дифракционные, интерферометрические, флуоресцентные методы и др.) в зависимости от силы сдвига, задаваемого потоком (вращение диска или смещение пластин относительно друг друга).

Одним из методов является флуоресцентная корреляционная спектроскопия [77]. В капилляре создается поток жидкости вызывающий деформацию объекта. Если, например, происходит растяжение объекта вдоль направления течения жидкости, т.е. увеличивается его линейный размер, то, соответственно, увеличивается время затухания флуоресценции, что позволяет рассчитать деформационное смещение.

Микроскопические методы.

Конфокальная микроскопия используется для определения эффективной упругой постоянной целого мембранного объекта [78]. В этом случае измеряется свободные осцилляции мембраны. Анализ шума позволяет определить эффективную упругую постоянную. Если известны реологические свойства жидкости внутри полости, метод позволяет определить механические свойства

самой мембраны. Варьированием осмотического давления внутри полого объекта можно исследовать соответствующую зависимость упругой постоянной.

Силовые методы.

Одним из силовых методов, которой специально предназначен для исследования легкодеформируемых объектов, является метод мембранного силового датчика [79]. С помощью этого метода проводится измерение деформации в зависимости от приложенной силы. Деформация измеряется интерферометрическим методом с помощью конфокального микроскопа. Особенность метода заключается в способе формирования и контроля силового воздействия. В качестве «микродинамометра» служит сферическая мембрана, сформированная на конце микропипетки. Варьированием давления можно менять упругую постоянную силового датчика, при этом сила пропорциональна деформационному смещению. Метод обладает крайне высокой разрешающей способностью: от 10^{-14} до 10^{-9} Н.

Метод оптического растяжения (Optical stretcher).

Метод оптического растяжения [80, 81] основан на использовании двух несфокусированных лазерных лучей с одинаковой интенсивностью, направленных друг на друга и способных удерживать объект в зоне пучка (рисунок 4). Так как интенсивность лазеров одинаковая, то удерживаемый объект лишен возможности поступательного движения под действие давления света. С другой стороны, момент инерции фотонов, проходящих через мембрану, различен на входе и выходе вследствие того, что свойства среды внутри и снаружи оболочки отличаются.

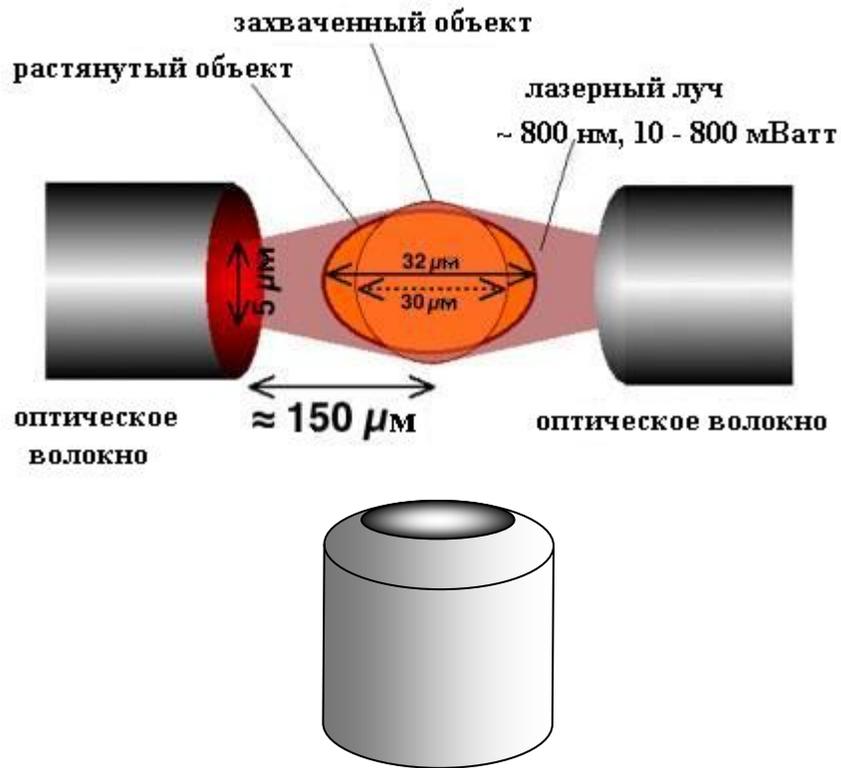


Рисунок 4. Схема установки оптического растяжения («Optical Stretcher»).

Это означает, что на мембрану действует момент равный разности между моментом фотонов, падающих на мембрану от источника излучения, и фотонов, которые уже прошли сквозь полый объект. Обе стороны мембраны испытывают одинаковый момент, что приводит к симметричному растяжению мембранного объекта. Отсутствие фокусировки позволяет использовать излучения большой интенсивности, при этом исключается нежелательный вклад, связанный с поглощением излучения и даже повреждением оболочки, что свойственно методу оптического пинцета также использующему принцип давления света. Так как растягивающая сила пропорциональна интенсивности, то метод позволяет достигать сил $\sim 10^{-10}$ Н, но метод имеет ограничения в случае, когда внутренняя структура мембранного объекта гетерогенна. В этом случае возникает неоднородность распределения момента силы и, соответственно, деформации.

Магнитная ротационная цитометрия (Magnetic twisting cytometry).

Особым методом исследования механических свойств мембран, а не мембранных структур как целого объекта, является «magnetic twisting cytometry» [82, 83, 84]. Суть метода заключается в том, что в мембрану встраивают ферромагнитную сферу размером от нескольких до 100 нанометров, подается импульс магнитного поля, сфера намагничивается. После импульса следует серия осцилляций магнитного поля, под действием которых сфера также начинает колебаться. Фаза и амплитуда колебаний сферы зависит от механических свойств мембраны, в которую эта сфера встроена. Спектр колебаний магнитного поля частицы позволяет количественно определить вязкоупругие свойства мембраны.

Преимущества силового режима АСМ при исследовании деформации легкодеформируемых объектов.

Все количественные не-АСМ методы обладают высокой чувствительностью и возможностью контролировать силовое воздействие в пределах от 10^{-15} до 10^{-9} Н, поэтому АСМ является своего рода «макроскопическим» методом с диапазоном силового воздействия от 10^{-11} до 10^{-6} Н. Исследования с помощью АСМ позволяют изучать явления происходящие при сильной деформации объекта (величина

деформации сопоставима с линейными размерами объекта). Тонкие аспекты механических свойств предпочтительнее изучать с помощью «Optical stretcher» или «Magnetic twisting cytometry».

1.4. Вывод по главе 1.

Анализ литературы позволяет заключить, что, несмотря на существование большого количества экспериментальных методов исследования смачивания, поверхностных сил, гидродинамики тонких пленок и механических свойств полых оболочек, существует необходимость создания и развития универсальных количественных методов исследования. Среди всех методов только силовой режим АСМ позволяет проводить все вышеуказанные исследования, что и определило его выбор в качестве основного метода при проведении диссертационной работы.

2. Экспериментальные методы.

Основная часть настоящей работы выполнена с использованием Сканирующей Зондовой Микроскопии (СЗМ), а именно, одной из её модификаций – Атомно-Силовой Микроскопии (АСМ) [1]. Для определения топографии поверхностей и проведения некоторых силовых измерений использовался MultiMode Nanoscope IIIa (Digital Instruments, США) и Molecular Force Probe (Asylum Research, США), подробное описание которых можно найти в [85,86], а принцип работы изложен в разделе 1.2.2. Основным инструментом исследования служил специально сконструированный аппарат для измерения взаимодействия между микрочастицами. Вспомогательными методами служили: сканирующая электронная микроскопия, измерения краевых углов на макроскопических поверхностях, микроэлектрофорез. Контроль размера и качества поверхности микрочастиц, определение радиуса кривизны АСМ-зонда проводились с помощью сканирующей электронной микроскопии. Определение краевых углов на плоских макроскопических подложках проводилось с помощью гониометра методом сидячей капли. Для определения дзета-потенциала латексных микрочастиц проводились электрофоретические измерения.

2.1. Аппарат для измерения взаимодействий между микрочастицами.

Аппарат для измерения взаимодействий между микрочастицами (далее АИВМ) предназначен для измерения взаимодействий между микрочастицами и плоскими поверхностями [47, 87, 88, 89]. Базовый принцип работы АИВМ аналогичен принципу, лежащему в основе АСМ: изменение расстояния между поверхностями производится путём перемещения пьезотранслятора, а сила определяется исходя из отклонения кантилевера, измеряемого методом оптического рычага. Необходимость создания АИВМ продиктована проблемами, возникающими при изучении взаимодействий между гидрофобными поверхностями, пузырями, каплями, легкодеформируемыми объектами и др. с помощью коммерческого АСМ. АИВМ создан (в соавторстве с Х.Ю.Буттом,

О.И.Виноградовой, и Р.Райтери) на основе установки, созданной ранее М.Пройсом и Х.Ю.Буттом и описанной в работе [90]. При этом автором диссертации была сконструирована новая система оптического рычага, позволившая повысить чувствительность измерений в 8 раз, разработаны новые типы кювет и держателей для микрокантилеверов.

При измерении в АИВМ подложка с плоским образцом передвигается с помощью системы пьезотрансляторов в направлении коллоидной сферической частицы с радиусом 1-10 мкм, прикрепленной к кантилеверу, при этом регистрируется изменение отклонения кантилевера. График зависимости отклонения кантилевера от позиции пьезотранслятора – есть силовая кривая.

2.1.1. Схема установки.

Схема АИВМ представлена на рисунке 5.а-г АИВМ состоит из механической части, кюветы, оптического микроскопа, системы обмена данными, компьютера со специальной программой управления прибором, системы оптического рычага и системы пьезотрансляторов. Принципиальными конструктивными устройствами являются системы оптического рычага и пьезотрансляторов. Оптический рычаг позволяет регистрировать изменение углового отклонения кантилевера. Пьезотранслятор обеспечивает сближение и разведение поверхностей в заданном режиме. АИВМ управляется с помощью специально разработанного программного обеспечения.

Система оптического рычага.

Элементы оптического рычага (ОР): лазерный диод (1) (длина волны 670нм, мощность 3.0 мВатт) (Schaefer&Kirchhof, Германия), коллиматор (Schaefer&Kirchhof, Германия) (2), микрофокусная линза (3) (Schaefer&Kirchhof, Германия), микрокантилевер (4) с прикрепленной сферой (5), зеркало (6), фотометрический датчик позиции лазерного пятна (ДПП) (7) (SiTek, Швеция).

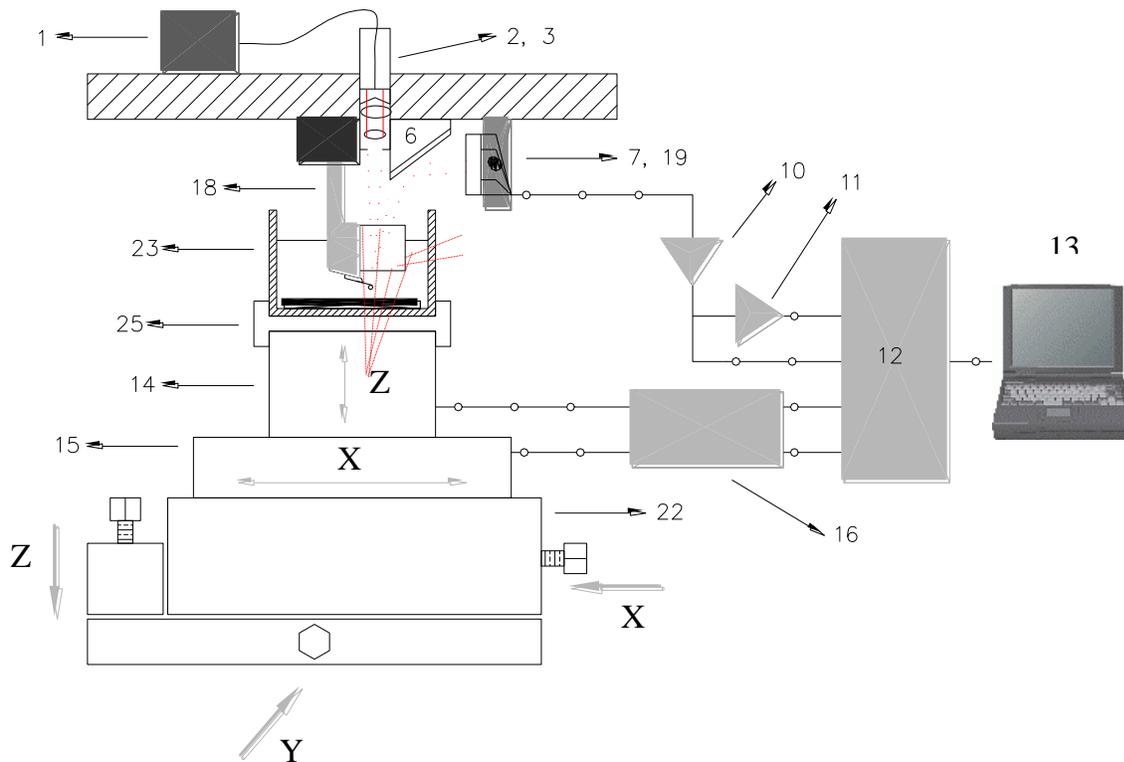


Рисунок 5.а. Схема аппарата для измерения взаимодействия между микрочастицами (АИВМ). Пояснения в тексте.

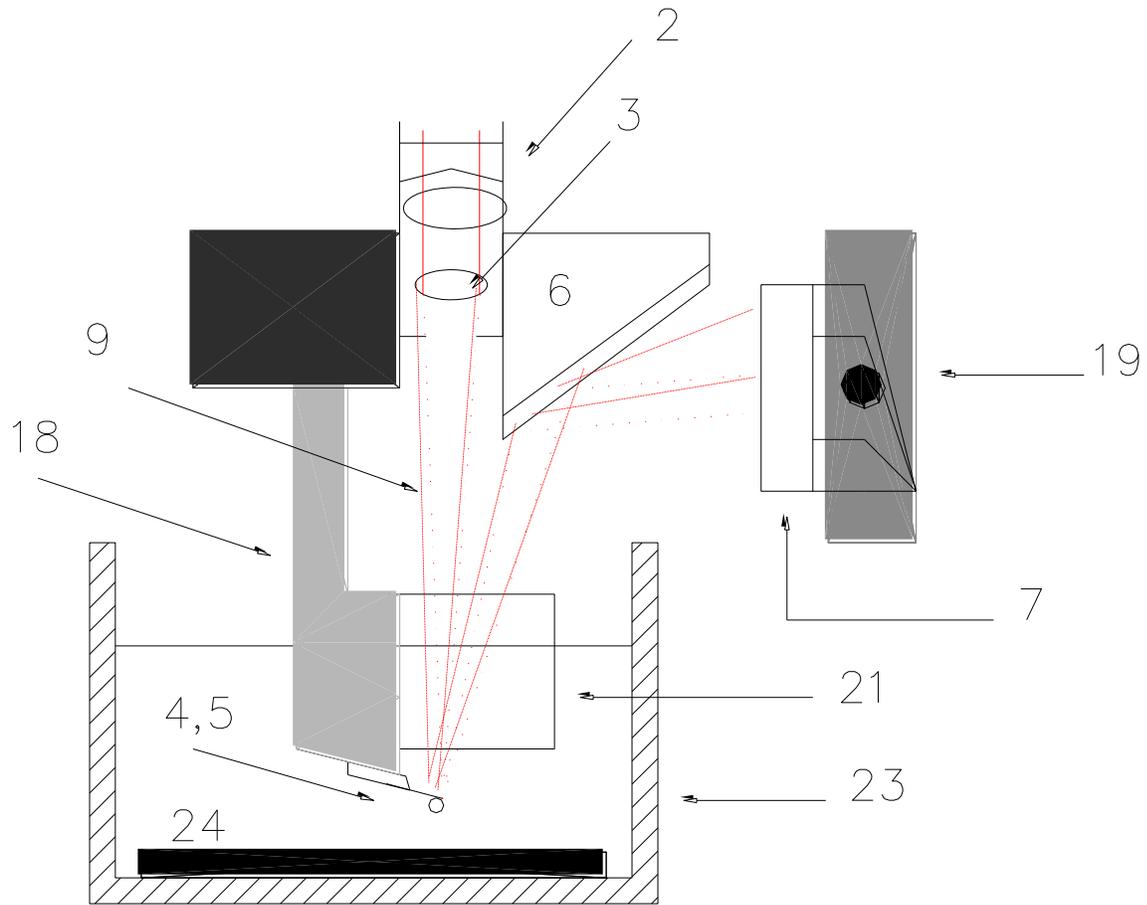


Рисунок 5.6. Схема аппарата для измерения взаимодействия между микрочастицами (АИВМ). Центральная часть.

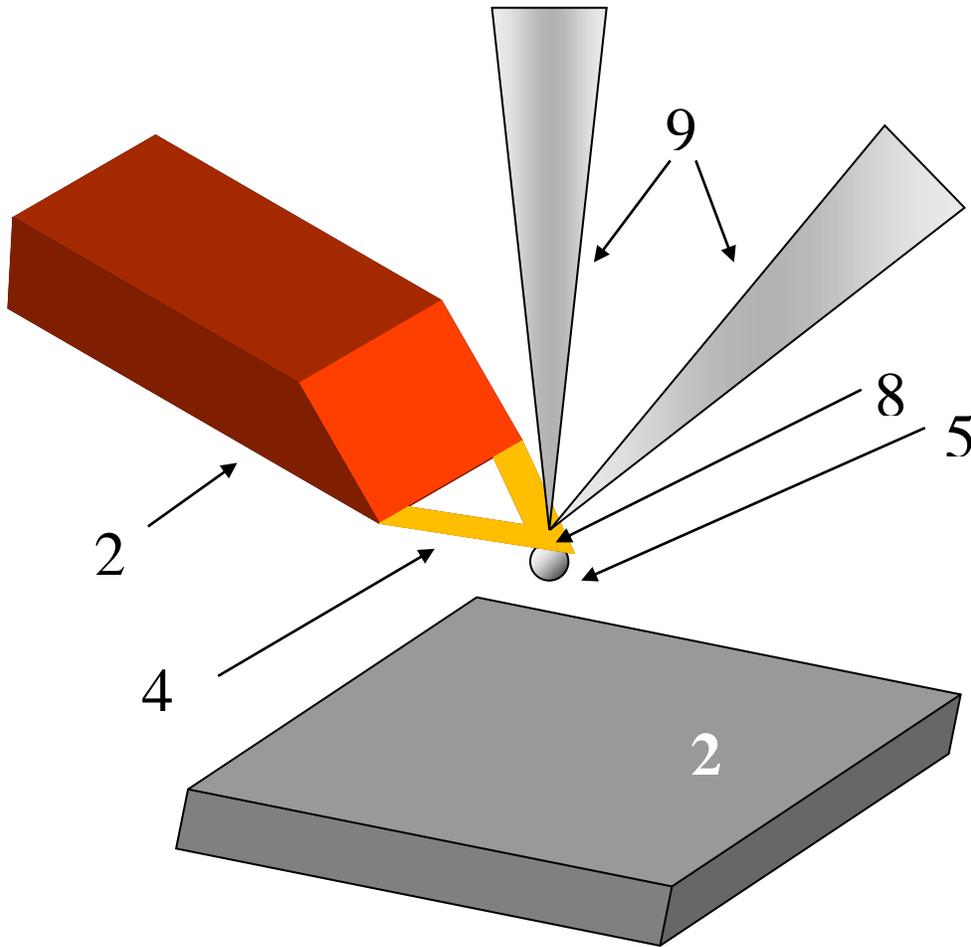


Рисунок 5.в. Схема аппарата для измерения взаимодействия между микрочастицами (АИВМ). Микрокантилевер со сферой.

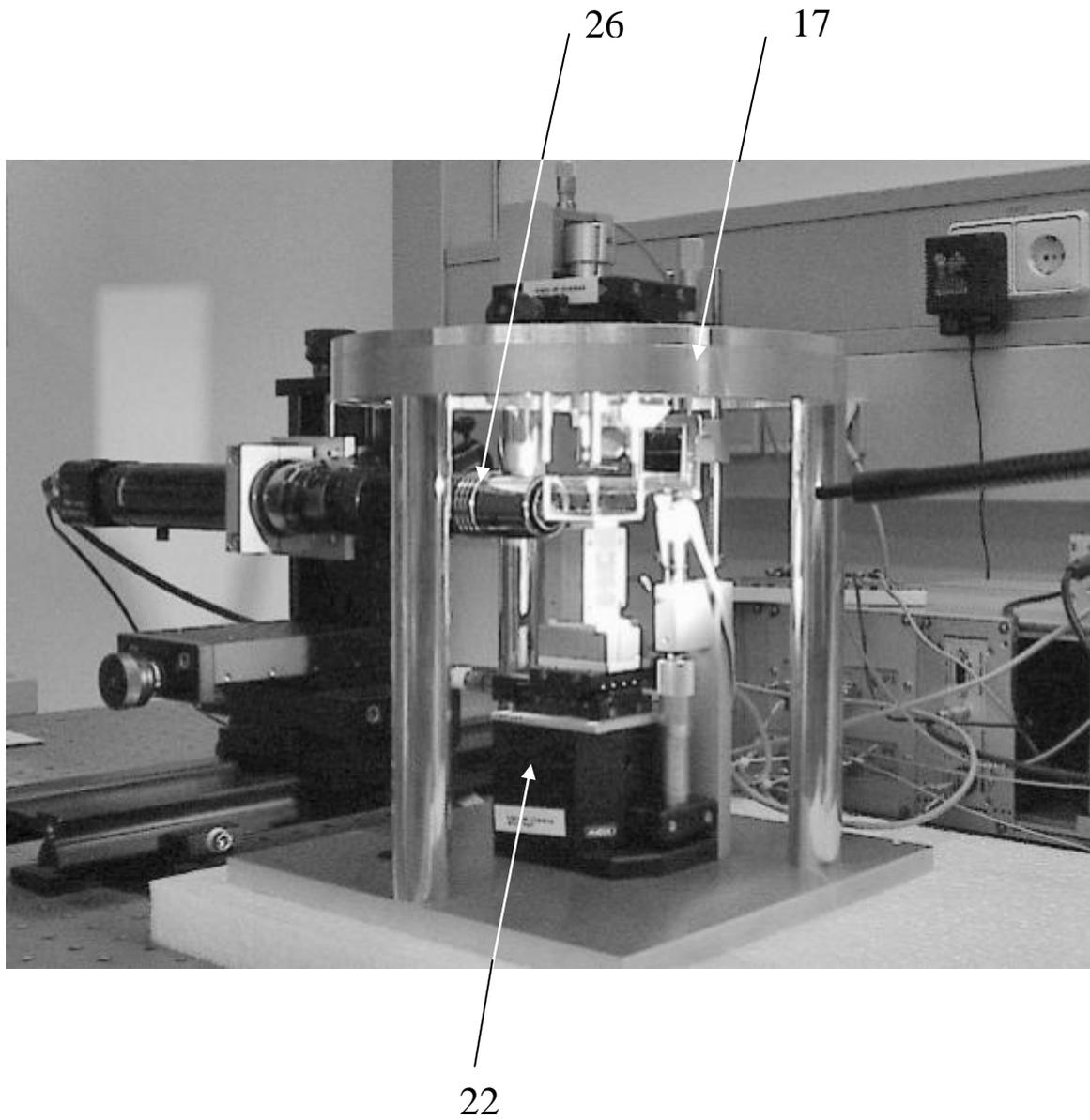


Рисунок 5.г. Аппарат для измерения взаимодействия между микрочастицами (АИВМ).

В основе принципа оптического рычага лежит увеличение смещения пятна отраженного лазерного луча по сравнению со смещением отражающей поверхности кантилевера. Лазер оснащён микрофокусом и коллиматором. Коллиматор обеспечивает гауссово распределение интенсивности лазерного пучка, а микрофокусная линза позволяет фокусировать лазер в точке. Диаметр пучка в точке фокуса (фокусное расстояние 40 мм) составляет 7 микрометров. Таким образом, возможна полная фокусировка лазерного луча в плоскости кантилевера (ширина которого, как правило, находится в пределах 10-60 микрометров), что обеспечивает увеличение интенсивности отраженного света от поверхности кантилевера. Полное попадание лазерного луча на поверхность кантилевера обеспечивает отсутствие интерференции при работе с поверхностями, имеющими высокий коэффициент отражения, такими, как золото или кремниевая пластина. Возникновение интерференции в коммерческой установке связано с неполным перекрытием лазерного луча поверхностью кантилевера, поскольку размер луча в точке фокуса составляет величину порядка 50 $\mu\text{м}$, что больше, чем ширина острия (8) кантилеверной пластины большинства коммерческих кантилеверов. Интерференция резко понижает разрешение при измерении сил, т.е. на фоне интерференционной картины невозможно определить ни точку и параметры скачка, ни параметры дальнего действующего взаимодействия.

Таким образом, луч лазера (9) падает на отражающую поверхность кантилевера (4), затем, проходя через зеркало (6), падает на ДПЛП (7). Зеркало изготовлялось напылением золота на стеклянную поверхность. Толщина нанесенной плёнки составляла 200 нм. Для увеличения адгезии золота на стеклянную пластину предварительно напылялся хром (толщина пленки 3 нм).

Двумерный фотометрический датчик позиции лазерного пятна позволяет определять положение лазерного луча,двигающегося по поверхности ДПЛП одновременно в двух направлениях, при этом измеряется как смещение по оси Z, так и по оси X. ДПЛП представляет собой кремниевую пластину размером 20x20 мм с сопротивлением 10 кОм, емкостью 360 пФ и с фоновым напряжением 15 В.

Двумерный ДПЛП имеет четыре терминала – два на передней и два на задней поверхности кремниевой пластины. Фототок генерируется под действием распространения света от падающего луча внутри кремниевой пластины ДПЛП (рисунок 6). Соотношения между током на входах X_1 , Z_1 и выходах X_2 , Z_2 и позицией лазерного луча определяются как:

$$\text{Позиция } Z = \frac{L_z}{2} \cdot \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (2.1)$$

$$\text{Позиция } X = \frac{L_x}{2} \cdot \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2} \quad (2.2),$$

где L_z и L_x – длина рабочей пластины ДПЛП по осям Z и X . Из этих выражений следует, что интенсивность падающего луча не влияет на точность определения его положения. Такая регистрация перемещения позволяет обеспечить высокую линейность ($\pm 0.3\%$) в определении позиции.

ДПЛП обладает двумя существенными преимуществами по сравнению с четырехсекционным фотодиодом. Первое - это большие пределы динамических измерений при сохранении высокой чувствительности. Обрезаемая частота для используемой модели ДПЛП составляла 9.7 МГц, что обусловило высокую чувствительность при очень быстром перемещении лазерного луча по поверхности ДПЛП. Это крайне важное преимущество, позволившее нам провести динамические измерения с высоким разрешением на скоростях вплоть до 1 мм/сек. Второе преимущество заключается в том, что чувствительность и точность определения положения лазерного луча не зависят от формы и размера лазерного луча, падающего на поверхность ДПЛП.

Шум при измерениях поверхностных сил составлял 0.3 нм. При увеличении скорости отклонения кантилевера шум увеличивался вследствие увеличения вибраций, но не превышал 0.7 нм. Для увеличения чувствительности сигнал от ДПЛП разделялся на два потока. Сначала проводилось предусиление фототока от выходов ДПЛП (коэффициент усиления 10^{-4} А/В).

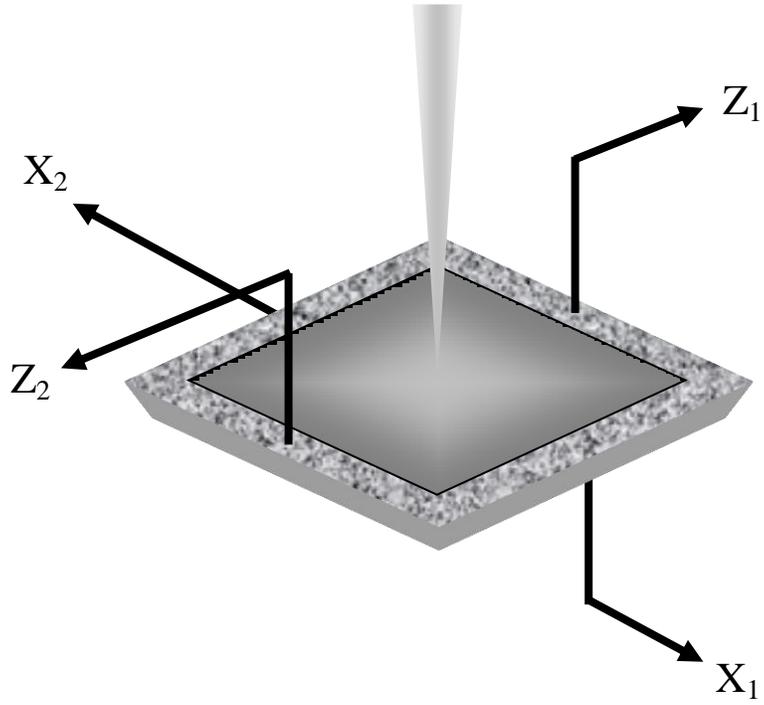


Рисунок 6. Схема датчика позиции лазерного луча.

Затем сигнал (напряжение) проходил через интегральную схему (10), которая осуществляла преобразования (2.1) и (2.2). После чего сигнал (напряжение) разделялся на два потока, один из которых оставался без изменения, а второй усиливался в 10 раз (11). Оба сигнала передавались через АЦП (12) на персональный компьютер (13). Данная система позволяла повысить чувствительность измерений без потери области охвата перемещений. Таким образом, мы получали одновременно две кривые, одна из которых содержала полностью всю кривую (в т.ч. адгезионные пики и контактную кривую), но имела разрешение около 1 нм, вторая отражала физически ту же кривую в области ± 800 нм с шумом порядка 0.3 нм и охватывала тем самым с большой точностью те ее участки, которые относились к малым силам (например, поверхностным или гидродинамическим).

Система пьезотрансляторов.

Система пьезотрансляторов (ПТ) состоит из двух ПТ (Physics Instruments, Германия). Один ПТ (14) двигает образец в вертикальном направлении (в направлении коллоидной сферы). Второй ПТ (15) двигает образец горизонтально. Z ПТ жестко зафиксирован на X ПТ. Оба ПТ имеют амплитуду 15 мкм: такое значение этого параметра необходимо для измерения взаимодействия с каплями и пузырями, для исследования легко деформирующихся объектов, адгезионных измерений – там, где отклонения кантилевера могут достигать 10 микрон. Среднеквадратичный шум ПТ-ов составляет менее 0.1 нм, линейность движения ПТ – составляет +/- 0.02%. Высокая линейность движения ПТ, обусловленная наличием встроенного индуктивного датчика перемещения и обратной связи, которая заключается в том, что электронный контроллер (16) для каждого ПТ обрабатывает сигнал индуктивного датчика и регулирует напряжение, подаваемое на ПТ, с таким расчётом, чтобы позиция ПТ соответствовала задаваемому сигналу. Данная схема делает пьезосистему АИВМ идеально пригодной для измерения сил.

Механическая часть АИВМ. Кювета. Видеомикроскоп.

Механическая часть АИВМ состоит из массивного основания, на которое плотно, с помощью трёх винтов, монтируется крышка (17). Такая конструкция обеспечивает стабильность и вибрационную устойчивость аппарата.

На крышке расположены части оптического рычага и держатель кантилевера (18). Оптические компоненты лазера вмонтированы в трёхходовой микростолик. Перемещением микростолика в Z направлении осуществляется фокусирование луча на кантилевере. Перемещением по осям X и Y осуществляется позиционирование фокуса на острие кантилевера. Отражающее зеркало расположено на кронштейне с магнитным держателем. Зеркало можно перемещать по вертикали, а также с помощью двух винтов менять углы θ и φ положения зеркала. Эти возможности облегчают юстировку положения луча на ДПЛП по координатам Z и X . ДПЛП расположено ближе к краю крышки. Оно также смонтировано на микростолике (19) и способно перемещаться по двум направлениям в плоскости, перпендикулярной плоскости падения луча.

Держатель для кантилевера (18) специально сконструирован из инертного материала (Полиэфирэфиркетон, ПЭЭК, Gummi-Roller, Германия) для лёгкости очистки и предотвращения загрязнений. Держатель с кантилевером жёстко фиксируется относительно крышки на фокусном расстоянии от линзы лазера. Микрокантилеверный чип (20) помещался в держатель, сконструированный автором диссертации. Разработанные в диссертационной работе держатели позволяли варьировать угол наклона микрокантилеверного чипа по отношению к подложке (рисунок 7). Автором был изготовлен набор держателей с разными углами зажима ($\alpha = 4.5^\circ, 7^\circ, 13^\circ, 17^\circ, 23^\circ$). Для каждого эксперимента из набора выбирался держатель с требуемым углом. Поверх микрочипа на специальном выступе держателя помещалось оптическое окно (21) в форме вытянутого параллелограмма толщиной 12 мм. Через это окно лазерный луч, пройдя воздушный зазор,

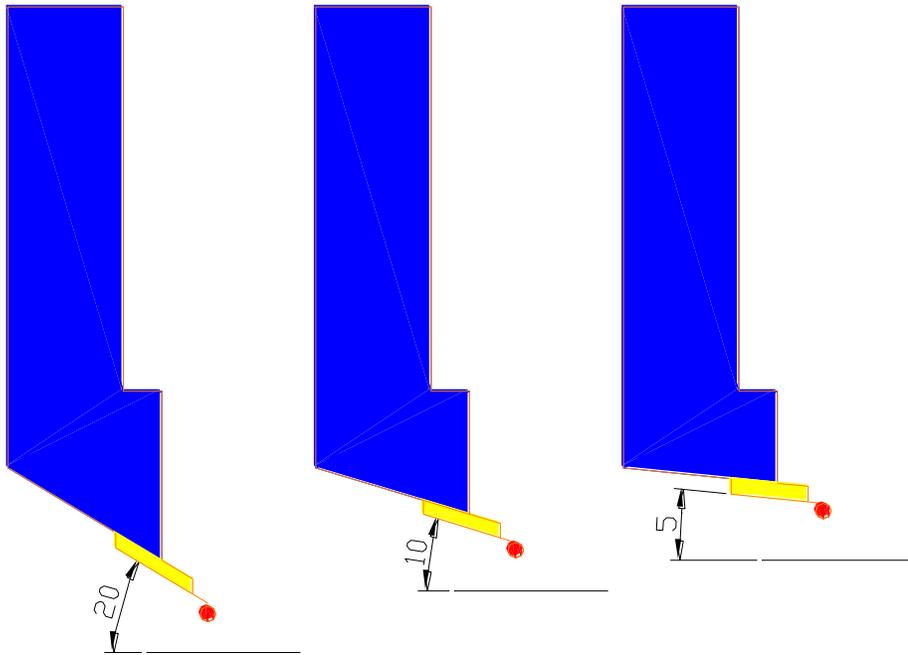


Рисунок 7. Схема держателей для кантилеверов с разными углами наклона.

попадал в жидкость и выходил из неё, не соприкасаясь с подвижной границей жидкость/газ.

На основании АИВМ смонтирован трехходовой шаговый двигатель (22), на двигателе установлена система пьезотрансляторов, на которой помещается кювета (23). Таким образом, кювета, с расположенной в ней подложкой (24), и кантилевер, находящийся в держателе, разделены в пространстве, что и обеспечивает возможность Z-ПТ-ру менять расстояния между ними.

С помощью трёхходового шагового двигателя осуществлялось грубое позиционирование образца относительно коллоидной сферы. Единичный шаг составлял 50 нм, полное перемещение 2.5 см. Двигатель управляется с помощью ПО через специальный коммерческий контроллер для PCI порта (OWIS, Германия).

Кювета (23) для АИВМ была изготовлена из кварцевого стекла. Объём кюветы составлял 6 мл. На дне кюветы жестко фиксировалась тефлоновая пластина (толщина 1.5 мм) с разметкой (для удобства центрирования образца или позиционирования пузыря/капли). Кювета монтируется на верхнюю поверхность Z-ПТ при помощи специального кронштейна (25). Дизайн кюветы выполнен с таким расчётом, чтобы была возможность легко очищать и мыть кювету. Большой объём жидкости позволял пренебречь влиянием испарения на результат эксперимента. Кювета имеет удобный для экспериментатора доступ, что позволяет легко проводить нагрев или охлаждение кюветы, установку термометра и электрода рН-метра непосредственно в исследуемую жидкость, оптическое наблюдение с разных сторон за позицией образца и ходом прохождения силовой кривой, определять положения лазерного луча на кантилевере, отслеживать состояние коллоидной частицы. Достоинство кюветы состояло в возможности легко поместить воздушный пузырь или каплю жидкости на тефлоновом дне кюветы (равно как и любой другой объёмный образец), а затем, при помощи видеомикроскопа и шагового двигателя, отцентрировать вершину пузыря и коллоидной сферы, обеспечивая тем самым коаксиальность взаимодействия (см. 88). Используя такую конструкцию кюветы, легко было работать с любыми типами жидкостей.

Для удобства позиционирования и наблюдения за процессом измерения, АИВМ оснащён длиннофокусным видеомикроскопом (26) (Optometron, Германия) с увеличением от 1.3 до 160 раз (фокусное расстояние 32-13 мм, видимое поле 8.3-0.02 мм). Видеомикроскоп смонтирован на столе отдельно от платформы АИВМ. Изображение от видеомикроскопа поступало на видеокамеру с ПЗС-матрицей, а затем выводилось на экран компьютера через телевизионную графическую карту. Видеомикроскоп также использовался для точного измерения угла наклона кантилевера по отношению к образцу. Угол наклона – необходимый параметр для анализа данных по измерению гидродинамических взаимодействий, так как он входит в уравнение для движения кантилевера под действием гидродинамического давления (см. раздел 3.2.). Определение угла проводилось графическим методом.

Аппарат находился на вибронно-изоляционном столе, в нише с вертикальным ламинарным потоком, в помещении с температурным контролем.

Программа управления прибором. Система обмена данными.

Сигналы от ДПЛП (U_z , U_x , $10*U_x$) и ПТ (Z, X) передавались через 16 битовый АЦП/ЦАП конвертор PCI-6052E (12) (National Instruments Corp., США). 16 битовое разрешение обеспечивало для 15 мкм движения пьезотранслятора ошибку вследствие оцифровки 0.23 нм. Входные и выходные сигналы обрабатывались с помощью специального программного обеспечения, разработанного Р.Райтери. Программа выполняла следующие операции: считывала цифровые сигналы, представляя их в виде динамического графика в режиме реального времени; проводила контроль движения ПТ, выполняла управление шаговым двигателем для грубого позиционирования исследуемых поверхностей.

Основным преимуществом программы была возможность задавать любой необходимый сигнал движения ПТ, при этом можно было не только задавать синусоидальный или треугольный сигналы, или сигналы с задержкой (см. рисунок 8), но так же создавать специальные сложные сигналы, которых требовали условия некоторых экспериментальных задач. Ещё одним преимуществом была возможность считывания большого количества сигналов синхронно.

Возможности установки.

Возможности установки позволяют проводить практически любые измерения коллоидных взаимодействий.

Установка идеально подходит для измерения краевых углов на микросферах при взаимодействии с каплями и пузырями. Реализована возможность исследования образцов с большими размерами. Ввиду большого диапазона перемещений ПТ стало возможным измерять большие силы, такие как сила отрыва и капиллярное взаимодействие. Высокий динамический диапазон позволяет проводить измерения динамических сил и шумов кантилеверов вплоть до 10 МГц. Возможность изменения угла закрепления кантилевера в держателе позволяет управлять вкладом вязкого потока на кантилевер в процессе динамических измерений сил. Вследствие широких возможностей юстировки положения образца, кантилевера и микросферы-зонда было легко проводить измерения постоянной пружины микрокантилеверов различными методами. Широкие возможности юстировки прибора позволяют использовать нестандартные микрокантилеверы и жидкости с высокими показателями преломления. Конструкция кюветы и держателя для микрокантилевера позволяет поддерживать высокую частоту проведения экспериментов и легкую очистку от загрязнений, а также проводить измерения в агрессивных средах и в органических растворителях: отсутствие уплотнений в кювете предотвращало вытекание жидкости, что является одним из серьезных недостатков коммерческих установок.

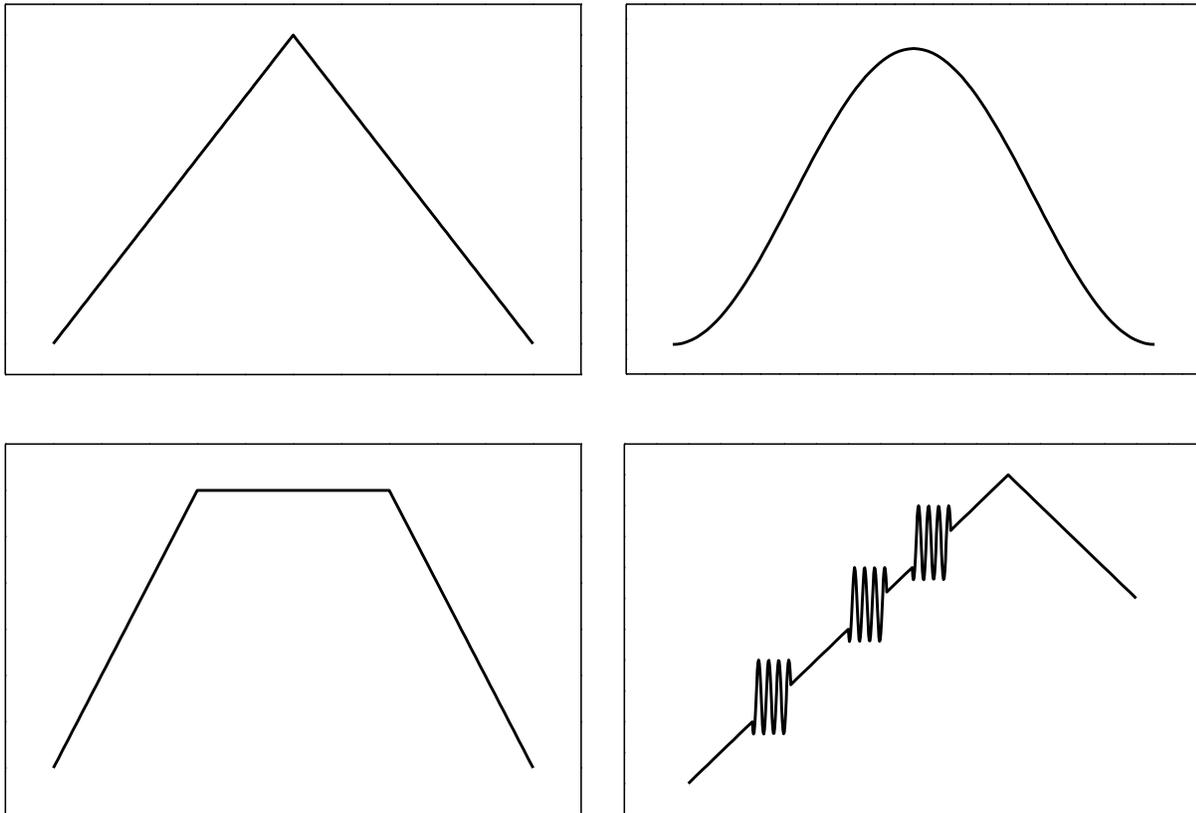


Рисунок 8. Графики функций для движения пьезотранслятора.

Сравнительная характеристика установок, основанных на принципе АСМ, приведена в таблице 2.

Необходимо отметить, что только АИВМ оснащен датчиком позиции и системой обратной связи, регулирующей движение ПТ. Установки CIA и Molecular Force Probe (MFP) оснащены только датчиками позиции ПТ, в то время как Nanoscope IIIa и LLIFE вообще не имеют подобных устройств.

2.1.2. Кантилевер.

Измерительным устройством любого АСМ служит микрокантилевер, который представляет собой тонкую консольную балку V-образной или прямоугольной формы размером от нескольких десятков до сотни микрон (рисунок 9). Основное свойство микрокантилевера – его способность отклоняться под действием приложенной силы. Для каждого из приложений необходимо в большей или меньшей степени оптимизировать параметры кантилевера. Основной характеристикой кантилевера является его упругая постоянная.

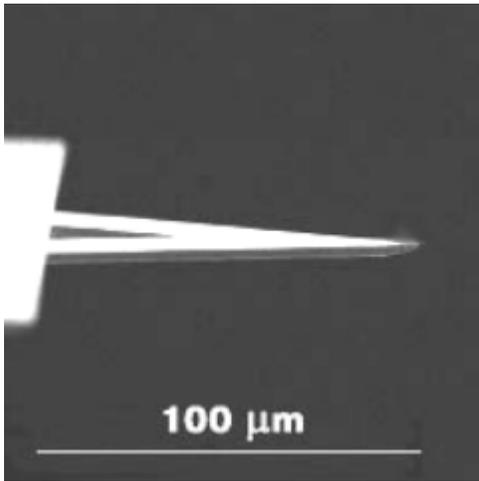
Разница в величине значений упругой постоянной промышленно изготовленных кантилеверов может достигать 100 %. Это обстоятельство и обуславливает необходимость калибровки каждого кантилевера для проведения силовых измерений.

2.1.3. Методы прикрепления микросфер к кантилеверу.

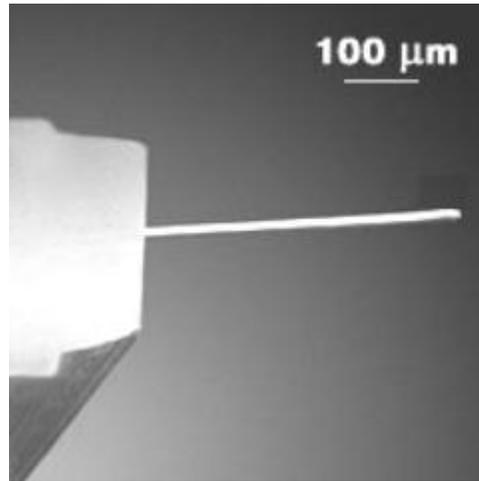
Прикрепление микросферы к микрокантилеверу – революционный шаг, сделавший АСМ-методику пригодной для количественного измерения сил взаимодействия между коллоидными объектами [2]. Схема установки для прикрепления микросфер изображена на рисунке 10: стеклянный диск (толщина ≈ 0.1 мм, $d=20$ мм) устанавливалась в паз специальной насадки, выполненной из тефлона. Затем насадка надевалась на объектив микроскопа ($\times 20$, $F=3.2$ мм) и фиксировалась так, чтобы внешняя сторона пластины оказалась в фокусе. Затем на поверхность стеклянного диска помещались микросферы, которые удерживались вследствие адгезионного взаимодействия.

Таблица 2.

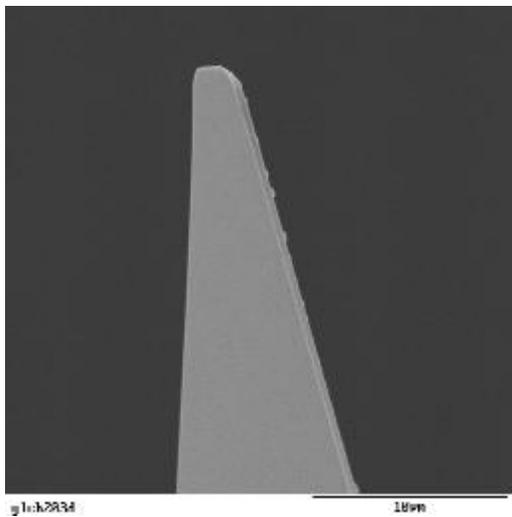
Nanoscope IIIa (Digital Instruments)	MFP (Asylum Research)	LLIFE [91]	CIA [90]	АИВМ [88, 89]
Амплитуда ПТ (μм) (возможность изучать большие силы, адгезию и краевые углы)				
4	12	4	15	15
Линейность ПТ (точность измерения расстояния при динамических измерениях)				
± 4	± 1	± 4	± 0.3	± 0.02
Диаметр лазерного луча в точке фокуса (μм) /наличие интерференции («+» «-»)				
50 «+»	20 «+/-»	30 «+»	50 «+»	7 «-»
Амплитуда ДПЛП (μм) (возможность изучать большие силы, проводить калибровки)				
4	4	4	15	15
Отсекаемая частота (МГц) (Чувствительность динамических измерений)				
1	1	1	3	9.8
Шум (нм) (Чувствительность силовых измерений)				
0.1	0.1	0.4	4.3	0.5
Параметры оцифровки (бит) (Точность силовых измерений)				
16	16	16	14	16
Программное обеспечение, оптимизированное для силовых измерений				
«-»	«+»	«+»	«+»	«+»
Угол держателя микрокантилевера (возможность варьировать угол при гидродинамических измерениях)				
13°	11°	13°	13°	от 4.5° до 23°
Видеонаблюдение (Возможности позиционирования и юстировки)				
Сверху	Снизу	Отсутствует	Сбоку	Сбоку/ под углом
Кювета/держатель для микрокантилевера (удобство работы в жидкостях, в т.ч. органических, легкость очистки от загрязнения «+» «-»)				
«-»	«-»	«+»	«+»	«+»



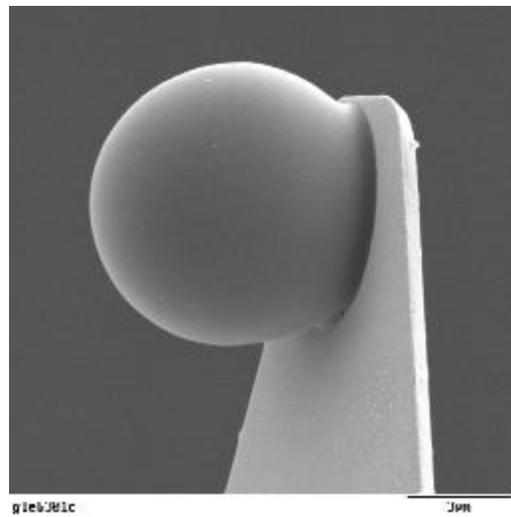
1



2



3



4

Рисунок 9. СЭМ фотографии кантилеверов и сфер.

1 – V-образный кантилевер;

2 – прямоугольный кантилевер;

3 – острие кантилеверной пластины;

4 – сфера, прикрепленная к острию кантилевера.

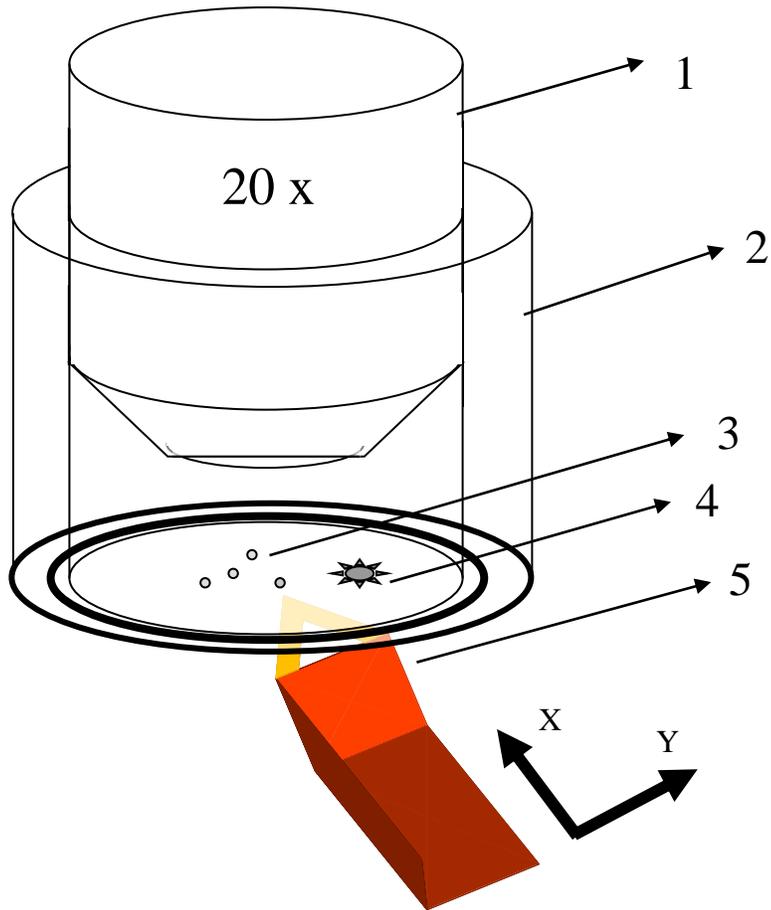


Рисунок 10. Схема приспособления для приклеивания микросфер на кантилеверы.

При подведении кантилевера к пластине изображение фокусировалось на острие кантилевера, которое затем помещалось под единичной микросферой с помощью двумерного (X-Y) столика микроскопа.

Использовались три метода прикрепления микросфер, два из которых были разработаны в диссертационной работе.

а. Метод с термоклеем [90].

Изготавливалась стеклянная пластина с напыленной в центре платиновой проволокой шириной 0.1 мм и толщиной 30 нм. Пластина крепилась в насадке и устанавливалась на объектив микроскопа. К насадке через специальные контакты подключался источник постоянного тока, так, чтобы напыленная проволока замыкала электрическую цепь. Изображение, видимое в микроскопе, представляло собой область, разделённую на две половины платиновой полосой. На одну из сторон с помощью кусочка фильтровальной бумаги наносился порошкообразный эпоксидный термоклей. На другую сторону пластины наносились микросферы. При подаче тока платиновая проволока нагревалась, нагревая при этом окружающую стеклянную поверхность, в результате чего эпоксидный клей плавился. Подводя кантилевер к краю капли расплавленного клея, можно было нанести малое количество клея на острие кантилевера. После отключения тока клей застывал, и кантилевер перемещался на сторону с микросферами. Там острие кантилевера помещалось под единичной микросферой, после чего чип кантилевера поднимался вверх, и его острие касалось микросферы. Затем кантилевер отводился от поверхности, и микросфера за счёт большей адгезии к клею оставалась на острие кантилевера. Затем снова подавалось напряжение, клей на кантилевере плавился, и сфера проникал вглубь клеевой микрокапли. Когда ток отключался, клей затвердевал, и сфера прочно приклеивалась к острию кантилевера.

б. Метод приплавливания.

В случае полистирольных сфер было использовано свойство полистирола приплавливаться к поверхности при нагреве. Процедура прикрепления, в общем, совпадает с описанной выше. Но, в данном случае, полистирольная сфера

прикреплялась на адгезионный контакт, а затем кантилевер выдерживался при температуре 120-140 градусов в течение 30-45 секунд в зависимости от размера микросферы. После описанной процедуры сфера припаивалась к кантилеверу. Для стеклянных сфер был использован тот же метод, но нагрев осуществлялся в муфельной печи при температуре 600-1200°C. Преимущества данного метода следующие: крайне малая вероятность загрязнения сферы (в связи с отсутствием клея), а также возможность проводить эксперименты в жидкостях, в которых термоклей растворим.

в. Метод с фотоотверждаемым клеем.

Для работы в органических растворителях с кремниевыми микросферами, температура плавления которых порядка 1900°C (при попытке припаять эти сферы при 1900°C, удалось припаять сферы, но кантилевер от нагрева сильно деформировался и становился непригодным для работы), был использован фотоклей, отверждаемый при облучении ультрафиолетом. В этом случае процедура сходна с описанными выше. Время экспозиции кантилевера – 10 минут под облучением 12 Ватт (длина волны 254 нм).

В экспериментах применяли два варианта конструкции коллоидного зонда. Одна – стандартная (рисунок 9), при которой к кантилеверу прикреплялась единичная микросфера. Вторая была специально разработана для проведения исследований гидродинамического взаимодействия. В этом случае создавалась двойная сфера - «снеговик» (рисунок 11): одна сфера, как правило большего радиуса, прикреплялась к кантилеверу, а вторая сфера прикреплялась на вершину большой, т.о. удавалось использовать сферы малого размера при сохранении относительно большого (> 10 мкм) расстояния от подложки до поверхности кантилевера.

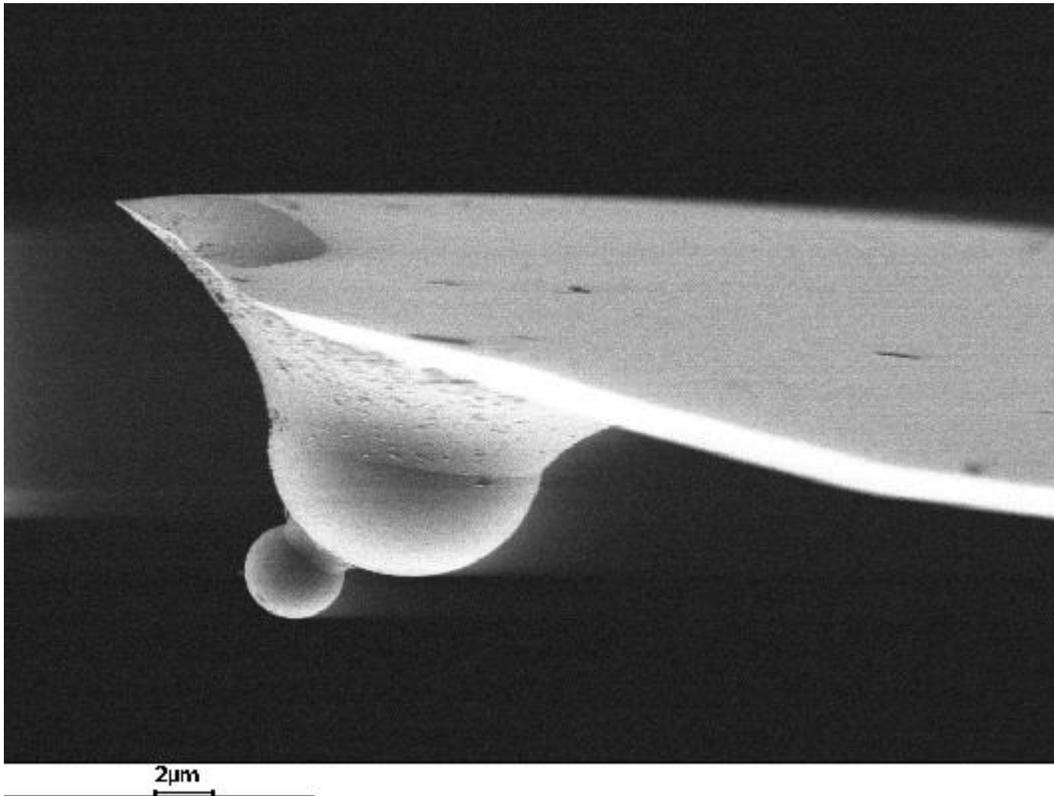


Рисунок 11. СЭМ фотография двоянной сферы прикрепленной к кантилеверу («снеговик»).

Необходимость в большом расстоянии между кантилевером и подложкой объясняется тем, что необходимо подавить влияние гидродинамического потока на поверхность кантилевера (подробно см. разд. 3.2.). Одно из решений этой проблемы – использование микросфер большого радиуса. Однако, чем больше радиус микросфер, тем хуже качество поверхности (шероховатость, гетерогенность и т.п.), что было установлено исследованием топографии поверхности сфер с помощью АСМ.

Кроме того, стояла задача сравнить результаты для сфер разного размера и использование «снеговика» позволило решить эти две проблемы.

2.2. Методы измерения равновесных сил.

Измерение равновесных сил и других взаимодействий между поверхностями основано на интерпретации силовой кривой, которая является основным результатом силовых АСМ измерений. В данном разделе описаны способы расчёта силовой кривой в простейших случаях и методы её интерпретации. «Простейший случай» означает:

- а) исследуемые поверхности достаточно жёсткие, т.е. деформацией поверхностей можно пренебречь;
- б) в системе отсутствуют неравновесные взаимодействия, такие, как гидродинамическое, капиллярное и др.

2.2.1. Методика проведения эксперимента.

Кантилевер с прикреплённой сферой фиксируется в держателе. Держатель устанавливается на специальных кронштейнах в установку. Затем устанавливается кювета со средой измерения (например, водным раствором электролита), в которой размещен исследуемый образец. С помощью шагового двигателя кантилевер погружается в жидкость и подводится на расстояние около 1-2 мм до поверхности. Юстируется положение и фокус лазерного луча на кантилевере, а также положение отраженного лазерного луча на ДПЛП. После юстировки с помощью

видеомикроскопа сфера подводилась к поверхности на расстояние порядка 15-5 микрометров. Пьезотранслятор приводился в движение, и единичными шагами подложка подводилась к сфере на заданное расстояние. После этого снималась силовая кривая. После нескольких измерений подложка перемещалась в случайном направлении, и измерения повторялись на новом месте подложки. Таким образом, характеризовалась воспроизводимость результатов не только для нескольких подложек, но и для разных точек одной и той же подложки.

2.2.2. Силовая кривая.

Силовая кривая - это зависимость силы действующей на коллоидную сферу от расстояния между поверхностями. Типичная силовая кривая представлена на рисунке 12. Силовая кривая состоит из нескольких участков, при этом каждый участок отражает определённое взаимодействие между поверхностями. Основными участками силовой кривой являются: «доконтактный» участок, участок преимущественного действия дальнедействующих поверхностных сил, участок действия преимущественно короткодействующих поверхностных сил, участок скачка, контактная линия, адгезионный пик.

Участки силовой кривой.

А: «доконтактный» участок. Движение подложки начинается, когда расстояние между поверхностями велико и между ними отсутствует взаимодействие. Доконтактный участок представляет собой прямую, на которую накладывается высокочастотный термический шум кантилевера, который составляет порядка 1-2 ангстрем, в зависимости от постоянной пружины кантилевера, и, как правило, не мешает измерениям сил.

Среднее значение отклонение кантилевера на доконтактной прямой равно нулю. Это означает, что равнодействующая сил действующих на кантилевер также равна нулю.

На практике часто случается, что «доконтактная» кривая имеет наклон. Это явление связано с дрейфом кантилевера, причинами которого могут быть:

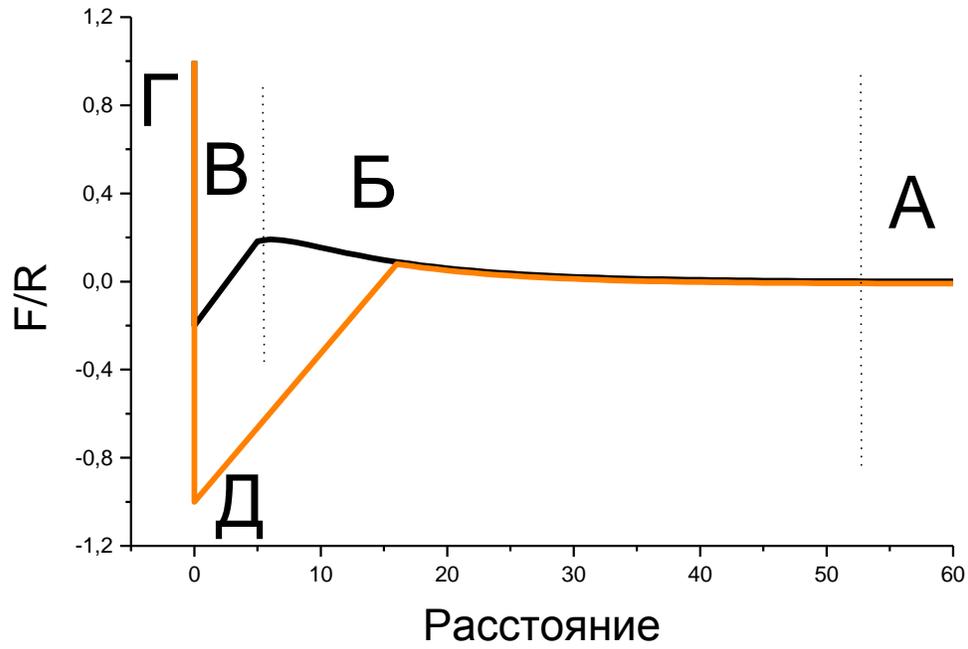


Рисунок 12. Типичная кривая зависимости силы, отнесенной к радиусу, от расстояния между поверхностями.

а) отсутствие теплового равновесия между окружающей средой и кантилевером;

б) электрохимические процессы на поверхности кантилевера, что связано, в основном, с наличием отражающего покрытия из золота на верхней стороне кантилевера;

в) процессы, связанные с адсорбцией молекул из раствора.

Б: участок действия поверхностных сил. Когда поверхности сближаются на расстояние, при котором начинают действовать поверхностные силы, наблюдается отклонение кантилевера.

В: В любой момент прохождения кривой, когда выполняется условие $\nabla_z F \geq k$, кантилевер теряет устойчивость, и поверхности схлопываются в контакт. Математически это означает, что расстояние между поверхностями равняется нулю. При этом дистанция скачка определяется согласно выражению:

$$D_{\text{скачок}} = D_{\nabla_z F = k} + \delta \quad (2.3),$$

где $D_{\nabla_z F = k}$ – расстояние между поверхностями в момент скачка, δ – деформационное смещение вследствие адгезионного контакта.

Г: контактная линия. После того, как поверхности соприкоснулись, и расстояние между ними обратилось в нуль, пьезотранслятор продолжает движение. При этом поверхности движутся совместно. Для деформируемых поверхностей контактная линия содержит информацию об их механических свойствах.

Контактная линия состоит из двух частей – «подъёма» и «спуска». «Спуск» соответствует начавшемуся разведению поверхностей друг относительно друга. В идеальном случае оба участка линии должны совпадать. Однако это не всегда выполняется. Строго говоря, линия контакта всегда вогнута из-за адгезионного контакта с увеличивающейся («подъем») или уменьшающейся («спуск») нагрузкой. Однако, отклонениями от прямолинейности часто можно пренебречь. Кроме того, иногда наблюдается гистерезис контактной линии. Причинами гистерезиса контактной линии могут быть: гистерезис деформации при адгезионном контакте

[92], трение сферы-зонда по поверхности подложки, а также гистерезис пьезотранслятора.

Е: Подложка продолжает опускаться, изгибая кантилевер до тех пор, пока не произойдет отрыв сферы от подложки. Сила отрыва связана с силой адгезии между поверхностями (подробно см. раздел 1.1.4.). В результате, на силовой кривой возникает скачок, который называют адгезионным пиком. Анализ положения пика позволяет оценить, а, при определённых условиях, и рассчитать адгезионные свойства поверхностей.

После адгезионного пика отклонение кантилевера вновь становится нулевым, и силовая кривая возвращается в «доконтактную» область.

От вольт к нанометрам.

Измеряемыми величинами в АСМ методах являются – выходное напряжение на ДПЛП (см. 2.1.1.) и напряжение подаваемое на пьезотранслятор. Дальнейшие действия в рамках «простейшего» случая изложены ниже.

1. Позиция пьезотранслятора $P_{ПТ}$ определяется как:

$$P_{ПТ} = K_{ПТ} \cdot V_{ПТ} \quad (2.4),$$

где: $V_{ПТ}$ - подаваемое напряжение, $K_{ПТ}$ - пьезокоэффициент.

2. Напряжение от ДПЛП обрабатывается следующим образом:

$$\tilde{\Delta}_z = K_{ПЧУ} \cdot V_{ПЧУ} \quad (2.5),$$

где $\tilde{\Delta}_z$ - измеряемое отклонение кантилевера, $K_{ПЧУ}$ – чувствительность линейного ДПЛП, $V_{ПЧУ}$ - выходное напряжение ДПЛП.

Чувствительности ДПЛП определяется по калибровке контактной линии. Как было изложено выше, на контактной линии поверхности движутся вместе. Это означает, что любое изменение в положении ПТ равно изменению в положении кантилевера. Так как на самом деле ДПЛП измеряет не отклонение кантилевера (Δ_z), а изменение угла отклонения, которое связано с Δ_z формулой:

$$\Delta_z = \frac{2L}{3} \Delta \left(\frac{dz}{dx} \right) \quad (2.6),$$

то соотношение для $K_{ПЧУ}$ выглядит следующим образом:

$$K_{ПЧУ} = \frac{2L}{3} \tilde{\Delta} \left(\frac{dz}{dx} \right) / V_{ПЧУ} = K_{ПТ} \cdot V_{ПТ} / V_{ПЧУ} \quad (2.7).$$

Это уравнение можно решить графически, т.е. чувствительность детектора – есть величина обратная наклону контактной линии кривой позиция ПТ–показания ДПЛП. Типичные значения чувствительности ДПЛП составляли: в водных средах - 400 нм/В, в воздушных - 600 нм/В.

3. Расстояние между поверхностями определяется как сумма отклонения кантилевера и позиции ПТ:

$$\Delta D = -\Delta P_{ПТ} + \Delta z \quad (2.8).$$

4. Сила определяется как произведение отклонения кантилевера на постоянную пружины:

$$F = k \cdot \Delta z \quad (2.9).$$

Постоянная пружины k определяется в процессе калибровки, методы которой подробно описаны в нижеследующем разделе.

5. Удельная энергия взаимодействия, согласно аппроксимации Дерягина, для взаимодействия между сферой и плоскостью определяется как:

$$W(D) = \frac{F(D)}{2\pi \cdot R} \quad (2.10).$$

После проведения вышеописанных процедур строится непосредственно силовая кривая, т.е. кривая зависимости силы отнесенной к радиусу (или просто силы) от расстояния между поверхностями.

2.2.3. Калибровка постоянной пружины.

Для определения значения силы необходимо знать постоянную пружины кантилевера. Каждый кантилевер имеет свою постоянную пружины.

В настоящей работе автором были использованы 3 метода: метод термического шума [93], вследствие его простоты; метод добавленной массы [94], как наиболее точный метод; и, наконец, основной – модифицированный метод Гибсона [95], который давал относительно малую абсолютную ошибку порядка 12-14% и был сравнительно прост в практическом применении.

Метод калибровки с использованием стандартной пружины.

Для измерения упругой постоянной кантилеверов использовался стандартный кантилевер, постоянная которого была определена с помощью метода Кливленда. Процедура определения постоянной пружины сводится в этом случае к измерению силовой кривой на кантилевере с неизвестной постоянной (рисунок 13). Принцип метода основан на третьем законе Ньютона («Действие равно противодействию»). Кривая контакта между двумя кантилеверами при их совместном прогибе есть линия, наклон которой есть:

$$A = \frac{k_x}{k_x + k_{ref}},$$

что позволяет рассчитать упругую постоянную измеряемого кантилевера:

$$k_x = k_{ref} \cdot \frac{A}{1 - A} \quad (2.11).$$

Калибровочный кантилевер подвергался постоянной проверке. Для этого измерялась резонансная частота, которая сохранялась постоянной на протяжении, по крайней мере, 2-х лет. Стандартный кантилевер хранился при постоянной температуре в атмосфере азота. Ошибка измерения складывалась из ошибки калибровки стандарта (4-6%) и ошибки измерения исследуемого кантилевера (6-8%), что в сумме соответствовало ошибке определения постоянной пружины – 12-14 %.

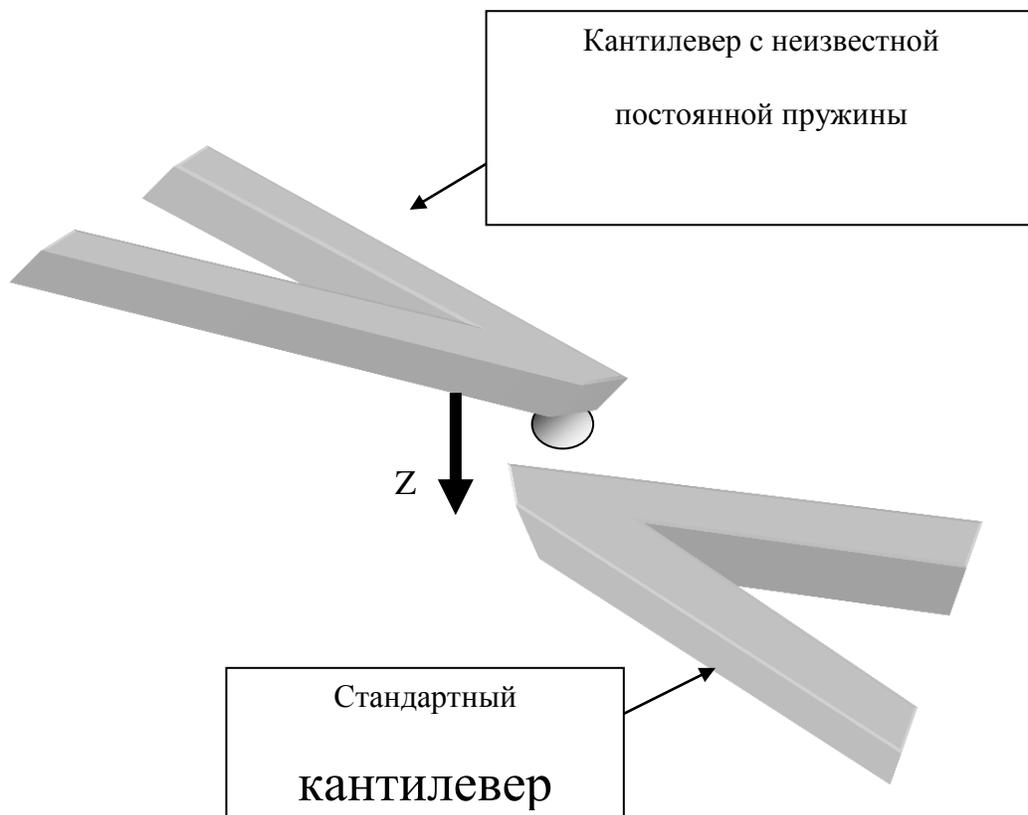


Рисунок 13. Схема измерения постоянной пружины кантилеверов с помощью стандартного.

Метод калибровки нелинейной постоянной кантилевера.

В условиях АИВМ отклонение кантилевера может достигать 10 микрометров. Это означает, что линейный закон Гука нарушается из-за того, что не соблюдается условие малости отклонений по сравнению с толщиной кантилевера. Если же большие отклонения остаются малыми по сравнению с длиной кантилевера, можно написать закон Гука в форме [96]:

$$F = k \cdot \Delta z + k_3 \cdot \Delta z^3 + O\left(\frac{\Delta z^5}{L}\right) \quad (2.12).$$

Определение коэффициента k_3 при кубичном члене можно проводить с помощью разработанного автором модифицированного метода Хуттера нижеследующим способом.

1. Выбирается стандартный кантилевер с постоянной пружины, близкой к постоянной калибруемого кантилевера.
2. Проводится калибровка и определяется постоянная пружины k .
3. Выбирается стандартный кантилевер с постоянной много больше, чем у калибруемого кантилевера.
4. Проводится калибровка так, чтобы калибруемый кантилевер подвергался сильным отклонениям; при этом стандартный кантилевер ввиду бóльшей жесткости подвергается лишь малым отклонениям. Такая калибровка не позволяет точно вычислить k , но при этом она позволяет определить k_3 путем аппроксимации калибровочной кривой полиномом 3-ей степени с коэффициентом при линейном члене, равном ранее определенному значению k .

Практически, такая процедура позволяет определить и коэффициент k_5 .

2.3. Методы подготовки поверхностей.

Подготовка полистирольных микросфер.

В экспериментах использовались полистирольные латексные частицы (Bangs Labs, США) со средним радиусом: 1.80, 3.05 и 4.38 μm . Сферы находятся в виде водной суспензии. Для того чтобы очистить поверхность сфер от ПАВ, добавляемых при их синтезе для стабилизации суспензии, сферы отмывались высоко чистой деионизированной водой (проводимость меньше 0.1×10^{-6} Сим/м), полученной с помощью коммерческой установки Milli-Q (Millipore, США). Для проведения отмывки 100 μl концентрированной суспензии разбавлялись 10 мл очищенной воды. Затем суспензия пропусклась через мембранный (материал мембраны Политетрафторэтилен) фильтр (Millipore, США) с размером пор 0.22 μm , при этом частицы оседали на фильтре. Далее через фильтр пропусклось 5-10 литров очищенной воды, после чего сферы помещались на очищенную кварцевую пластину и высушивались под вакуумом. Наконец, высушенные сферы прикреплялись к кантилеверу (глава 2.1.3.) и использовались для проведения измерений.

Подготовка микросферы из оксида кремния.

В экспериментах были использованы сферы из оксида кремния (плотность 1.96 г/см^3) со средним радиусом: 1.55, 1.85, 2.50 μm . Исходные сферы диспергированы в воде. Очистка сфер проводилась согласно вышеописанной методике. После прикрепления сфер к кантилеверам перед проведением измерений проводилась дополнительная очистка в атмосфере кислородной плазмы.

Подготовка полистирольных макроскопических поверхностей.

Для приготовления гладкой ($\text{RMS} = 0.179$ нм) полистирольной поверхности использовались полистирольные гранулы (Aldrich, Германия, 99.8%, молекулярная масса 90000-150000 Дальтон). На очищенную поверхность кремниевой пластины помещалась гранула полистирола и зажималась сверху тефлоновым поршнем. Далее образец нагревался до 120-140 градусов, и при этом происходила пластификация полистирола. На тефлоновый поршень подавалось небольшое

усилие 1-2 Н, с таким расчетом, чтобы вязкая масса равномерно формировала слой толщиной 0.1-0.2 мм. После этих процедур образец охлаждался. С помощью микропинцета полистирольная шайба скалывалась с поверхности кремниевой пластины. Так как поверхность пластины является молекулярно гладкой, то и поверхность полистирола, несущая на себе её отпечаток, также имела высокую степень гладкости. АСМ изображение поверхности представлено на рис. 14.

Подготовка стандартных макроскопических поверхностей.

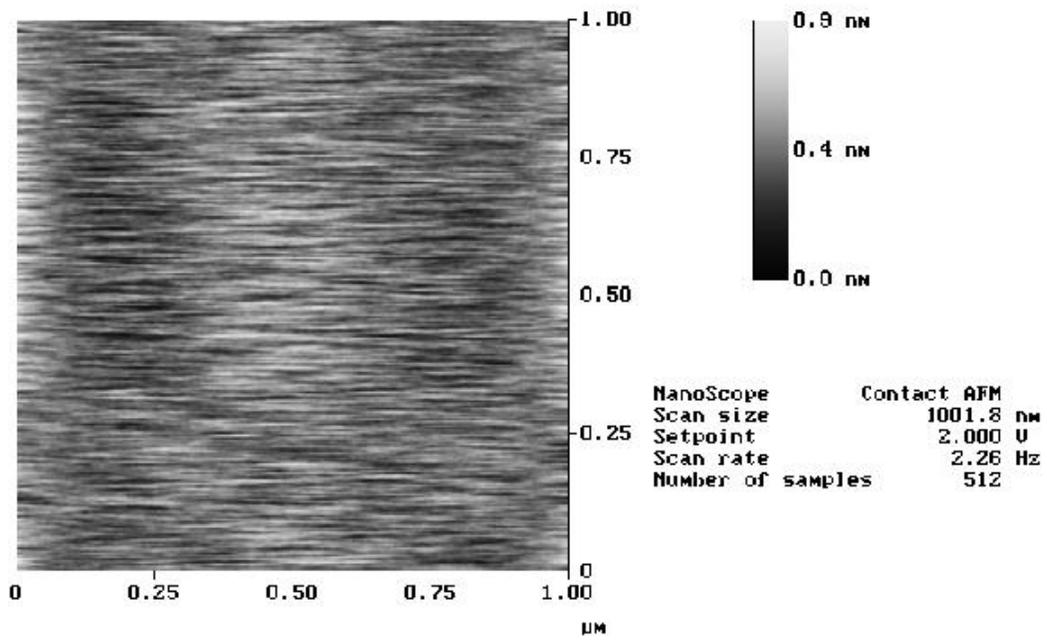
В настоящей работе были использованы кремневые пластины, имеющие на поверхности пленку оксида кремния, и слюда-мусковит.

Очистка кремневых пластин проводилась в атмосфере кислородной плазмы в течение 10 минут, после чего кремниевая пластина помещалась в кювету и использовалась для проведения измерений.

С пластины слюды-мусковита толщиной 1-3 мм скалывался слой приблизительно 0.1-0.2 мм с помощью скальпеля, после чего, без дальнейшей обработки, свежесколотая поверхность использовалась для проведения измерений.

Подготовка поверхностей покрытых золотом.

Для изготовления плоских образцов разработана методика, позволяющая получать молекулярно-гладкое (111) золото. Напыленная обычными методами золотая поверхность состоит из террас, которые после термообработки при 600 градусах имеют структуру 111, однако, шероховатость составляет порядка 6-10 нм, что нежелательно при силовых измерениях. Поэтому при исследовании САМ, модифицировалась, как правило, плоская молекулярно гладкая, поверхность, а не сферический зонд.



g.j190199.004

Height

Рисунок 14.

АСМ изображение макроскопической полистирольной пластины.

Суть метода аналогична методу изготовления гладкой полистирольной поверхности. В данном случае, золотая (Au, 99.997%, Balzers, Германия) пленка (40-100 нм) напылялась на поверхность свежесколотой молекулярно гладкой слюды-мусковита. Затем на внешнюю сторону золотой пластинки приклеивалась стеклянная пластина с помощью фото- или эпоксидного клея. После затвердевания клея стеклянная подложка отделялась от поверхности слюды, при этом золотая пленка скалывалась от поверхности слюды, оставаясь на стеклянной подложке. После этого поверхность модифицировалась вышеуказанными реагентами, содержащими тиольные или дисульфидные группы.

АСМ изображение золотой поверхности представлено на рисунке 15.

Приготовление водных растворов.

Для приготовления растворов использовалась очищенная деионизированная вода (проводимость меньше 0.1×10^{-6} Сим/м). Очистка проводилась с помощью коммерческой установки Milli-Q (Millipore, США), включающей ионный обмен, обработку активированным углем и ультрафильтрацию через мембранный фильтр с размером пор 0.22 мкм.

Использованные соли (KCL, NaCl и др.) и буферные растворы имели степень чистоты от 99.9% до 99.99% (Aldrich, Sigma, Германия).

Приготовление неводных растворов.

Органические жидкости: гексадекан (Aldrich, Германия, 99%), и тетрагидрофуран (Aldrich, Германия, 99.5%) использовались без дополнительной перегонки. Для осушения гексадекана (при проведении измерений краевых углов) в растворитель добавлялось небольшое количество P_2O_5 .

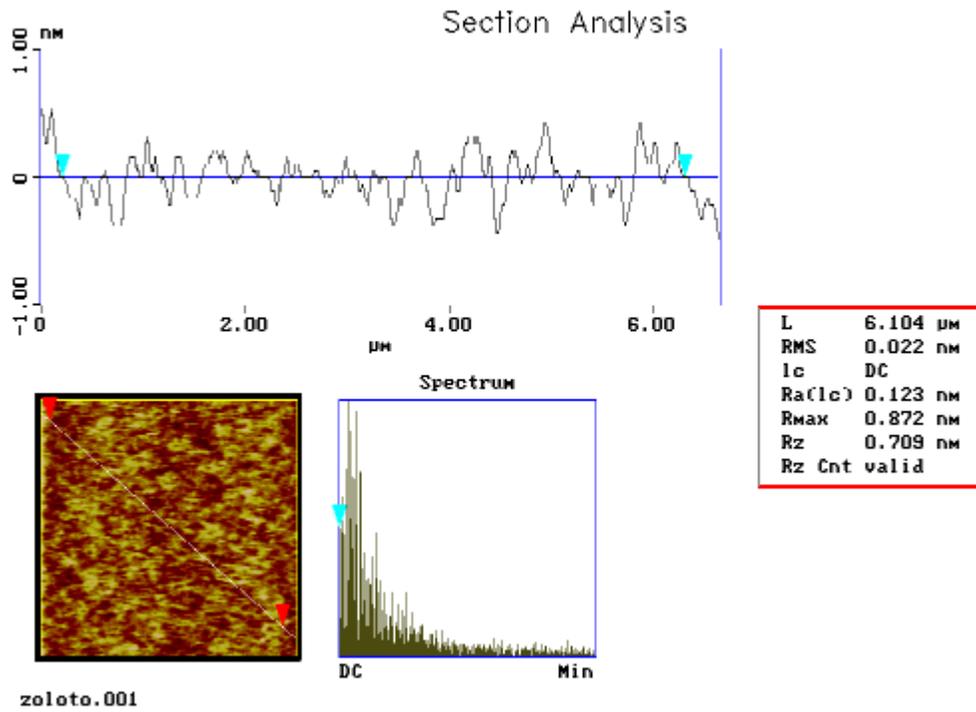


Рисунок 15. АСМ изображение золотой поверхности, изготовленной отпечатыванием с поверхности слюды.

2.4. Другие методы.

Для определения параметров исследуемых объектов (сфер и подложек) были использованы следующие методы.

Сканирующая Зондовая Микроскопия.

СЗМ использовалась для определения топографии подложек и исследования их шероховатости. Определялась также топография исследуемых монослоев. В последнем случае внимание фокусировалось на физической и химической гомогенности слоев. Использовались различные модификации контактного сканирования и сканирования в режиме прерывистого контакта. При исследовании топографии применялись зонды с радиусами кривизны острия от 40 до 10 нм.

Сканирующая электронная микроскопия.

СЭМ проводилась на микроскопе LEO 1500 Series (LEO Electron Microscopy, Великобритания - Швейцария), оснащенного катодом системы «GEMINI». С помощью СЭМ определялись точные радиусы латексных микрочастиц и частиц из золота, также отслеживалась сферичность используемых сфер-зондов.

Электрофоретические измерения дзета-потенциала частиц.

Дзетта-потенциал определялся с помощью установки Zetasizer 2000 (ATA Scientific, Австралия). Установка измеряет подвижность частиц в электрическом поле, методом доплеровского смещения, оснащена устройством контроля температуры и внутренним рН метром.

Измерение краевых углов на макроскопических поверхностях.

Краевые углы измерялись на установке OCA 20 (Data Physics, Германия), которая оснащена цифровой видеокамерой, что позволяет измерять краевые углы с помощью специального программного обеспечения. Измерялись статические наступающий и отступающий углы и динамические краевые углы. Определялся гистерезис краевого угла. Краевые углы вычислялись решением уравнения Юнга-Лапласа для экспериментально полученной формы капли. Дополнительно установка была оснащена термостатируемой ячейкой и шаговым двигателем для контроля объема и скорости подачи исследуемой жидкости. После проведения

силовых измерений подложки исследовались. Для контроля использовались подложки приготовленные идентичным методом, но не задействованные в силовых измерениях.

2.5. Выводы по главе 2.

1. На основе ранее созданной, сконструирована установка для измерения взаимодействий микрочастиц с плоскими поверхностями. Установка имеет несколько преимуществ по сравнению с коммерческим АСМ и установкой прототипом, основными из которых являются: широкие диапазоны перемещений подложки и динамических измерений, при сохранении высокой чувствительности.
2. Разработаны новые методики подготовки поверхностей для измерения коллоидных взаимодействий, в т.ч. разработан простой метод получения гладкой поверхности золота (шероховатость менее 0.7 нм), основанный на отпечатывании молекулярно гладкой поверхности слюды-мусковита.
3. Предложены новые конструкционные решения и методики, для проведения исследований поверхностных взаимодействий. В частности, разработан новый тип конструкции зонда «снеговик», при котором к кантилеверу прикрепляется не одна, а две сферы, расположенных одна над другой, что позволило использовать сферы малого радиуса, при сохранении расстояния между поверхностью кантилевера и подложкой более 10 мкм. Также разработан метод определения нелинейной постоянной пружины, который позволяет измерять силы при отклонениях кантилевера более 5 мкм, и предложен способ прикрепления микросфер к микрокантилеверам путем приплавливания, что позволяет минимизировать загрязнения поверхностей.

3. Новые приложения атомно-силовой микроскопии: исследования линейного натяжения и гидродинамики тонких пленок.

3.1. Взаимодействие латексов с пузырями и каплями. Краевые углы одиночных латексных микросфер.

Измерения поверхностных сил между микрочастицами и пузырями или каплями было проведено в работах [97, 98, 99, 22, 90, 100, 101, 102]. Эти исследования имели как фундаментальное значение, так и практическое – оценка флотуируемости микрочастиц. Было показано, что взаимодействие гидрофильных микросфер с пузырями согласуется с предсказаниями ДЛФО, в то время как для гидрофобных частиц существует компонента взаимодействия, связанная с гидрофобным притяжением.

Новым приложением АСМ является возможность измерять краевые углы одиночных микросфер, и это впервые было осуществлено в работе М.Пройса [22]. Измерения краевых углов стало возможным, благодаря созданной авторами работы [22] установке, в которой ими был использован пьезотранслятор с большим диапазоном перемещений (15 μm). Впоследствии при создании АИВМ, было использовано это конструктивное решение авторов работы [22]. Впоследствии, метод был развит в работах [22, 100, 103, 24]. В настоящей работе показано, что метод измерения краевого угла с помощью АИВМ позволяет исследовать линейное натяжение на границе «вода-воздух-микросфера». Данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с известными методами исследования линейного натяжения микрообъектов: использование твердой микрочастицы позволяет избежать таких эффектов как испарение микро-/нано-капель [15] или схлопывание микро-/нано-пузырьков [50].

В данном разделе будет изложен метод измерения краевого угла на микросферах с помощью АИВМ, представлены результаты измерений краевого угла на полистирольных микросферах различного радиуса, показана зависимость

краевого угла от радиуса и шероховатости поверхности микросфер, приведены оценки линейного натяжения на основании различных теоретических моделей.

3.1.1. Особенности взаимодействия микросфер с поверхностью раздела жидкость-газ.

Типичная силовая кривая взаимодействия микрочастицы с пузырьком представлена на рисунке 16. Следует отметить, что взаимодействие сферы с каплей аналогично таковому для пузыря, поэтому последующее описание взаимодействия с пузырьком распространяется и для случая с каплями, при этом специфические особенности взаимодействия с каплями будут оговорены особо.

Существенными являются три обстоятельства (особенности):

1. Поверхностное взаимодействие между пузырьком и сферой характеризуется локальной деформацией пузыря в зоне действия поверхностных сил. Эта деформация контролируется не упругими (как в случае твердых поверхностей), а капиллярными силами в пузырьке. Баланс сил в этом случае можно записать в виде:

$$k\Delta_z + 2 \cdot \pi \cdot W_{ноб}(D) \cdot \frac{R_1 \cdot \tilde{R}_2(\Pi)}{R_1 + \tilde{R}_2(\Pi)} + (\gamma_o + \gamma(\tilde{R}_2(\Pi))) \cdot \frac{R_1 \cdot \tilde{R}_2(\Pi)}{R_1 + \tilde{R}_2(\Pi)} = 0 \quad (3.1),$$

где $k\Delta_z$ - упругая сила кантилевера, $W_{ноб}(D)$ - удельная энергия поверхностного взаимодействия, зависящая от расстояния D между поверхностью сферы и поверхностью жидкость-газ, R_1 - радиус сферы, $\frac{1}{\tilde{R}_2(\Pi)}$ - локальная кривизна поверхности жидкость-газ, зависящая от расклинивающего давления в пленке между поверхностями, γ_o - поверхностное натяжение, $\gamma(\tilde{R}_2(\Pi))$ - поправка, учитывающая зависимость

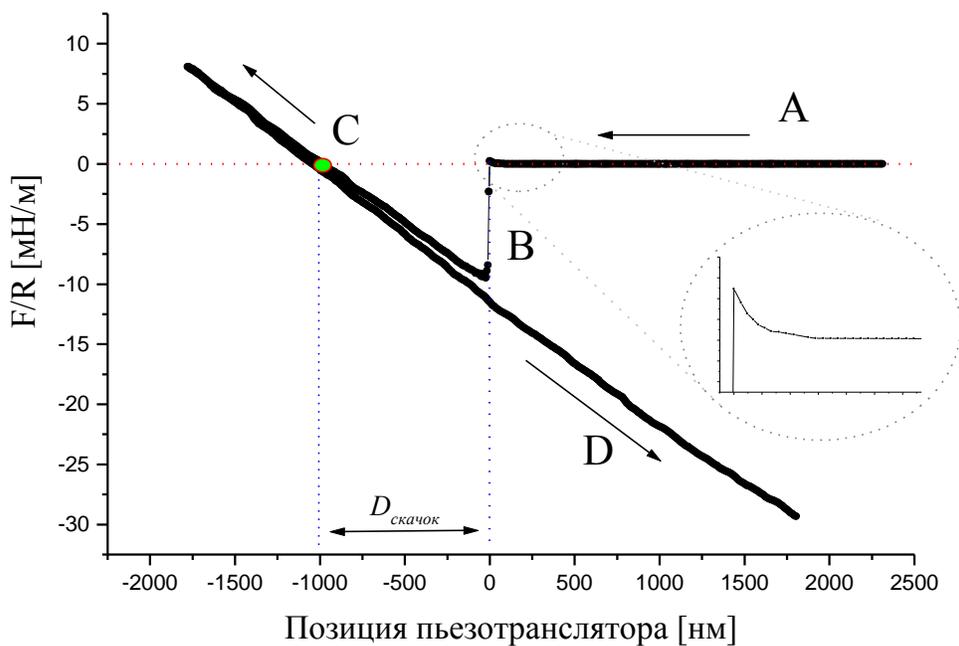


Рисунок 16.

Типичная силовая кривая, измеренная при взаимодействии микросферы с пузырьком в водном растворе электролита. А – “доконтактный” участок; В – скачок; С – точка нулевой силы; D – участок трехфазного взаимодействия.

поверхностного натяжения от расклинивающего давления в пленке. Измеряемыми величинами в условиях АСМ являются $k\Delta_z$, R_1 и γ_o . Это означает, что с помощью АСМ невозможно корректно измерить зависимость силы от расстояния между поверхностями, тем не менее, измеренные значения сил являются абсолютно точными. Использование теоретических моделей деформации пузырей/капель под действием поверхностных сил [104, 105] позволяет рассчитать зависимость $F=F(D)$.

Однако при измерении краевых углов на гидрофобных микросферах поправки, связанные с дальнедействующими поверхностными силами, не превышают 5% (см. ниже), поэтому в настоящей работе были проведены лишь качественные (оценочные) измерения этого взаимодействия.

На рисунке 17 представлены кривые взаимодействия полистирольных частиц радиуса 1.8 $\mu\text{м}$ с воздушным пузырем в растворе КСl с концентрацией 1×10^{-3} моль/л (кривая 1) и с каплей раствора КСl (1×10^{-3} моль/л) в воздухе (кривая 2). На больших расстояниях между поверхностями не обнаружено какого-либо взаимодействия. При дальнейшем сближении поверхностей возникает экспоненциальная сила отталкивания, которая, по-видимому, является проявлением электростатического ДЛФО-взаимодействия. Наблюдаемое отталкивание объясняется тем, что поверхности латексов (электрофоретические измерения в работах [106, 107]) и поверхность раздела вода-воздух заряжены отрицательно.

2. Вторая особенность взаимодействия сфер с поверхностью раздела фаз жидкость-газ заключается в том, что «контактная» линия силовой кривой соответствует капиллярному, а не упругому взаимодействию между поверхностями. Из рисунка 17 видно, что после прохождения отталкивающего барьера возникает скачок. Этот скачок связан с тем, что сфера под действием капиллярных сил проникает внутрь пузыря, а пузырь, в свою очередь, образует

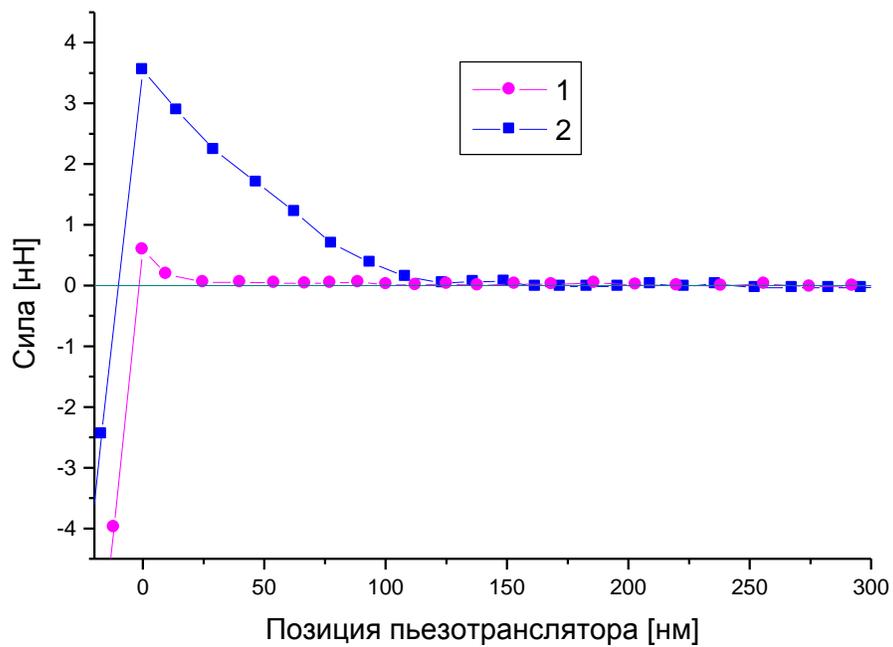


Рисунок 17.

Силовая кривая, измеренная при взаимодействии полистирольной микросферы с воздушным пузырем (1) и каплей раствора электролита (2).

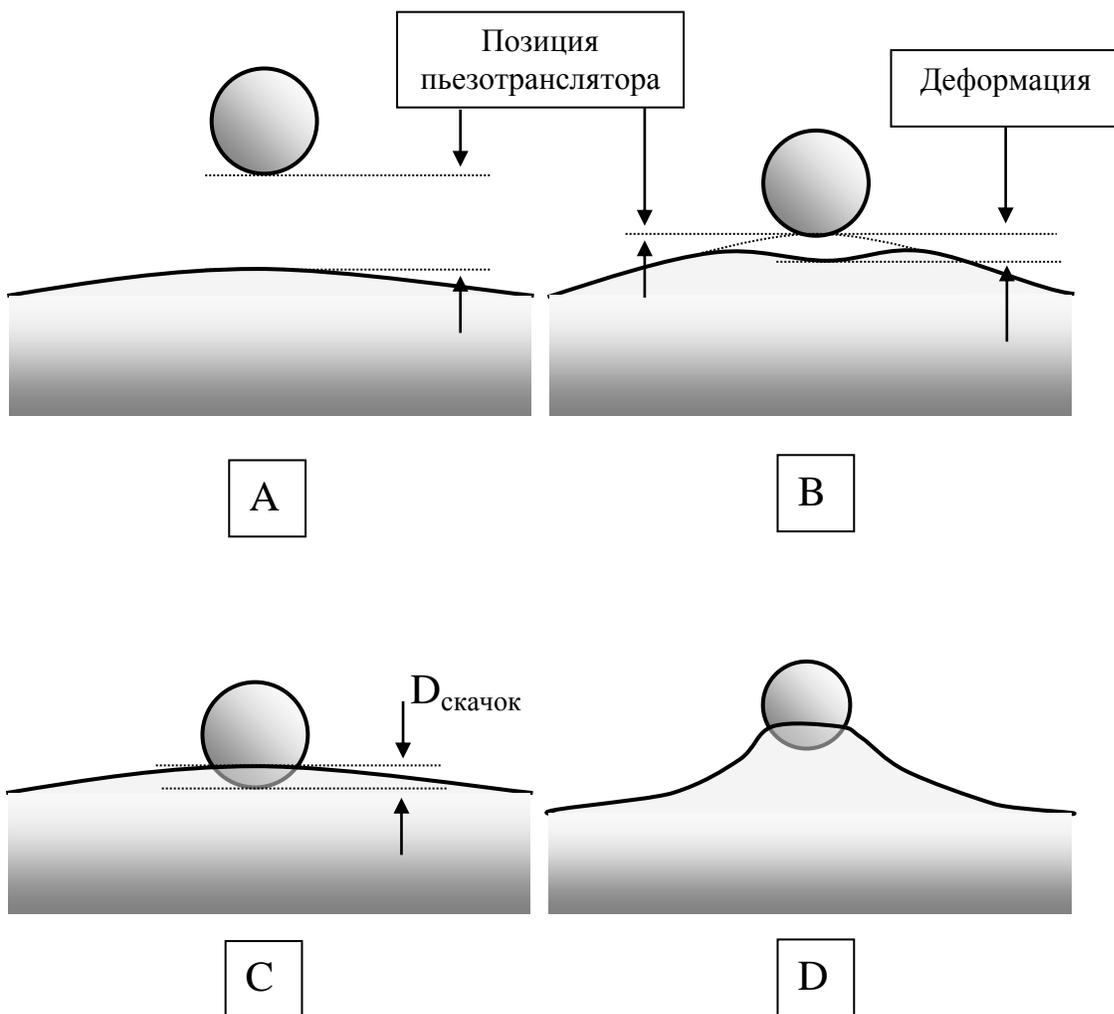


Рисунок 18.

Схема взаимодействия микросферы с воздушным пузырем. Буквенные обозначения соответствуют участкам силовой кривой на рисунке 16.

мениск на поверхности сферы. Схематично процесс взаимодействия сферы с пузырьком представлен на рисунке 18. В момент скачка образуется линия трехфазного контакта (ЛТФК), силовым эквивалентом которого является капиллярная сила, вызванная образованием мениска:

$$F_{\text{капил}} = 2\pi R\gamma \cdot \sin \alpha \cdot \sin(\theta - \alpha) \quad (3.2),$$

где γ - поверхностное натяжение, R - радиус сферы, θ - контактный угол. Параметр α описывает положение сферы на линии межфазного контакта. Более того, при наличии границы раздела фаз величина нулевого расстояния между поверхностями вообще теряет смысл, так как сфера мгновенно проникает в соседнюю фазу с образованием ЛТФК. При этом можно говорить о глубине погружения, но не о расстоянии между поверхностями.

3. Третьей особенностью взаимодействия сфер с поверхностью раздела фаз жидкость-газ является особая природа «адгезионного пика» силовой кривой. В данной системе пик на силовой кривой при разведении поверхностей обусловлен отрывом сферы от пузыря в тот момент, когда упругая сила кантилевера равна максимальной капиллярной силе, а не силе адгезии, как в случае твердых поверхностей.

Исходя из выражения (3.2), значение максимальной капиллярной силы может быть получено путем дифференцирования капиллярной силы по углу α и приравниванием полученной производной к нулю. Отсюда имеем:

$$F_{\text{отрыв}} = F_{\text{капил}}^{\text{max}} = 2\pi R\gamma \cdot \sin^2 \frac{\theta_H}{2}.$$

По величине силы отрыва можно определять наступающий краевой угол или, если последний известен, межфазное натяжение исследуемой системы.

Ещё одна характеристическая особенность взаимодействия микросфер с пузырями и каплями - наличие гистерезиса угла наклона «контактной линии» (см. рисунок 16) при сближении и разведении поверхностей. Эта особенность может быть связана с гистерезисом деформации мениска, а также, отчасти, с нарушением условия отсутствия трения при перемещении ЛТФК.

3.1.2. Метод измерения краевого угла.

Как было уже отмечено, в момент скачка сфера под действием капиллярной силы (3.2) проникает внутрь пузыря с образованием ЛТФК. Если продолжать двигать подложку и, соответственно, поверхность пузыря, то формируется «контактный» участок силовой кривой, который в данном случае лучше назвать участком трехфазного взаимодействия. По мере движения подложки по направлению к сфере уменьшается кривизна мениска, и кантилевер проходит особую точку, в которой отклонение, a , следовательно, и сила равны нулю. В данной точке баланс сил имеет вид:

$$-k \cdot \Delta z + F_{\text{капил}} + F_{\text{лаплас}} + F_{\text{гравитация}} = 0 \quad (3.3),$$

где $F_{\text{лаплас}}$ - сила связанная с давлением Лапласа в пузыре $F_{\text{гравитация}}$ - сила тяжести, действующая на сферу. С другой стороны, величина дистанции скачка ($D_{\text{скачок}}$) (см. рисунок 16) по сути отражает величину погружения сферы в зону трёхфазного контакта \hat{D} :

$$D_{\text{скачок}} = \hat{D} + D_{\text{нов}} \quad (3.4),$$

где $D_{\text{нов}}$ – расстояние между поверхностями в момент скачка.

В условиях АИВМ выражения (3.3) и (3.4) можно упростить:

1. Влиянием гравитации можно пренебречь. Так, даже для сферы радиуса 5 $\mu\text{м}$ значение веса не превышает 0.01 нН или $F/R=0.002$ мН/м.
2. Давление Лапласа, линейно зависящее от радиуса кривизны пузыря или капли, выталкивает частицу из пузыря и засасывает в каплю, соответственно, занижая или завышая значения глубины погружения \hat{D} . Силу, связанную с давлением Лапласа для сферической частицы, можно определить как:

$$F_{\text{Лаплас}} = P_{\text{Лаплас}} \pi r^2 = p \pi R^2 \cdot \sin^2 \alpha = \frac{2\pi\gamma}{R_{\text{пузырь}}} R^2 \cdot \sin^2 \alpha \quad (3.5),$$

где r – есть радиус ЛТФК, $R_{\text{пузырь}}$ - радиус пузыря. Подставляя выражения (3.2) и (3.5) в баланс сил (3.3) и пренебрегая гравитацией, получим следующее выражение для точки нулевого отклонения, где $k \cdot \Delta z = 0$:

$$\frac{R}{R_{\text{пузырь}}} \cdot \sin \alpha = -\sin(\theta - \alpha)$$

Для обычных экспериментальных условий $R_{\text{сфера}} = 3 \text{ мкм}$, $R_{\text{пузырь}} = 1 \text{ мм}$ и $\theta > 60^\circ$ получим, что поправка на давление Лапласа в пузыре или капле составляет $\varepsilon = -0.17^\circ$.

3. Дальнействующие поверхностные силы, согласно (3.4), вносят поправку в определение глубины погружения сферы в каплю или пузырь, и, тем самым, могут влиять на точность измерений контактного угла. В случае взаимодействия микросферы с пузырем электростатическое отталкивание препятствует проникновению сферы в пузырь и образованию ЛТФК, занижая, соответственно, величину глубины погружения $\hat{D}_{\text{пузырь}}$. В случае взаимодействия сферы с каплей жидкости электростатическое притяжения и сила Ван-дер-Ваальса способствуют проникновению сферы в каплю, при этом значение $\hat{D}_{\text{капля}}$ завышается. Однако радиус действия поверхностных сил гораздо меньше радиуса сферы и глубины погружения, особенно для высоких значений краевых углов, поэтому эффектом поверхностных сил возможно пренебречь. Действительно, для обычных экспериментальных условий при измерениях в $1 \cdot 10^{-3}$ электролите глубина погружения была от 1 до 4 мкм, а радиус действия поверхностных сил не более 30 нм, поэтому ошибка в эксперименте с воздушным пузырьём, связанная с наличием поверхностных сил, действующих до образования ЛТФК, не превышает 1° . В случае эксперимента с каплей в воздушной среде, где радиус поверхностных сил может достигать 200 нм, экспериментальная ошибка не превышает 3° .

Приведенные выше оценки позволяют утверждать, что в точке нулевого отклонения на участке трехфазного взаимодействия выполняется условие:

$$F_{\text{капил}} = 2\pi R \gamma \cdot \sin \alpha \cdot \sin(\theta - \alpha) = 0,$$

то есть краевой и позиционный углы равны:

$$\theta = \alpha \tag{3.6}.$$

В общем же случае можно записать, что:

$$2\pi R \gamma \cdot \sin \alpha \cdot \sin(\theta - \alpha) = k \Delta_z \tag{3.7},$$

т. е., после образования ЛТФК на сферу действует только капиллярная сила.

В свою очередь, выражение (3.4) также может быть упрощено:

$$\widehat{D} = D_{\text{скачок}} \tag{3.8},$$

то есть измеряемая дистанция скачка – это глубина погружения микросферы за ЛТФК.

Как было показано в [24, 87] мениск на трехфазной границе сфера–воздух–вода можно считать плоским, если размер сферы много меньше капиллярной длины. Для границы воздух-вода капиллярная длина $\sqrt{\gamma / \rho \cdot g}$, где ρ - плотность жидкости, g – ускорение свободного падения, равна 2.71×10^{-3} м, что на три порядка больше, чем радиус микросферы.

Рассмотрим положение сферы на плоской границе раствор-пузырь (рисунок 19а) и воздух-капля (рисунок 19б). Из рисунков 19а и б видно, что позиционный угол α связан с глубиной погружения микросферы за ЛТФК \widehat{D} простым геометрическим соотношением:

$$\cos \alpha = \left| 1 - \frac{\widehat{D}}{R} \right| \tag{3.9}.$$

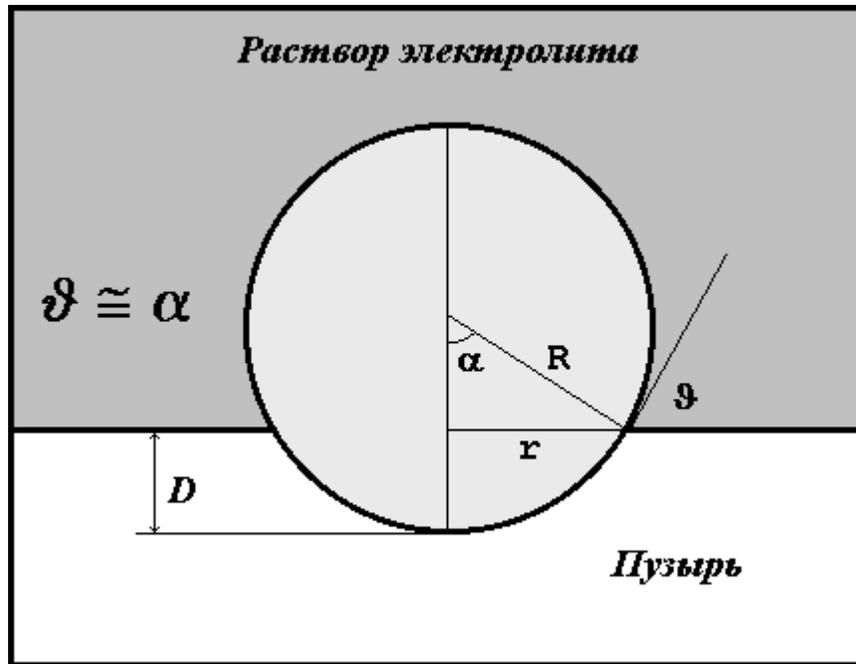


Рисунок 19 а.

Положение сферы на границе раствор-пузырь.

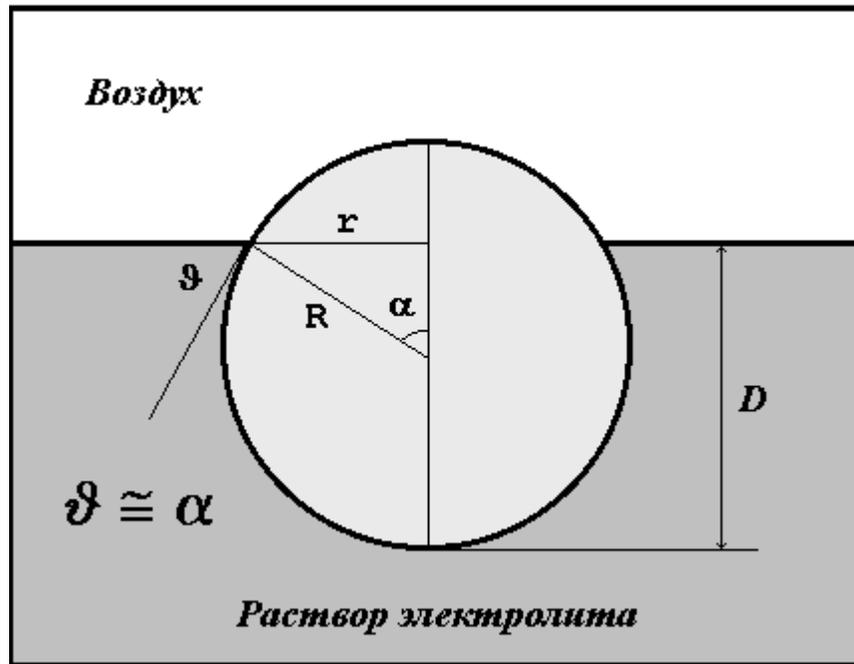


Рисунок 19 б.

Положение сферы на границе капля-воздух.

Комбинируя выражения (3.9) и (3.6), приходим к выражению для косинуса краевого угла:

$$\cos \theta_i = \left| 1 - \frac{\widehat{D}_i}{R} \right| \quad (3.10),$$

где индекс i – обозначает взаимодействие с каплей или пузырем. Это выражение требует разъяснения: дело в том, что краевой угол, измеренный при взаимодействии микросферы с пузырем, отличен от угла, измеренного с каплей. В первом случае жидкость отступала от микросферы, и поэтому определяемый угол соответствует отступающему краевому углу:

$$\cos \theta_o = 1 - \frac{\widehat{D}_o}{R} \quad (3.11).$$

Во втором случае жидкость, наоборот, смачивала микросферу, следовательно, определялся наступающий краевой угол:

$$\cos \theta_H = \frac{\widehat{D}_K}{R} - 1 \quad (3.12).$$

Формулы (3.11) и (3.12) позволяют сразу же определить контактный угол из полученных силовых кривых. Так как измерения в АСМ всегда динамические, следовательно, измеряемый угол также является динамическим. В работах [108, 109, 110] было показано, что практически для любого значения краевого угла ($\theta < 170^\circ$) вклад гидродинамики мал ($\theta_{\text{динамический}} = \theta_{\text{статический}}$), если капиллярная постоянная $Ca = \frac{\eta}{\gamma} \cdot V \ll 10^{-5}$. Для типичных экспериментальных условий ($\eta = 1 \times 10^{-3}$ Н·с/м², $\gamma = 0.072$ Н/м, $V = 1 \times 10^{-6}$ м/с) $Ca \sim 1 \times 10^{-8}$, что позволяет пренебречь влиянием динамического характера измерений на определяемый краевой угол.

Методика проведения эксперимента.

Кантилевер с прикреплённой сферой фиксируется в держателе и устанавливается в кювету. Воздушный пузырь, капля воды или капля гексадекана (размер приблизительно 1-2 мм) помещаются в центр тефлоновой пластины (см.

раздел 2.1.1.) с помощью микропипетки. Такой размер капли или пузыря позволяет минимизировать влияние давления Лапласа на измерения. В случае работы с каплями в воздушной среде, для предотвращения испарения на дно кюветы помещался водный раствор для увеличения влажности, при этом капля размещалась на специальной подставке выше уровня жидкости, а кювета закрывалась парафиновой пленкой с отверстием для держателя кантилевера. С помощью шагового двигателя под видеомикроскопическим наблюдением кантилевер подводится на расстояние около 100-10 $\mu\text{м}$ к поверхности пузыря/капли, после чего выравнивалось латеральное положение микросферы с таким расчетом, чтобы вершина микросферы приблизительно совпадала с вершиной пузыря/капли.

Для измерения силовых кривых кювета с пузырьком двигалась навстречу микросфере, при помощи пьезотранслятора. В процессе измерения силовых кривых скорость сближения держалась постоянной со значением 1 $\mu\text{м}/\text{с}$. Для каждой испытуемой сферы измерялось 15-20 взаимодействий.

При измерении силовых кривых в воздушной среде в некоторых случаях жидкость смачивала не только сферу, но и часть кантилевера. Вероятность этого процесса возрастала с уменьшением краевого угла микросферы. Фактически, используя предлагаемый метод, можно измерять только наступающие краевые углы, превышающие 30° . Для малых углов существует возможность измерить лишь отступающий угол.

Для калибровки чувствительности ДПЛП, согласно формуле (2.7), измерялись силовые кривые на твердой подложке, после чего для каждой кривой определялась глубина погружения \hat{D} .

Все эксперименты проводились в растворах KCl с концентрациями от 1×10^{-4} до 0.1 моль/л при комнатной температуре без буфера. pH растворов было около 6.

Статистическая обработка данных по краевому углу.

Краевые углы для каждой из частиц вычислялись на основе 15-20 измеренных силовых кривых. Для каждой силовой кривой определялось \hat{D} , затем эти значения усреднялись, и рассчитывался краевой угол данной микросферы,

согласно формуле 3.10. Также был использован другой метод, в котором для каждой силовой кривой определялся соответствующий краевой угол. Полученные данные сравнивались со значением углов, измеренных на плоских макроскопических поверхностях (см. раздел 2.4), которые проводились оптически с помощью метода сидячей капли при движении ЛТФК воды на плоской макроскопической поверхности.

3.1.3. Краевые углы одиночных микросфер.

В данной работе автором исследовались гидрофобные полистирольные микросферы различных радиусов. Радиус микросфер варьировался в пределах от 1.80 до 4.40 μm . Были измерены наступающий и отступающий краевые углы на границе «водный раствор электролита/воздух» и наступающие краевые углы на границе «вода/гексадекан».

3.1.3.1. Краевые углы на границе вода-воздух. Определение линейного натяжения.

Среднее значение отступающего краевого угла составил $\Theta_0=82^\circ$, 70° и 67° для частиц с радиусами 1.8, 3.05, и 4.38 μm , соответственно. Разброс значений для разных частиц составил $\pm 4^\circ$. В целом, значения краевых углов согласуются со значением, полученным на плоской поверхности (63°). Средний наступающий краевой угол составил $\Theta_H=89^\circ$, 87° и 85° соответственно, что несколько выше, чем угол на плоской поверхности, который равнялся 83° (рисунок 20).

Гистерезис краевого угла составил 7° , 17° и 17° соответственно, что близко к гистерезису для плоской поверхности ($\Theta_0 - \Theta_H = 20^\circ$). Можно заключить, что гистерезис краевого угла убывает с уменьшением радиуса контактной поверхности.

Результат расчета краевого угла, выполненный по методике, описанной в разделе 3.1.2., представлен на рисунке 21 для полистирольной микросферы с радиусом 1.8 μm . Из рисунка видно, что разброс значений краевого угла для единичной полистирольной микросферы, рассчитанных по последовательным силовым кривым совпадает с разбросом значений средних краевых углов для

различных полистирольных микросфер, что указывает на физическую природу возникающего разброса, а не инструментальную погрешность.

Причиной разброса значений краевого угла для полистирольных микросфер является шероховатость поверхности полистирола и, возможно, его химическая гетерогенность. АСМ сканирование полистирольной микросферы показало, что разброс высот составил порядка 10-15 нм (рисунок 22).

Значение как отступающего, так и наступающего краевого угла зависит от радиуса частицы (рисунок 23). С уменьшением радиуса частицы отклонение наблюдаемого краевого угла от равновесного значения для плоской поверхности увеличивается. Это объясняется наличием сил приложенных не к поверхностям раздела фаз, а к линии трехфазного контакта. Одной из таких сил является линейное натяжение

Ранее было предсказано теоретически, что значения линейного натяжения (для свободных пленок) должны быть в пределах от 10^{-12} Н до $5 \cdot 10^{-9}$ Н [111, 112]. Верхний предел отражает термодинамические ограничения на величину линейного натяжения [113]. Для определения значения линейного натяжения для микросфер каждого размера можно воспользоваться уравнением Юнга с учетом линейного натяжения [114]:

$$\cos \theta = \cos \theta^{\circ} + \frac{\kappa^{\circ}}{R \cdot \gamma} \operatorname{ctg} \alpha \quad (3.13)$$

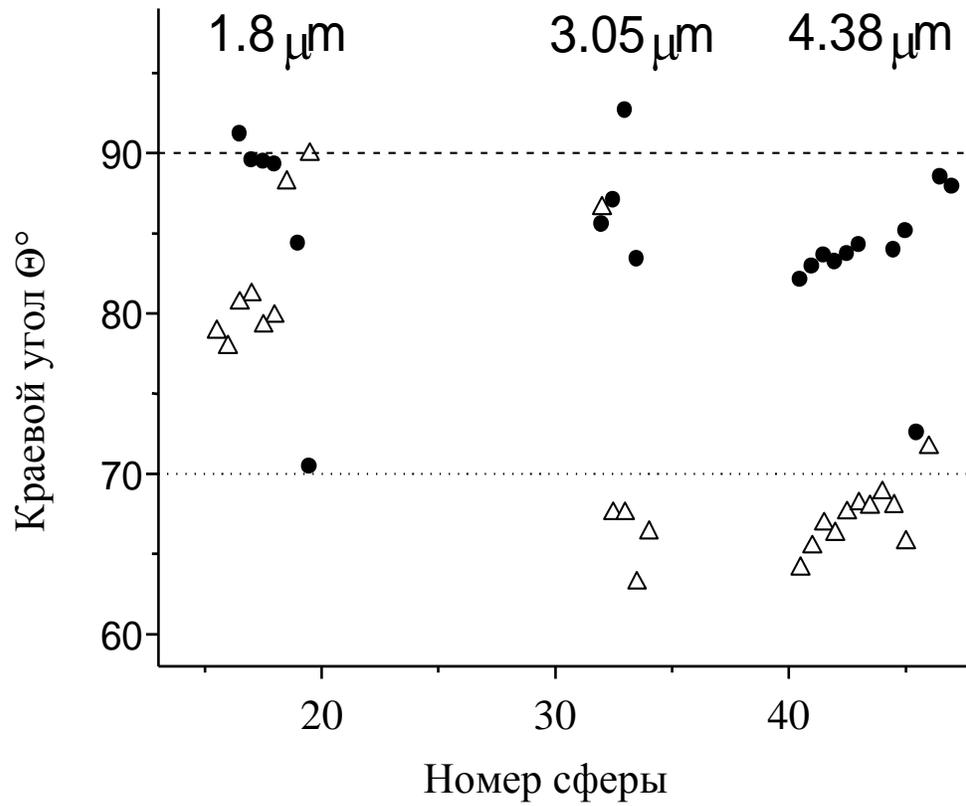


Рисунок 20.

Краевые углы на полистирольных микросферах с различными радиусами.

● - наступающий краевой угол;

Δ - отступающий краевой угол;

пунктирные линии соответствуют значениям углов, измеренных на макроскопических поверхностях.

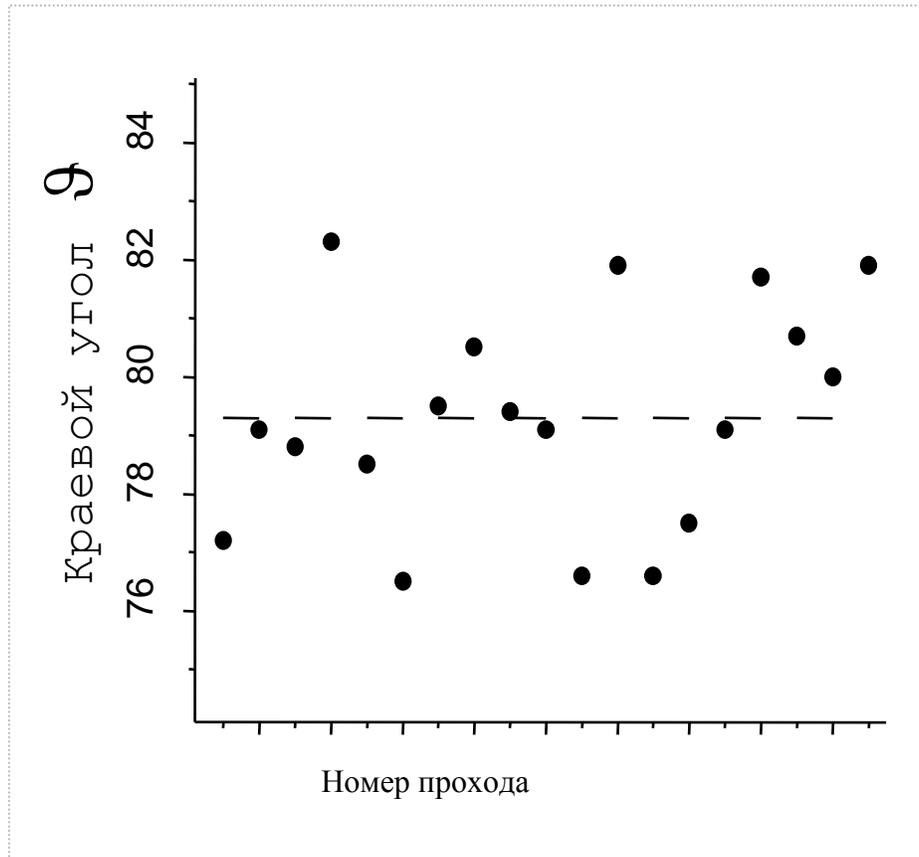


Рисунок 21.

Краевые углы на единичной микросфере, рассчитанные по последовательным силовым кривым.

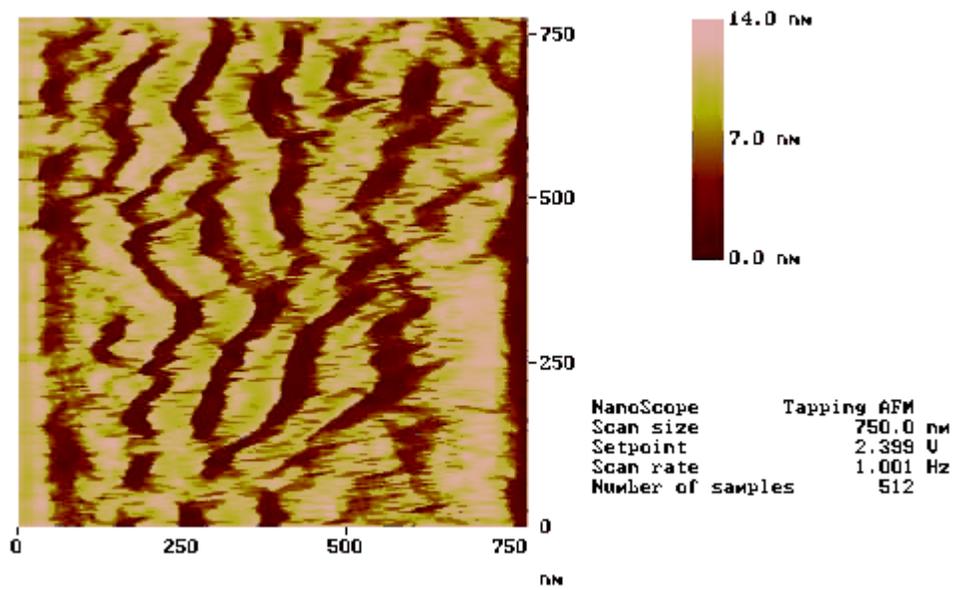


Рисунок 22.

АСМ изображение полистирольной сферы ($R=1.8\mu\text{m}$).

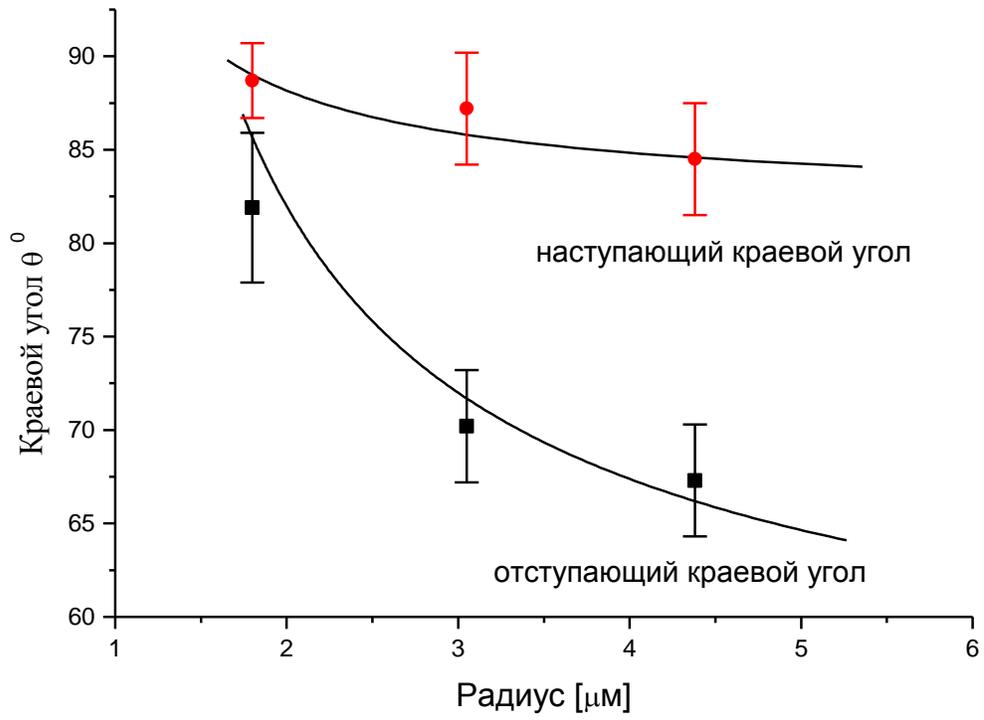


Рисунок 23.

Зависимость краевого угла от радиуса микросфер.

Полученные результаты отражены в таблице 3.

Таблица 3.

R [мкм]	θ° [град]	θ [град]	-к/г [Н/м]	к [нН]
Отступающий КУ				
1.80	63	82	0.158	-285.1
3.05	63	70	0.023	-70.3
4.38	63	67	0.012	-51.3
Наступающий КУ				
1.80	83	89	0.479	-862.1
3.05	83	87	0.184	-560.4
4.38	83	85	0.058	-254.8

Из таблицы 3 видно, во-первых, что линейное натяжение не константа и зависит от радиуса. Во-вторых, значения линейного натяжения, рассчитанного таким образом, на два порядка выше предсказанных теоретически.

Возможным фактором, обуславливающим увеличение величины эффективного линейного натяжения, может быть деформация ЛТФК и/или шероховатость микросфер.

Для оценки деформационной составляющей эффективного линейного натяжения воспользуемся результатом работы [115], где исследовалось влияние деформации твердого тела на краевой угол:

$$W = \frac{2 \cdot (1 - \nu^2) r}{E} \cdot \left[\frac{4}{3} P^2 r^2 - 4 P r \gamma \sin \vartheta + \gamma^2 \sin^2 \vartheta \left(\frac{3}{2} + 3 \ln 2 - \ln \left(\frac{t}{r} \right) \right) + \gamma^2 \cdot (\Delta \cos \vartheta)^2 \times \right. \\ \left. \times \left(3 \ln 2 - \frac{1}{2} - \ln \left(\frac{t}{r} \right) \right) \right] \cdot \left[1 + O \left(\frac{t}{r} \right) \right] \quad (3.14),$$

где E – модуль Юнга, ν - коэффициент Пуассона, P – избыточное давление, $\Delta \cos \vartheta = \cos \vartheta^\circ - (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma$, t – ширина области соприкосновения поверхностного слоя

с твердым телом. Учитывая, что $P \cdot r = \frac{\kappa}{t}$ запишем выражение для деформационной составляющей линейного натяжения.

$$\kappa^{def} = \frac{1 - \nu^2}{\pi E} \cdot \left[\frac{4\kappa}{t} \cdot \left(\frac{\kappa}{3t} - \gamma \sin \vartheta \right) + \gamma^2 \left(\sin^2 \vartheta \cdot \left(3.58 - \ln \left(\frac{t}{r} \right) \right) + (\Delta \cos \vartheta)^2 \cdot \left(1.58 - \ln \left(\frac{t}{r} \right) \right) \right) \right] \quad (3.15).$$

В условиях выполненного эксперимента порядок величины κ^{def} составит $(5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3})/E$. Значение E для полистирола равно $3.2 \cdot 10^9$ Па [116]. Следовательно, порядок величины деформационной части псевдолинейного натяжения равен $\kappa^{def} = 1.6 \cdot 10^{-11} - 1.6 \cdot 10^{-12}$ Н. Как видно, вклад κ^{def} достаточно мал даже по сравнению с термодинамическим значением линейного натяжения - κ° . Причиной обнаружения псевдолинейного натяжения до 10^{-5} Н в работах [115] является гораздо большее давление жидкости на твёрдую поверхность, что реализуется в случае измерения краевых углов методом сидячей капли макроскопических размеров: в этом случае квадрат давления по порядку величины совпадает с модулем Юнга, и, следовательно, поправка κ^{def} составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ Н.

Для оценки влияния шероховатости на эффективное линейное натяжение, воспользовавшись результатами работ [117, 118], определим эффективное линейное натяжения как:

$$\kappa = \kappa^\circ \cdot \kappa(r_1, r_2, r) \quad (3.16),$$

где κ - эффективное линейное натяжение, κ° - термодинамическое равновесное линейное натяжение, $\kappa(r_1, r_2, r)$ - поправка на шероховатость, с радиусами шероховатости r_1 и r_2 , и на зависимость линейного натяжения от радиуса ЛТФК r . Для оценки $\kappa(r_1, r_2, r)$, по аналогии с анализом, предложенным в [117], представим поверхность шероховатой сферы как последовательность выступов и углублений. При этом, основываясь на экспериментально полученных АСМ-изображениях поверхности (рисунок 22), будем иметь в виду, что радиусы кривизны выступов - r_1 и углублений - r_2 различны, то есть $r_1 \neq r_2$. В работе [117] для контактного угла на шероховатой и гетерогенной поверхности было получено следующее уравнение:

$$\cos \vartheta = \frac{r_1(r_1 + r_2 + r_3) \cdot \cos \vartheta_1^\circ}{(r_1 + r_2)(r_1 + r_3)} + \frac{r_2 r_3 \cdot \cos \vartheta_2^\circ}{(r_1 + r_2)(r_1 + r_3)} + \frac{\kappa_1}{\gamma} \left(\frac{r_1 + r_2 + r_3(1 - K)}{(r_1 + r_2)(r_1 + r_3)} \right) \quad (3.17),$$

где $\cos \vartheta_1^\circ, \kappa_1$ - краевой угол и линейное натяжение на поверхности материала "1", $\cos \vartheta_2^\circ, \kappa_2$ - краевой угол и линейное натяжение на поверхности материала "2", $K = \frac{\kappa_2}{\kappa_1}$, r - кажущийся радиус контактной линии, r_1 - радиус выпуклой шероховатости, r_2 - радиус вогнутой шероховатости, r_3 - средний радиус контактной линии. В этой работе предполагалось, что шероховатая поверхность составлена из полос различной химической природы. Очевидно, что значения линейного натяжения для разных по химической природе участков отличаются. Из уравнения (3.17) видно, что для гомогенной, но шероховатой поверхности и при условии $r/R \ll 0$ уравнение (3.17) переходит в уравнение (3.13). Однако если радиус шероховатостей различен («гистерезис зон шероховатости») и мал (в нашем случае порядка 10^{-8} м), то учет зависимости линейного натяжения от радиуса приведет к тому, что значения линейного натяжения в углублениях и выступах поверхности будут различными:

$$\kappa(r_2) = K \cdot \kappa(r_1) \quad (3.18).$$

Запишем модифицированное уравнение Юнга для гомогенной и шероховатой поверхности для случая малых радиусов шероховатости:

$$\cos \vartheta = \cos \vartheta^\circ + \frac{\cos \alpha}{\gamma} \left(\frac{\kappa(r_1) - \kappa(r_2)}{r_1 + r_2} \right) \quad (3.19).$$

В работах [118,119] были получены теоретические значения зависимости линейного натяжения от радиуса для случая линеаризованной изотермы расклинивающего давления. В данных работах показано, что величина линейного натяжения возрастает при уменьшении радиуса. Это обстоятельство приводит к тому, что разница между значениями эффективного линейного натяжения для областей с различным радиусом шероховатости может на порядок превышать равновесные значения. С другой стороны зоны шероховатости составляют порядка

нескольких десятков нанометров, что также способствует увеличению поправочного члена в уравнении (3.19).

Числовые значения параметров уравнения (3.19) для полистирольных микросфер различного радиуса представлены в таблице 4. (Параметр a – наклон линеаризованной изотермы расклинивающего давления)

Таблица 4.

R [мкм]	r_1 [нм]	r_2 [нм]	a [МН/м ³]	ϑ° [град]	ϑ [град]	κ° [нН]	$-\kappa_1/r_1$ [Н/м]	κ_1 [нН]	K
Отступающий КУ									
1.80	10	5	80	63	82	-0.4	0.35	-3.5	0.31
3.05	30	12	80	63	70	-0.4	0.13	-4.1	0.74
4.38	40	15	80	63	67	-0.4	0.06	-2.5	0.72
Наступающий КУ									
1.80	10	5	0.3	83	89	-0.4	0.40	-8.0	0.02
3.05	30	12	0.3	83	87	-0.4	0.18	-5.5	0.18
4.38	40	15	0.3	83	85	-0.4	0.08	-3.3	0.67

Таким образом, проведенная оценка влияния шероховатости нанометрового масштаба позволяет объяснить экспериментальный результат, при этом значение для равновесного линейного натяжения, равное -0.4 нН, согласуется с теоретически предсказанными значениями. Таким образом, изменение краевого угла связано с изменением характера шероховатости полистирольных микросфер при уменьшении их радиуса (см. табл. 4). Приведенная оценка также позволяет описать убывание гистерезиса краевого угла при уменьшении «гистерезиса зон шероховатости». При уменьшении радиуса уравнение (3.19) переходит в классическое уравнение Юнга, а при больших радиусах в уравнение (3.13).

3.1.3.2. Краевые углы на границе вода-гексадекан.

Полистирольные микросферы, предназначенные для измерения краевых углов на поверхности раздела гексадекан-вода, были припаяны к кантилеверам, что обеспечивало стабильность зонда в органическом растворителе, где эпоксидный клей подвергается набуханию и/или растворению. Для проведения эксперимента капля воды (порядка 2 мм) с помощью микропипетки помещалась в углубление тефлоновой пластины на дне кюветы, заполненной гексадеканом. Также, на дно кюветы помещалось несколько кристаллов P_2O_5 , для осушения гексадекана. Углубление позволяло зафиксировать каплю воды, которая, вследствие большого значения краевого угла, способна достаточно свободно скользить по поверхности тефлона.

По мере приближения микросферы к поверхности раздела гексадекан-вода, не было обнаружено дальнедействующего взаимодействия. В момент касания микросферой границы раздела происходил скачок, возникающий в результате погружения микросферы в каплю.

Форма силовых кривых зависела от возраста капли, помещенной в гексадекан (рисунок 24), что может быть связано с диффузией молекул воды в гексадекан, и, соответственно, молекул гексадекана в каплю. Термодинамическое равновесие между каплей и гексадеканом устанавливалось через 1–2 часа после помещения капли в гексадекан. Из рисунка 24 видно, что силовые кривые, измеренные непосредственно после помещения капли, имеют крайне нерегулярную форму (отсутствуют все характерные участки). По истечении времени (1-2 часа) кривые приобретали форму характерную для взаимодействия микросфер с пузырями или каплями:

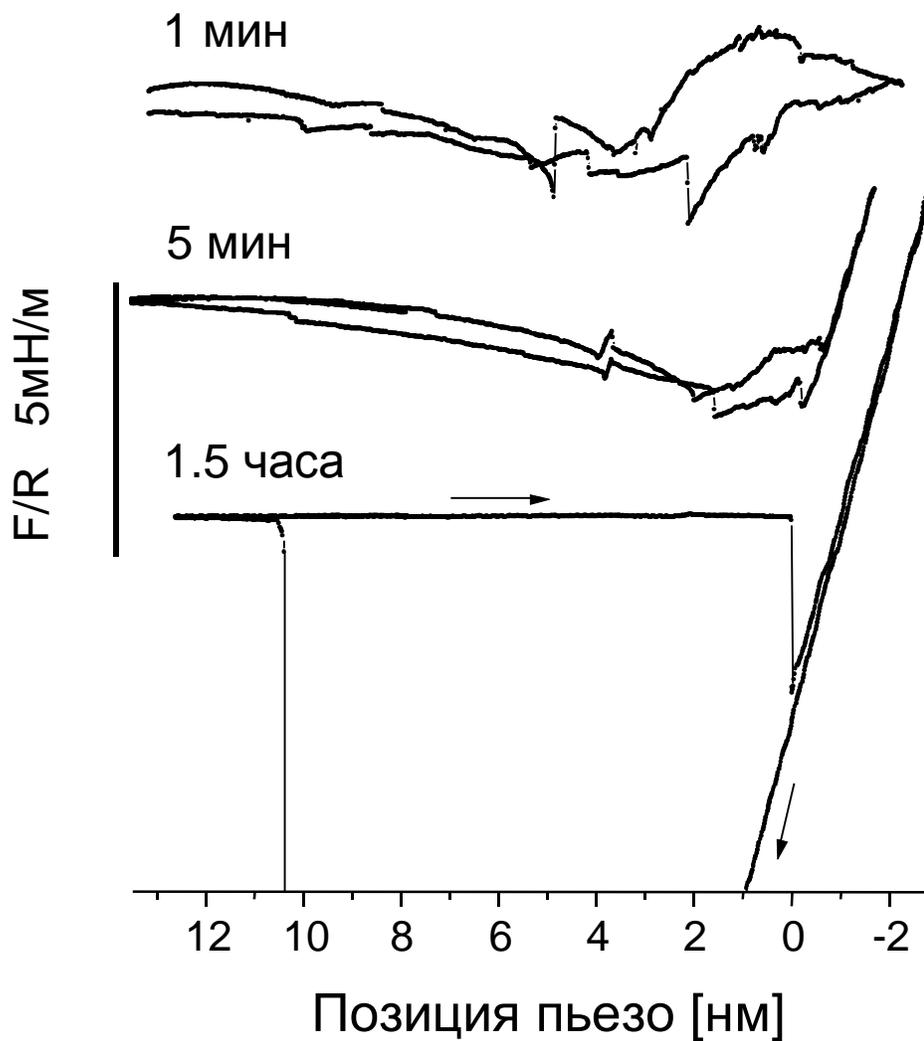


Рисунок 24.

Силловые кривые, измеренные при взаимодействии микросферы с границей «вода-гексадекан», на разных промежутках времени с момента помещения капли воды в гексадекан.

четко выраженная линия нулевой силы, скачок, линейный участок трехфазного взаимодействия, что может свидетельствовать об установлении равновесия на границе раздела фаз.

Так как в условиях данного эксперимента вода смачивала микросферу, то измеряемый краевой угол следует соотносить с наступающим краевым углом. Среднее значение краевого угла составило 145.3° , а разброс для разных микросфер не превышал $\pm 2^\circ$. Полученный результат согласуется со значением краевого угла, измеренного на плоской поверхности, равным 150°

Обнаружена четкая связь между наступающим краевым углом на границе гексадекан-вода и отступающим краевым углом, измеренным для той же частицы на границе вода-воздух. Результаты проведенного сравнения представлены в таблице 5.

Таблица 5.

Номер образца	1	2	3	4
Краевой угол на границе вода-воздух	71.6	54.8	88.5	87.9
Краевой угол на границе гексадекан-вода	145.9	107.0	144.6	147.2

Полученный результат открывает возможности для использования разработанной методики для изучения краевых углов на границе раздела жидкость-жидкость.

3.2. Гидродинамическое взаимодействие между поверхностями.

В последнее время получили развитие прямые измерения гидродинамического взаимодействия между поверхностями с помощью как Аппарата для Измерения Сил (АИС) Израэлашвили [66, 62, 63], так и с помощью АСМ [120, 121, 122]. Измерения сил гидродинамического сопротивления позволяют судить, например, о вязкости жидкости в тонком слое и о граничных условиях на поверхности.

В работах [24, 121] подробно исследовано гидродинамическое взаимодействие между поверхностями в условиях АСМ. В данных работах был получен экспериментальный критерий оценки условия, при котором измерения в АСМ можно считать квазиравновесными, и решены уравнения относительного движения поверхностей в условиях динамического силового АСМ эксперимента.

В диссертационной работе автором проводится экспериментальная проверка теоретической модели предложенной в [24]. Также обсуждаются преимущества и недостатки динамических измерений в АИВМ по сравнению с АИС Израэлашвили.

3.2.1. Метод измерения динамических сил. Силовая кривая в зависимости от скорости сближения.

Типичные силовые кривые при разных скоростях сближения для геометрии сфера-плоскость представлены на рисунках 25а (кривые при сближении поверхностей) и 25б (кривые при сближении и разведении поверхностей). Кривые имеют следующие особенности:

1. Отсутствует линия нулевой силы. Вместо нее обнаруживается «гистерезисная» петля.
2. При увеличении скорости сближения увеличивается ширина «гистерезиса».
3. При увеличении скорости сближения уменьшается расстояние скачка в случае наличия поверхностной силы притяжения.
4. Наблюдается увеличение ширины и высоты адгезионного пика.
5. Начальная ширина петли «гистерезиса» увеличивается с уменьшением начального расстояния между поверхностями (рисунок 26).

Все эти особенности объясняются возрастанием гидродинамической силы при сближении поверхностей. Для обработки экспериментальной кривой необходимо определить положение нуля кантилевера, точнее, такого положения, при котором сумма действующих сил равна нулю. В диссертации предлагается соответствующий способ, основанный на симметрии гидродинамической силы на расстояниях много больших, чем радиус действия поверхностных сил. Симметрия означает, что силы, вызывающие отклонение кантилевера при вытекании и втекании пленки, равны по величине и противоположны по знаку. В этом случае нулевое положение соответствует середине петли гистерезиса, при этом в расчёт принимается только та часть петли, которая находится заведомо вне радиуса действия поверхностных сил.

Гидродинамическая сила, действующая на сферу, может быть описана соотношением, полученным в [123, 124, 125, 126]:

$$F_r = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R \cdot (V + \dot{\Delta}_z) \cdot \left(1 + \frac{R}{h} f^*\right) \quad (3.20),$$

где η - вязкость жидкости, R - радиус сферы, V - скорость движения подложки, $\dot{\Delta}_z$ - скорость отклонения острия (конца) кантилевера, т.е. $(V + \dot{\Delta}_z) = \frac{dh}{dt}$, h - расстояние между поверхностями, f^* - поправка на проскальзывание или какое-либо другое отклонение от теории Рейнольдса в тонкой пленке. Для одинаковых поверхностей $f^* = 2 \cdot \frac{h}{6b} \cdot \left[\left(1 + \frac{h}{6b}\right) \ln \left(1 + \frac{6b}{h}\right) - 1 \right]$, где b - длина проскальзывания. Если поверхности гидрофильные ($b \rightarrow 0$), то $f^* \rightarrow 1$. Выражение (3.20) справедливо в случае, когда инерцией сферы и жидкости можно пренебречь. Инерцией жидкости можно пренебречь, если $Re \cdot h/R \ll 1$, где Re - число Рейнольдса. Следовательно, должно выполняться условие:

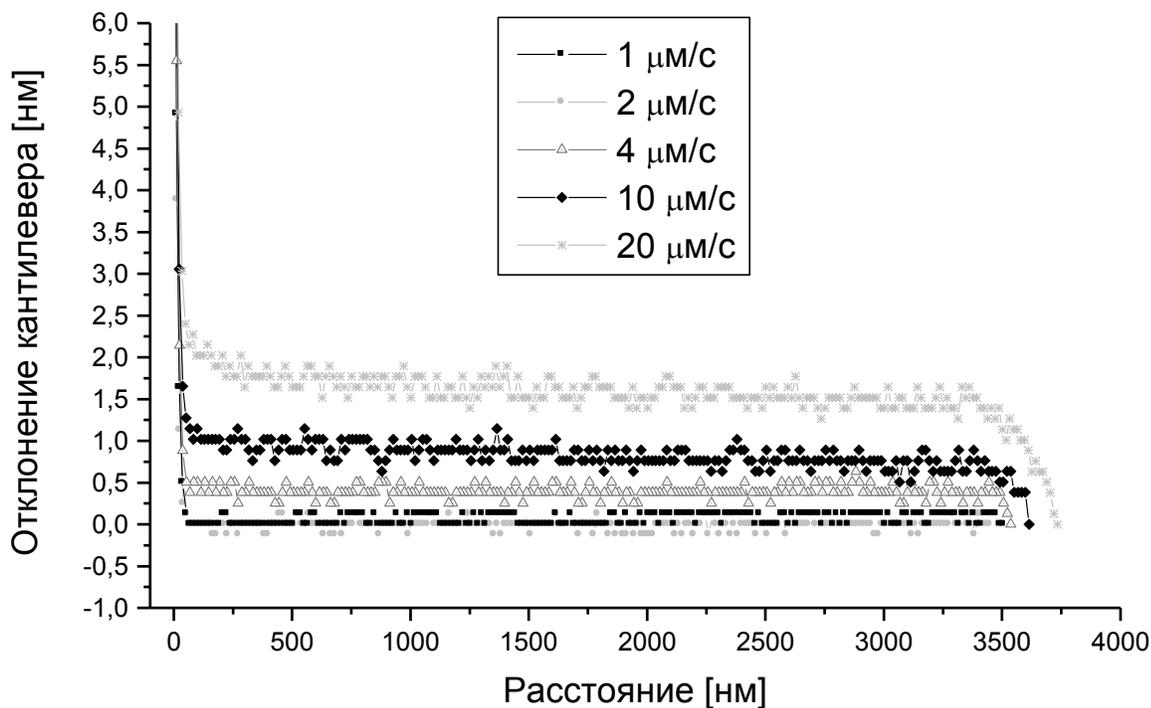


Рисунок 25 а.

Силловые кривые при сближении поверхностей при различных скоростях.

Условия эксперимента:

1. Зонд – «снеговик» (кварцевая сфера ($R=1.85 \mu\text{м}$) прикреплена на сферу из боросиликатного стекла ($R=5.02 \mu\text{м}$), прикрепленную к кантилеверу).
2. Кантилевер – прямоугольный кремниевый ($L=450 \mu\text{м}$, $w=52 \mu\text{м}$).
3. Минимальное расстояние между подложкой и кантилевером – $13.7 \mu\text{м}$.
4. Рабочий радиус - $1.85 \mu\text{м}$.
5. Среда - 1×10^{-3} моль/л NaCl, pH = 6.
6. Постоянная кантилевера - 0.1073 Н/м .
7. Угол наклона кантилевера - 9° .
8. Параметры ДЛФО - $A=0.77 \text{ мН/м}$, $\lambda=11.4 \text{ нм}$.

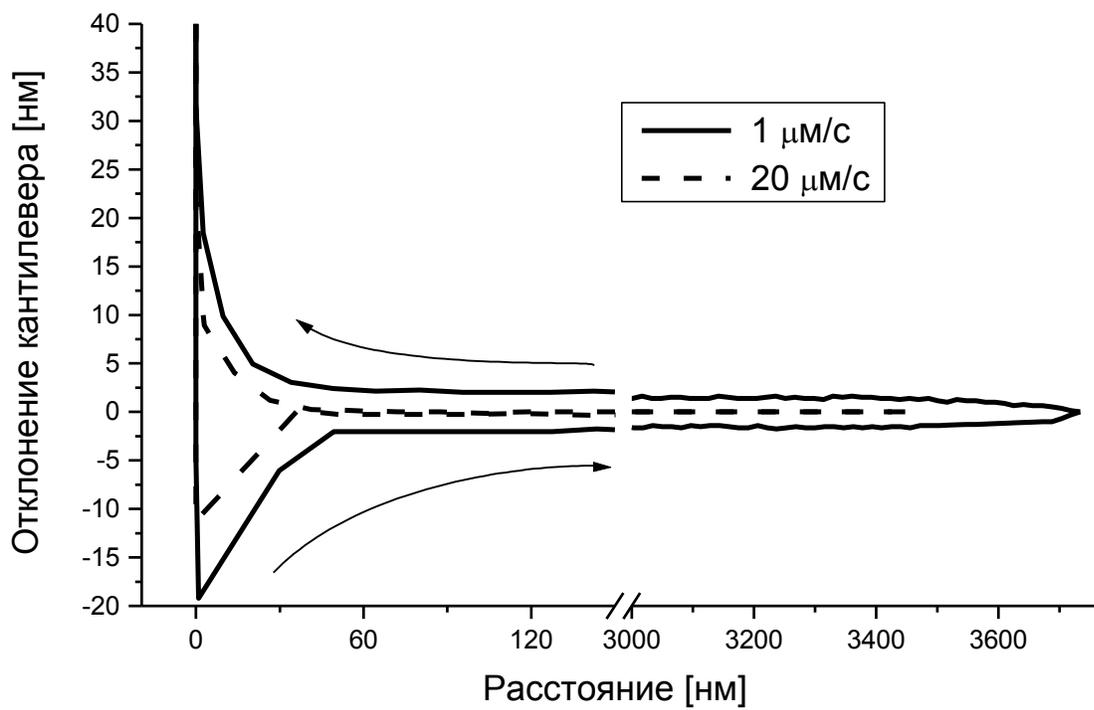


Рисунок 25 б.

Полные силовые кривые (сближение и разведение) при различных скоростях.

Условия эксперимента те же, что и рис. 25а.

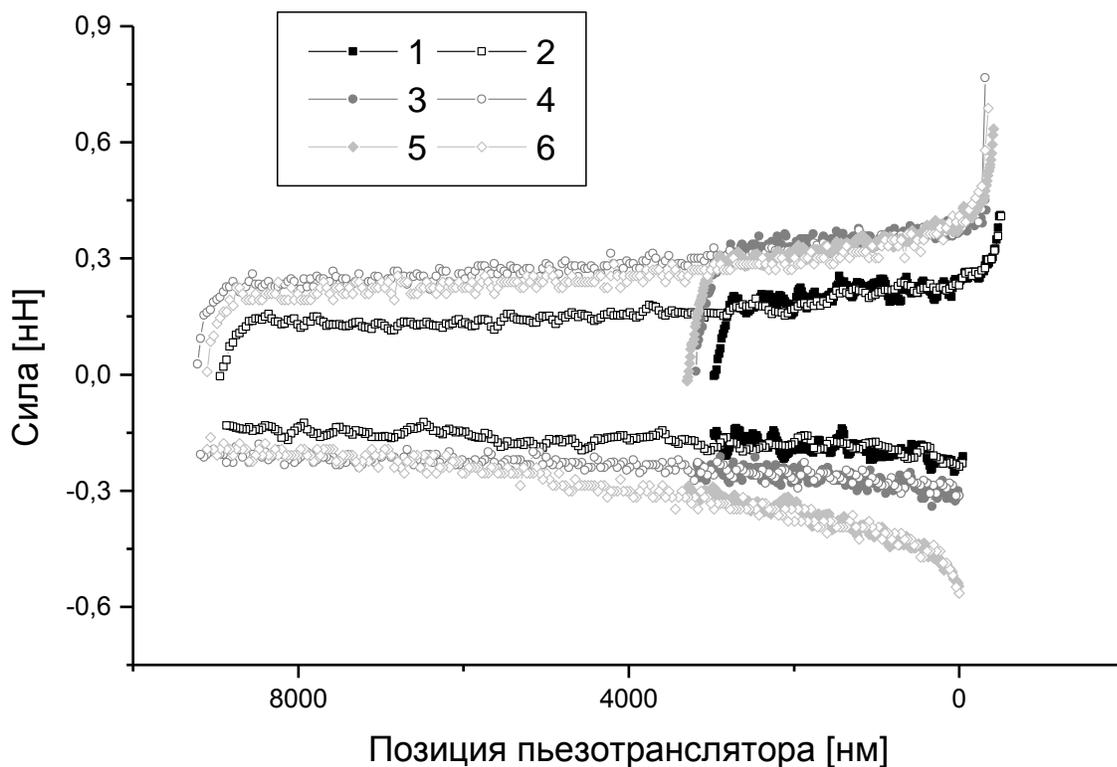


Рисунок 26.

«Доконтактные» кривые при различных начальных расстояниях (h_0), значениях минимального расстояния между подложкой и кантилевером (D_{\min}) и рабочих радиусах (R_p).

1 – $h_0 = 2.97 \mu\text{м}$, $D_{\min} = 18.7 \mu\text{м}$, $R_p = 4.35 \mu\text{м}$;

2 – $h_0 = 8.94 \mu\text{м}$, $D_{\min} = 18.7 \mu\text{м}$, $R_p = 4.35 \mu\text{м}$;

2 – $h_0 = 3.20 \mu\text{м}$, $D_{\min} = 13.7 \mu\text{м}$, $R_p = 1.85 \mu\text{м}$;

4 – $h_0 = 9.23 \mu\text{м}$, $D_{\min} = 13.7 \mu\text{м}$, $R_p = 1.85 \mu\text{м}$;

5 – $h_0 = 3.28 \mu\text{м}$, $D_{\min} = 10.0 \mu\text{м}$, $R_p = 5.00 \mu\text{м}$;

6 – $h_0 = 9.10 \mu\text{м}$, $D_{\min} = 10.0 \mu\text{м}$, $R_p = 5.00 \mu\text{м}$;

Остальные условия эксперимента те же, что и рис. 25а.

$$\left| \frac{dh}{dt} \right| \ll \frac{\eta}{\rho \cdot h},$$

где ρ - плотность жидкости. При измерениях в АСМ в водных растворах $\left| \frac{dh}{dt} \right|$ составляет от 0.1 до 100 $\mu\text{м/с}$, в то время как правая часть неравенства даже на расстоянии между поверхностями 1 $\mu\text{м}$ равна 1 м/с. Следовательно, пренебрежение инерцией жидкости справедливо. Инерцией сферы можно пренебречь, если число Стокса (St) $\ll 1$. Следовательно, должно выполняться условие:

$$\left| \frac{dh}{dt} \right| \ll \frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot \rho_{\text{сфера}} \cdot R},$$

где $\rho_{\text{сфера}}$ - плотность твердой частицы. В данном случае правая часть неравенства в случае сферы с радиусом 10 $\mu\text{м}$ и плотностью порядка 2000 кг/м^3 равна 2.25×10^5 $\mu\text{м/с}$. Это означает, что пренебрежение инерцией сферы также справедливо. Следовательно, использование выражения 3.20 при теоретическом анализе динамических силовых кривых, измеренных в АСМ, оправдано.

Существенны два обстоятельства.

а) Согласно выражению 3.20 гидродинамическая сила, действующая на сферу зависит от скорости изменения расстояния между поверхностями, а не скорости движения подложки. Если отклонение кантилевера - $\Delta z \ll h$, то справедливо приближение $dh/dt \approx V$. Однако, когда расстояние между поверхностями мало, величины Δz и h сопоставимы, и, следовательно $dh/dt \neq V$. В этом случае существует два способа вычисления силы гидродинамического сопротивления:

1. путем решения дифференциального уравнения;
2. путем вычисления dh/dt численным дифференцированием экспериментально полученной зависимости $h(t)$ с последующим решением алгебраического уравнения.

б) Соотношение 3.20 ($R=5\mu\text{м}$, $V=20\mu\text{м/с}$) дает значение для гидродинамической силы, действующей на сферу, уже на расстоянии между поверхностями $1\ \mu\text{м}$ величину порядка $25\ \text{пН}$, что соответствует отклонению кантилевера порядка $0.25\ \text{нм}$. Из приведенных на рисунках 25а, 25б и 26 экспериментальных кривых видно, что измеренная сила на порядок больше, чем гидродинамическая сила, действующая на сферу. Это означает, что отклонение кантилевера связано не только с точечной силой, приложенной к сфере, но и с влиянием гидродинамического потока непосредственно на кантилевер.

3.2.2. Определение влияния кантилевера.

Кантилевер без прикрепленной сферы отклоняется под действием распределенного давления, вызванного гидродинамическим потоком при сближении/разведении поверхностей [24, 121]. Действие распределенного давления отражается на форме изгиба кантилевера и вносит вклад в расчёт чувствительности датчика позиции лазерного пятна и, соответственно, величины Δ_z .

Экспериментальная проблема, связанная с влиянием кантилевера на измерения сил гидродинамического сопротивления в тонкой пленке между сферой и плоскостью, заключается в том, что соотношение ширины кантилевера к его длине (w/L) для подавляющего большинства коммерческих кантилеверов находится в пределах $0.1 < w/L < 1$, а угол наклона кантилевера относительно подложки $\alpha \neq 0$. В работах Виноградовой и др. [24, 121] были получены аналитические решения для случаев узкого ($w/L \ll 1$) и горизонтального $\alpha = 0$ кантилеверов.

В тех же работах [24, 121] было показано, что даже для кантилевера с параметрами $w/L = 0.25$, решение для «узкого» кантилевера описывает отклонение под действием распределенного гидродинамического давления на расстояниях между кантилевером и подложкой больших $10\ \mu\text{м}$. Следовательно, при проведении экспериментов рационально использовать сферы с радиусами больше $5\ \mu\text{м}$ и кантилеверы с минимально возможным значением w/L . Однако сферы большого

радиуса для точных измерений сил, как правило, не подходят, поскольку качество поверхности, в основном, из-за большой шероховатости достаточно низкое.

Для работы с малыми сферами автором предлагается зонд, состоящий из двух сфер, прикрепленных друг на друга, и образующие форму «снеговика» (см. рисунок 11). Такой зонд позволяет держать достаточно большим (10 –20 мкм) минимальное расстояние между кантилевером и подложкой, и, в то же время, использовать в качестве сферы-зонда сферы малого радиуса. Тем не менее, в этом случае возможен нежелательный вклад, связанный с влиянием большой сферы на отклонение кантилевера, не связанное с силами действующими на рабочие поверхности. Можно показать, что величина этого вклада должна быть пропорциональна $R_2^2/2R_1$. Подставляя значения $R_2 = 5\mu\text{м}$, $R_1 = 1.85\mu\text{м} \approx 0.5h$ в выражение 3.20, получим, что максимальная поправка для данных значений составляет порядка 2.5 пН, что находится в пределах ошибки измерений.

Асимптотическое решение для отклонения узкого кантилевера под действием распределенного давления согласно [24, 121] имеет вид:

$$\Delta_z^{Г_{кл}} = \frac{3}{8 \cdot k} \cdot |V| \cdot \eta \cdot L \cdot \left(\frac{w}{H}\right)^3 \cdot \frac{4\beta}{3} \cdot \left[1 - \frac{3\beta}{2} + 3\beta^2 - 3\beta^3 \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)\right] \quad (3.21),$$

где $\beta = H/\sin\alpha \cdot L$, α - угол наклона кантилевера относительно подложки, H – расстояние между концом кантилевера и подложкой. Выражение (3.21) позволяет рассчитать отклонение кантилевера для любых используемых в экспериментах углов наклона (3°-20°). При увеличении угла наклона согласно 3.21 уменьшается гидродинамическая сила на кантилевер, что позволяет также, наряду с использованием «снеговика», минимизировать его вклад. Выражение (3.21) было получено в предположении, что $H \gg \frac{F_{Г_{кл}}}{k}$ и $d\left(\frac{F_{Г_{кл}}}{k}\right)/dt \ll V$. В АСМ оба эти условия выполняются, так как $H \approx 2R$ - величина порядка 3-10 мкм, в то время как отклонение кантилевера не превышает, как правило, 20 нм. Таким образом, даже при малых расстояниях между сферой-зондом и подложкой скорость отклонения

кантилевера мала, что позволяет использовать величину V вместо $\frac{dH}{dt}$ в выражении (3.21).

3.2.3. Теоретическое исследование кривой. Баланс сил для кантилевера со сферой.

Баланс сил, для системы «кантилевер со сферой/подложка» в условиях АИВМ имеет следующий вид:

$$k \cdot \Delta z = F_{\Gamma_{кл}} + (F_{\Gamma_{сфера}} + F_{нов}) \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \cos \alpha - \frac{1}{2} \right)$$

где $F_{нов}$ - поверхностная сила. Поверхностную силу можно рассчитать, если система подчиняется теории ДЛФО или определить экспериментально в ходе квазиравновесных измерений.

Гидродинамическая сила, действующая на кантилевер, при условии использования узкого кантилевера с прикрепленной сферой большого радиуса (>5 $\mu\text{м}$) или с зондом типа «снеговик», может быть рассчитана согласно выражению 3.21.

Для определения влияния кантилевера были измерены динамические кривые со сферой радиуса 5 мкм и с зондом «снеговик», в котором сфера с радиусом 4.1 $\mu\text{м}$ была прикреплена к вершине сферы с радиусом 5 $\mu\text{м}$. Параметры используемого кантилевера: $L=450$ $\mu\text{м}$, $w=52$ $\mu\text{м}$, при этом отношение ширине к длине составило 0.12, что позволяет использовать аппроксимацию узкого кантилевера. Диапазон перемещения пьезотранслятора составлял 9 $\mu\text{м}$. Таким образом, в первом случае расстояние между кантилевером и подложкой менялось в пределах от 19 до 10 $\mu\text{м}$, а во втором случае - от 27.2 до 18.2 $\mu\text{м}$.

При совмещении полученных кривых образуется единая зависимость, соответствующая диапазону перемещения кантилевера от 27.2 до 10 $\mu\text{м}$ (рисунок 27а). Используя выражение 3.21, была оценена гидродинамическая сила на кантилевер для экспериментально определенного значения угла кантилевера относительно подложки (3°). Из рисунка видно, что теоретическая кривая хорошо описывает эксперимент с точностью до постоянной. Это позволяет утверждать, что,

при данной постановке эксперимента, влияние кантилевера на измеряемое взаимодействие может быть исключено путем вычитания теоретической кривой с поправкой на постоянную. Для сравнения на рисунке 27б приведены теоретические кривые для других значений углов. Из рисунка видно, что, во-первых, без экспериментального определения угла между кантилевером и подложкой с помощью видеомикроскопа невозможно корректно проводить теоретическую аппроксимацию, а, во-вторых, наличие неизвестной постоянной не может повлиять на точность подгонки, так как форма кривой крайне чувствительна к углу наклона.

Наличие затухающих осцилляций кантилевера на больших расстояниях может быть связано с инерцией, вследствие большого ускорения движения пьезотранслятора в момент изменения направления перемещения, где скорость растет от $\sim -10^1$ $\mu\text{м/с}$ до $+10^1$ $\mu\text{м/с}$ в течение нескольких наносекунд.

Реальный угол между кантилевером и подложкой может отличаться от угла держателя вследствие изгиба самого кантилевера в точке его крепления к микрочипу (см. рисунок 5в). В этом случае необходимо именно боковое видеонаблюдение за измерением, что невозможно осуществить ни в одной из коммерческих АСМ-установок.

Согласно вышеописанной процедуре учета вклада кантилевера был проведен анализ силовых кривых в динамических условиях между:

а) молекулярно гладкой гидрофильной кремниевой пластиной и гидрофильной кварцевой сферой ($R = 1.85$ $\mu\text{м}$), прикрепленной к сфере из боросиликатного стекла ($R = 5$ $\mu\text{м}$);

б) молекулярно гладкой гидрофильной кремниевой пластиной и гидрофильной сферой из боросиликатного стекла ($R = 5$ $\mu\text{м}$);

в) гладкой гидрофобной полистирольной поверхностью и гидрофобной полистирольной сферой ($R = 4.38$ $\mu\text{м}$), прикрепленной к сфере из боросиликатного стекла ($R = 5$ $\mu\text{м}$);

Анализировались кривые, измеренные при скорости подложки 20 $\mu\text{м/с}$, при которой влияние силы гидродинамического сопротивления достаточно

велико, чтобы были заметны возможные отклонения от теорий Рейнольдса или ДЛФО. Анализ проводился следующим способом: для «дальнего участка» экспериментальной кривой проводилась аппроксимация влияния кантилевера и теоретическая кривая отклонения кантилевера вычиталась из полной экспериментальной кривой.

Полученная кривая ($F_{\text{эксперимент}} - F_{\text{кантилевер}}$), таким образом, соответствует силе, действующей на рабочую сферу $F_{\text{сфера}}$.

Теоретическая модель для вычисления $F_{\text{сфера}}$ может быть определена как:

$$F = F_r + F_{\text{нов.}} = \frac{h + V \cdot t}{k} = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R \cdot \left(\frac{dh}{dt} \right) \cdot \left(1 + \frac{R}{h} f^* \right) + A \cdot \exp\left(\frac{-h}{B} \right) \quad (3.22),$$

где A и B – параметры экспоненциально убывающей поверхностной силы.

Теоретический расчет силы действующей на сферу проводился как путем численного решения дифференциального уравнения (3.22), так и с использованием значений $\frac{dh}{dt}$, полученных численным дифференцированием экспериментальной зависимости $h(t)$. Параметры A и B вычислялись по силовой

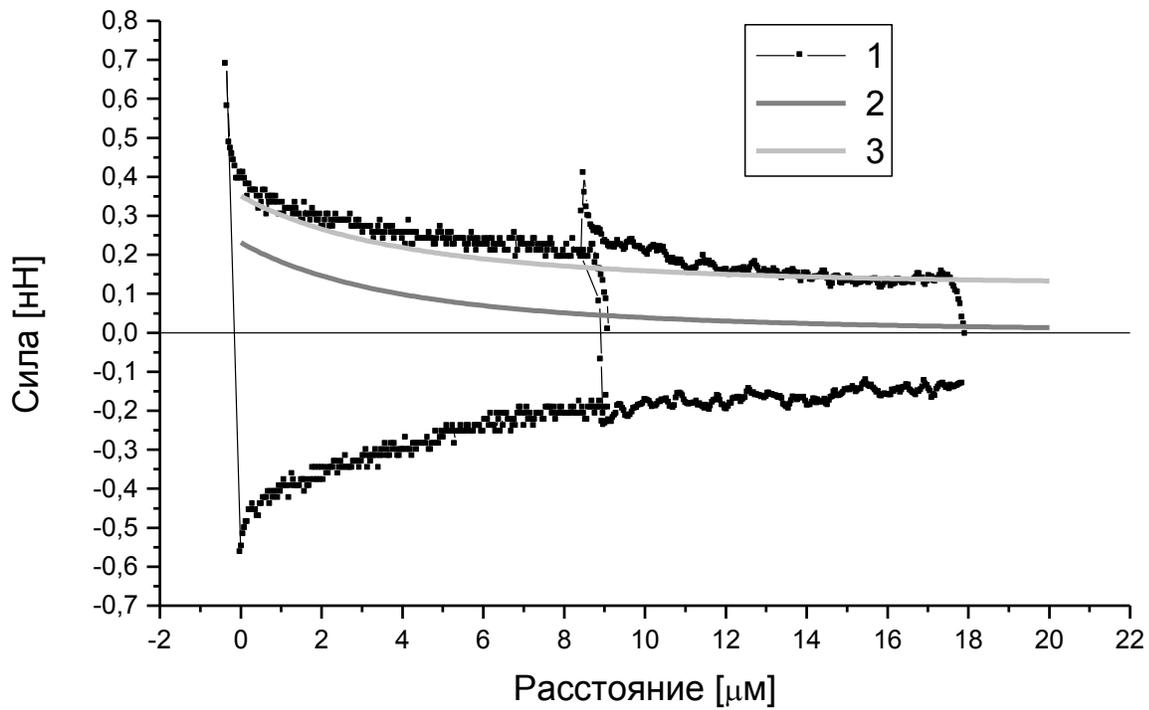


Рисунок 27 а.

1 – Совмещенная «доконтактная» кривая в диапазоне расстояний между кантилевером и подложкой от 27.2 до 10 μм. Угол наклона кантилевера 3°.

2 - Теоретическая кривая, рассчитанная по выражению 3.21, с экспериментальным значением для угла наклона кантилевера.

3 – Теоретическая кривая (2), сдвинутая по оси ординат на постоянную (0.12 нН).

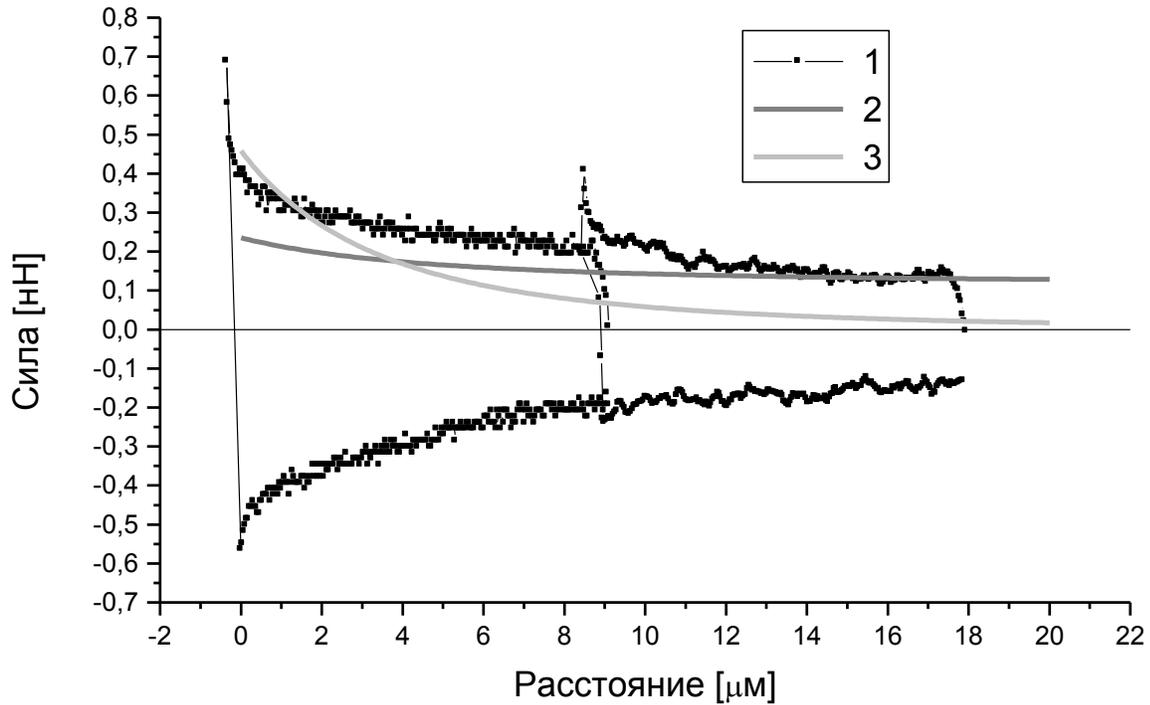


Рисунок 27 б.

1 - Совмещенная «доконтактная» кривая в диапазоне расстояний между кантилевером и подложкой от 27.2 до 10 μm. Угол наклона кантилевера 3°.

2 - Теоретическая кривая, рассчитанная по выражению 3.21, для угла наклона кантилевера 5° (сдвиг 0.12 нН)

3 - Теоретическая кривая, рассчитанная по выражению 3.21, для угла наклона кантилевера 0.1°.

кривой, измеренной при скорости $1\text{ }\mu\text{м/с}$. Полученная при таких условиях силовая кривая даже для сферы с радиусом $5\text{ }\mu\text{м}$ соответствует поверхностной силе (выполняется условие $F_r \ll F_{nos}$) на расстояниях $h > 1\text{ нм}$.

Из рисунка 28а видно, что в случае гидрофильных поверхностей экспериментальный результат прекрасно описывается выражением 3.22 для случая нулевой длины проскальзывания, при этом результаты численного решения и расчета с использованием экспериментальных значений dh/dt совпадают. Для наглядности на рисунке 28б приведена разница между теоретической (численный метод) и экспериментальной кривой гидродинамической силы на сферу. Из рисунка видно, что расхождение эксперимента с теоретическими предсказаниями находится в пределах ошибки измерений.

В случае гидрофобных полистирольных поверхностей наблюдались кривые первого типа (см. раздел 4.1.), так как концентрация электролита составляла 1×10^{-3} моль/л. На рисунке 29 представлено сравнение экспериментальной и теоретической кривой рассчитанной по выражению (3.22) (эмпирический метод) для длины проскальзывания равной 4 нм , с абсолютной ошибкой $\pm 1\text{ нм}$. Параметры A и B вычислялись по кривой, измеренной при скорости $1\text{ }\mu\text{м/с}$, путем линеаризации методом наименьших квадратов в полулогарифмических координатах участка $h > 20\text{ нм}$. Из рисунка видно, что с учетом скольжения кривая может быть хорошо описана теоретически на участке предшествующем скачку (для сравнения приведены кривые, рассчитанные для длин скольжения 50 нм (4) и 100 нм (5)).

Расчет силы гидродинамического сопротивления (кривая 3) для случая взаимодействия поверхности с нулевой длиной скольжения с пузырьком ($b \rightarrow \infty$, $f^* \rightarrow 0.25$) показал, что хотя в системе и есть скольжение, наличие которого может свидетельствовать о формировании нанопузырьков в тонкой пленке

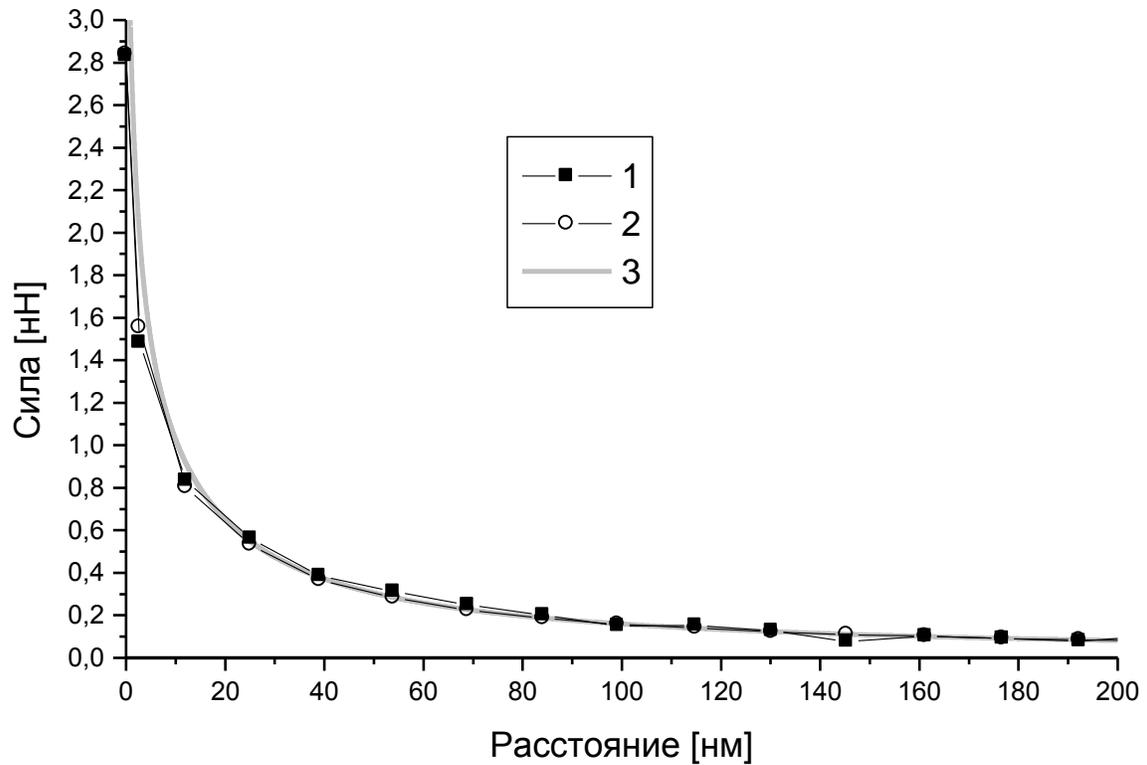


Рисунок 28 а.

1 – Экспериментально измеренная сила, действующая на стеклянную сферу ($R = 5.31 \mu\text{m}$).

2 – Гидродинамическая сила, рассчитанная по выражению (3.22.), с использованием экспериментальных значений $\frac{dh}{dt}$. Длина скольжения $b = 0$.

3 – Численное решение уравнения (3.22). Длина скольжения $b = 0$.

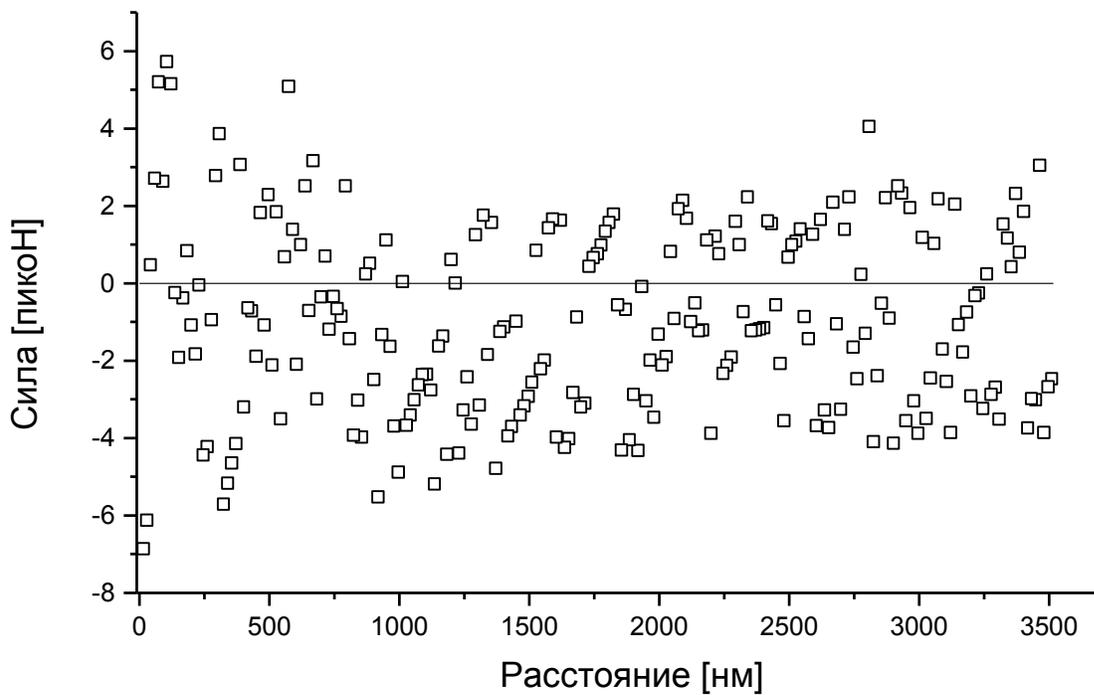


Рисунок 28 б.

Разница между экспериментально измеренной гидродинамической силой и теоретическим расчетом.

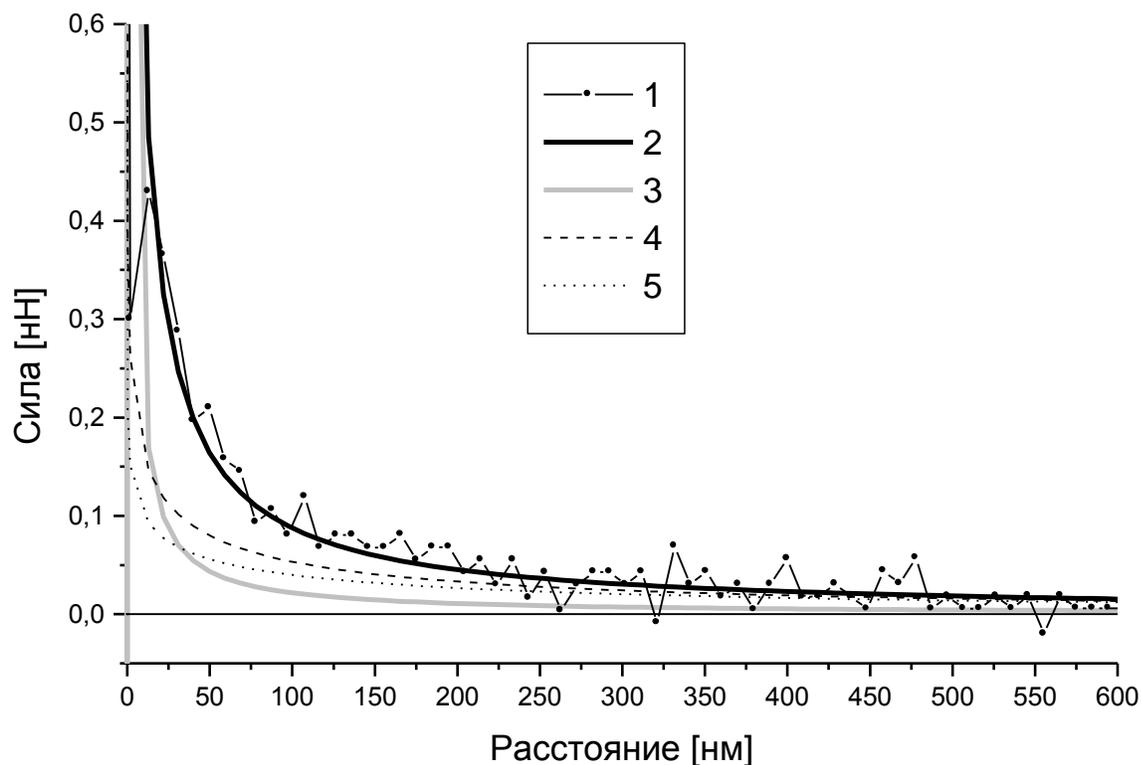


Рисунок 29.

1 – Динамическая силовая кривая, измеренная при взаимодействии полистирольной сферы ($R = 4.28 \mu\text{m}$), прикрепленной к сфере из боросиликатного стекла ($R = 5 \mu\text{m}$), с плоской полистирольной поверхностью.

2 - Теоретическая кривая, рассчитанная по выражению 3.22. Длина скольжения $b = 4 \text{ nm}$.

3 - Теоретическая кривая, рассчитанная по выражению 3.22 для случая бесконечной длины скольжения вблизи одной поверхности (пузырь), и $b = 0 \text{ nm}$ вблизи другой поверхности.

4 - Теоретическая кривая, рассчитанная по выражению 3.22. Длина скольжения $b = 50 \text{ nm}$.

5 - Теоретическая кривая, рассчитанная по выражению 3.22. Длина скольжения $b = 100 \text{ nm}$.

между гидрофобными поверхностями (см. раздел 4.1.), тем не менее, их свойства должны существенно отличаться от макроскопических пузырей. С другой стороны длина скольжения 4 нм меньше, чем характерный размер шероховатостей микросферы (~10нм), что может приводить к существенному снижению длины скольжения 64 по сравнению с гладкими поверхностями. Уменьшение длины скольжения при увеличении шероховатости может приводить к тому, что полученная нулевая длина скольжения для гидрофильных поверхностей, также является следствием шероховатости стеклянных (RMS~2нм) или кварцевых сфер (RMS~0.5нм).

3.2.4. Сравнение АИВМ и АИС Израэлашвили с позиций исследования динамических взаимодействий.

Экспериментальное подтверждение разработанной ранее в работе [24] теоретической модели позволяет провести сравнение параметров динамических измерений в АСМ и АИС Израэлашвили.

АИС (Израэлашвили)		АИВМ	
«+»	«-»	«+»	«-»
Высокая разрешающая способность в измерении расстояния между поверхностями.	При больших скоростях силовые кривые мало чувствительны к изменению скорости.	При больших скоростях силовые кривые очень чувствительны к изменению скорости	Отсутствие возможности прямого измерения расстояния между поверхностями
Нет влияния на результаты измерений вязкого потока на кантилевер	Большая деформация	Деформация мала	Существенный вклад вязкого потока на кантилевер в величину его отклонения.
	Скорость сдвига не более 10^2-10^3 с^{-1}	Скорость сдвига 10^5-10^6 с^{-1}	

Наиболее существенным различием АИС и АИВМ с точки зрения исследования сил гидродинамического сопротивления является скорость сдвига. Скорость сдвига – градиент латеральной скорости течения жидкости в направлении z (координата z совпадает с осью взаимодействующих поверхностей). Максимальная скорость сдвига для геометрии сфера-плоскость при условии отсутствия скольжения определяется как [63]:

$$|\dot{\gamma}|_{\max} = \frac{9\sqrt{2}}{16\sqrt{3}} \cdot \frac{\sqrt{R}}{h^{3/2}} \cdot \left| \frac{dh}{dt} \right| \cong 0.46 \cdot \frac{\sqrt{R}}{h^{3/2}} \cdot \left| \frac{dh}{dt} \right|.$$

Подставляя типичные экспериментальные значения в выражение для $|\dot{\gamma}|_{\max}$ ($R = 5 \text{ мкм}$, $V = 20 \text{ мкм/с}$, $h = 1 \text{ нм}$, $\frac{dh}{dt} = 3.1 \text{ мкм/с}$) получим, что при обычных условиях проведения гидродинамического эксперимента в АИВМ $|\dot{\gamma}|_{\max} \approx 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Широкий диапазон скоростей сдвига позволяет исследовать зависимость вязкости неньютоновских от $|\dot{\gamma}|$, что имеет большое практическое значение, например, в нефтяной промышленности и машиностроении. С другой стороны важным параметром жидкости является обратное время релаксации ($\lambda_{\text{жс}}^{-1}$), и если скорость сдвига больше чем ($\lambda_{\text{жс}}^{-1}$), то жидкость проявляет эластические свойства, изучение которых представляет большой интерес.

Исходя из сравнения, представленного в таблице, можно сделать вывод о том, что АСМ метод позволяет изучать высокодинамические явления, в то время как АИС Израэлашвили позволяет более точно разделять вклады различных явлений вследствие отсутствия вклада кантилевера.

3.3. Выводы по главе 3.

1. Разработан метод исследования с помощью АИВМ линейного натяжения, основанный на измерении краевых углов на единичных микросферах. Также показана возможность измерения краевых углов на границе жидкость-жидкость, что расширяет возможности ранее разработанного метода [22].
2. Обнаружена зависимость краевого угла полистирольных микросфер от радиуса и установлено влияние шероховатости поверхности на линейное натяжение на границе жидкость-газ-микросфера. Проведенные оценки влияния шероховатости на эффективное линейное натяжение микрочастиц позволяет качественно объяснить наблюдаемый результат, не подвергая пересмотру известные теоретические модели.
3. Экспериментально показано, что гидродинамическое взаимодействие в АИВМ может быть описано теоретической моделью, разработанной в работах [24, 121], если расстояние между кантилевером и подложкой остается меньше 10 $\mu\text{м}$. В случае применения разработанного в настоящей диссертации дизайна зонда «снеговик» это условие может быть легко выполнено даже при использовании сфер с малым радиусом. Также показано, что для правильного определения поправки, учитывающей отклонение кантилевера под действием распределенной силы, необходимо точно знать реальный угол между кантилевером и подложкой, что может быть осуществлено только с помощью бокового видео наблюдения, которое, в отличие от всех коммерческих установок, реализовано только в АИВМ.
4. Показано, что гидродинамическое взаимодействие между гидрофобными поверхностями из полистирола может быть описано теоретически с учетом проскальзывания жидкости вблизи гидрофобной поверхности. При этом установлено, что в исследованной системе длина скольжения составила 4 нм.

4. Исследования сложных систем.

4.1. Взаимодействия между полистирольными латексами и плоской полистирольной поверхностью в водных растворах электролита.

Полистирольные латексы не только широко применяются в промышленности, но и служат модельной системой для исследования устойчивости коллоидов. Традиционно считается, что взаимодействие в системе полистирольных латексов подчиняется потенциалу ДЛФО.

Однако прямые измерения сил между полистирольными латексными микросферами или между микросферой и плоской полистирольной поверхностью [127, 128, 24] показали, что эта система сложна с точки зрения поверхностного взаимодействия. Во-первых, полистирольные микросферы имеют значительную шероховатость [127, 24] (также см. рисунок 22). Во-вторых, они гидрофобны [24] (также см. раздел 3.1). В-третьих, они имеют поверхностный потенциал порядка -80 ± 15 мВ ($I=1 \times 10^{-4}$ М) [129, 130, 106, 107].

Используя новые возможности, предоставляемые АИВМ, автор ставил задачу провести систематическое исследование взаимодействия между латексной сферой и полистирольной полоской поверхностью с контролируемыми значениями краевых углов и топографии в растворах 1:1 электролита в широком диапазоне концентраций. Решение поставленной задачи должно дополнить понимание механизма и характера взаимодействий в данной системе.

Впервые показано, что:

а) механизм взаимодействия даже для одной пары поверхностей при одинаковых экспериментальных условиях может быть различным;

б) характер взаимодействия зависит как от концентрации электролита, так и от краевого угла микросферы.

Также обсуждается различие и схожесть полученных результатов с ранее проведенными измерениями сил между полистирольными поверхностями [127, 128, 24].

4.1.1. Методика проведения эксперимента. Метод первого прохода.

АСМ измерениям поверхностных сил свойственен динамический характер [120]. При проведении АСМ силового эксперимента подложка постоянно находится в движении, задаваемом осциллирующим пьезотранслятором. При таком способе проведения экспериментов (в частности в [127, 128]) поверхности постоянно приводятся в контакт и, затем, разводятся. При этом, обычно, не придается значения различию между первым взаимодействием между поверхностями и последующими, поскольку предполагается, что характер взаимодействия не зависит от «предыстории» взаимодействующих поверхностей. Это предположение выполняется, когда в системе отсутствуют неравновесные взаимодействия и не происходит необратимых процессов, вызванных силовым взаимодействием между поверхностями. Однако, как было показано в работе [24], первое взаимодействие между поверхностями может отличаться от последующих. Так, в случае исследования гидрофобных силанизированных кварцевых микросфер было обнаружено, что коалесценция нанопузырей в тонком слое между гидрофобными поверхностями [24] происходит в момент именно первого контакта между поверхностями, в результате чего первое взаимодействие отличается от последующих.

Для исследования систем, в которых наблюдается неравновесное взаимодействие, используется метод первого прохода [24]. Применение данного метода может быть осуществлено в АИВМ, поскольку он позволяет четко управлять сближением и разведением поверхностей до того, как они были приведены в контакт. Суть метода очень проста: существует возможность точно указать порядковый номер сближения поверхностей, в т.ч. измерить взаимодействие между поверхностями, невозмущенными контактом. Когда система

достигает стационарного состояния, и взаимодействия отличаются друг от друга в пределах статистической ошибки, говорят о т.н. «поздних взаимодействиях».

Метод первого прохода вводит дополнительную дискретизацию измерений. В процессе статистической обработки результатов брались средние значения для поздних взаимодействий для одной пары поверхностей. Велось усреднение по единым индексам взаимодействий для различных пар исследуемых поверхностей.

Варьирование краевого угла осуществлялось путем изменения времени промывки полистирольных сфер, находящихся в виде суспензии в растворе анионного ПАВ. На сферах, не подвергавшихся промыванию, краевой угол составлял порядка 30° .

Силовые кривые измерялись при скорости сближения поверхностей $0.5 - 0.3$ $\mu\text{м/с}$. Обработка экспериментальных данных проводилась по методике, описанной в разделе 2.2.

4.1.2. Взаимодействие латексных сфер с плоской поверхностью.

На рисунках 30 и 31 представлены типичные силовые кривые для взаимодействия полистирольных сфер и плоской поверхности из полистирола.

Первое взаимодействие между поверхностями характеризуется скачком в контакт на расстояниях порядка 3-15 нанометров. При этом расстояние скачка прямо пропорциональна величине краевого угла микросферы (рисунок 32, открытые символы). Для краевых углов порядка $30-40^\circ$ скачок в контакт отсутствует, при этом на всем протяжении кривой суммарная сила имеет положительный знак – наблюдается отталкивание.

Последующие взаимодействия можно было разделить на два типа. Первый тип характеризуется увеличением расстояния скачка, по сравнению с первым взаимодействием, которое достигало величин 20-60 нанометров. После второго-третьего взаимодействия значения расстояния скачка оставались

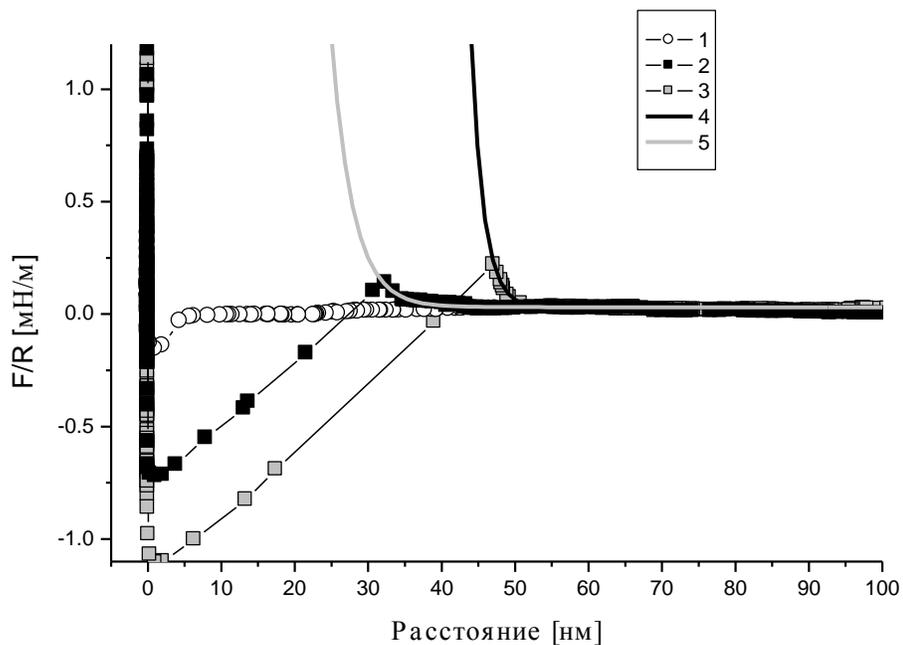


Рисунок 30.

Типичные силовые кривые, измеренные при взаимодействии полистирольной сферы с плоскостью в растворе KCl с концентрацией 1×10^{-2} моль/л .

1 – 1-ое взаимодействие; 2 – 2-ое взаимодействие; 3 – 5-ое взаимодействие; 4,5 – экспоненциальные кривые.

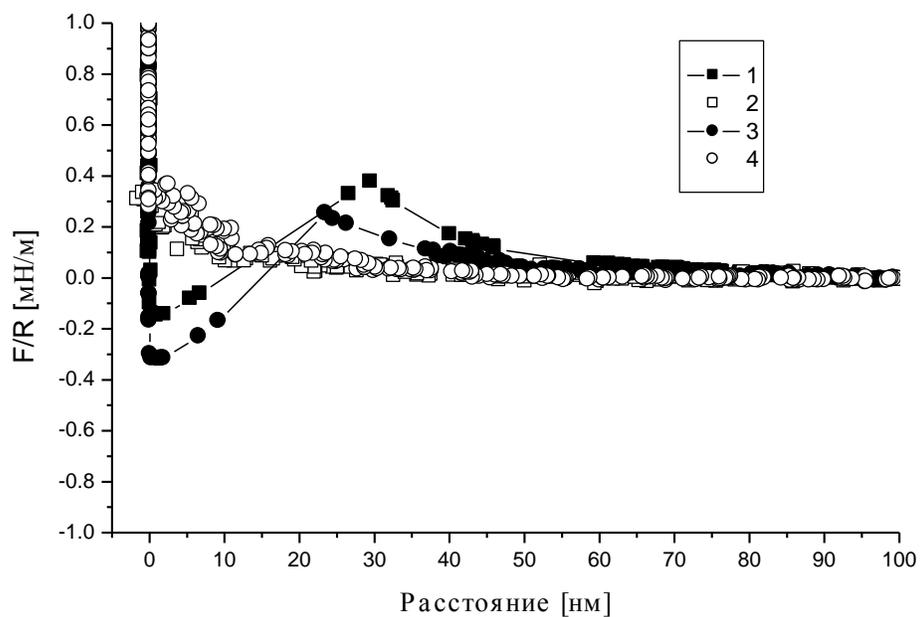


Рисунок 31.

Типичные силовые кривые, измеренные при взаимодействии полистирольной сферы с плоскостью в растворе KCl с концентрацией 1×10^{-4} моль/л .

1 – 1-ое взаимодействие; 2 – 2-ое взаимодействие; 3 – 6-ое взаимодействие; 4 – 7-ое взаимодействие.

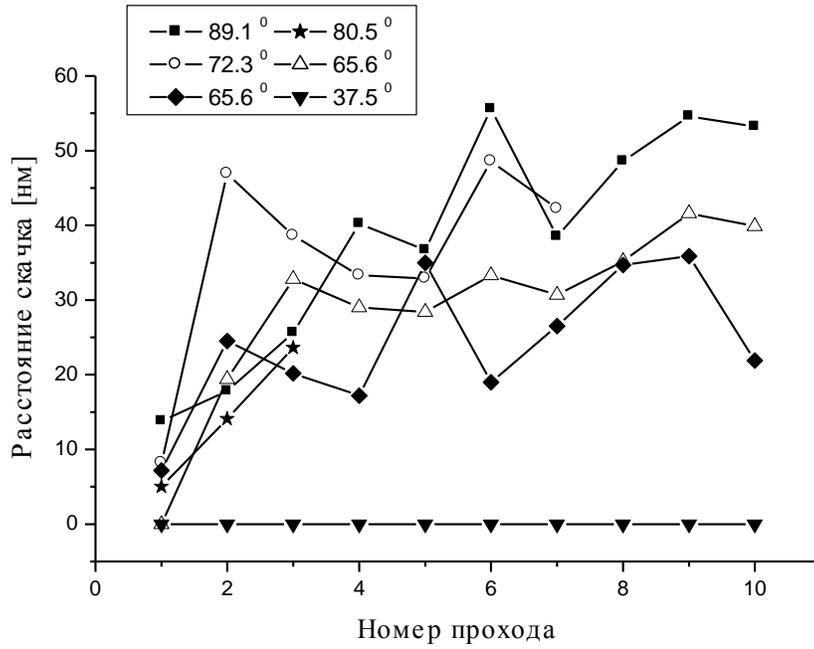


Рисунок 32.

Зависимость расстояния скачка от номера взаимодействия (первый тип) для сфер с разными краевыми углами.

постоянными с разбросом относительного среднего значения ± 10 нм. На рисунке 32 (сплошные символы) представлена зависимость расстояния скачка от номера прохода для разных краевых углов. Обнаружена четкая корреляция между краевым углом и величиной скачка. На рисунке 33 представлена зависимость средней дистанции скачка от краевого угла. Такой тип взаимодействия наблюдался как при низких (1×10^{-4}), так и более высоких 1×10^{-2} и 1×10^{-3} концентрациях электролита.

Обнаруживается сходство характера этого типа взаимодействия с взаимодействием между гидрофобизованными кварцевыми микросферами [24].

Второй тип взаимодействия возникал только при низких концентрациях электролита 1×10^{-4} моль/л (рисунок 31 открытые символы). Этот тип взаимодействия характеризуется суммарной силой отталкивания. Здесь силовые кривые характеризовались высокой воспроизводимостью для всех исследованных микросфер, при этом суммарная сила (F/R) не зависела ни от номера прохода, ни от краевого угла, ни от размера микросфер. В процессе последовательных взаимодействий между поверхностями кривые второго и первого типа чередовались в случайном порядке.

4.1.3. Сопоставление экспериментальных данных с теорией ДЛФО.

Для анализа взаимодействия первого и второго типа, а также взаимодействия при первом сближении было проведено сопоставление экспериментальных данных с теорией ДЛФО. Проведенный анализ может позволить найти причины и механизмы обнаруженных взаимодействий. Для сравнения экспериментальных данных с теорией ДЛФО использовался алгоритм Чэна –Пэшли-Вайта [131].

Для силовых кривых первого типа, полученных в экспериментах в чистой воде, сопоставление не проводилось, поскольку в чистой воде дебаевская длина очень велика (порядка 300 нм) и не определена достаточно четко.

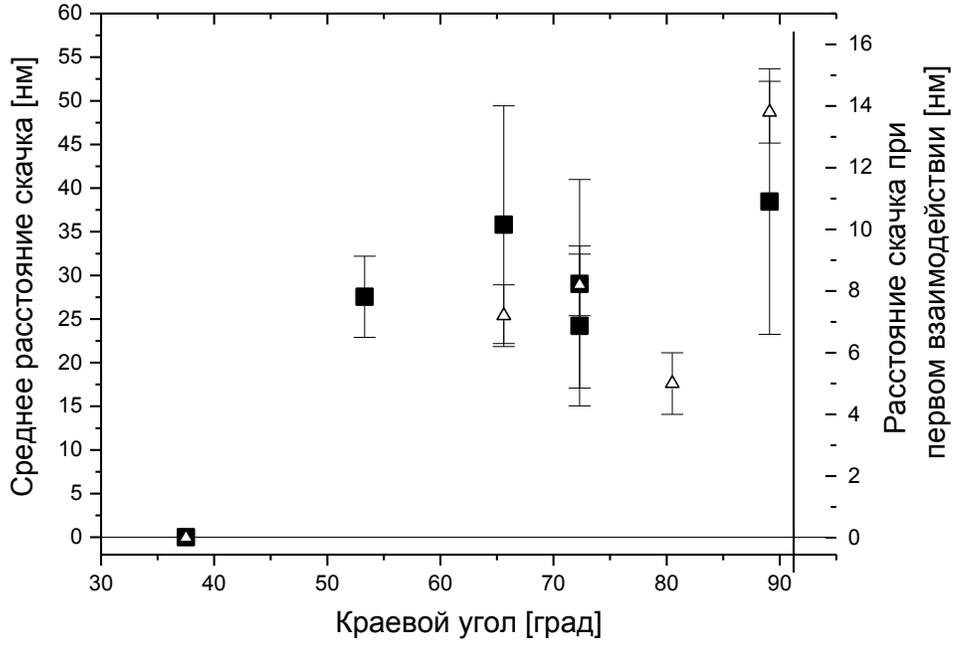


Рисунок 33.

Зависимость среднего расстояния скачка (\blacksquare) и расстояния скачка при первом взаимодействии (\triangle) от краевого угла микросферы.

Это обстоятельство может существенно повлиять на точность аппроксимации сил двойного слоя, что может привести к неверным выводам.

4.1.3.1. Взаимодействие при первом сближении.

Как указывалось выше, для анализа экспериментальных данных необходимо различать первое и последующие взаимодействия между поверхностями. Проведенный в настоящей работе эксперимент показал разброс значений дистанции скачка, а, следовательно, и силы даже для первого взаимодействия. В отдельных случаях это взаимодействие составляло 5 нм, в других случаях 15 и даже 20 нм. Это означает, что для исследуемой системы первое взаимодействие не всегда связано только с притяжением под действием сил Ван-дер-Ваальса, которое, при использовании мягкого кантилевера с постоянной 0.05 Н/м и сферы с максимальным радиусом 4.38 $\mu\text{м}$, должно приводить к скачку на расстоянии менее 5 нм.

Увеличение дистанции скачка в условиях АИВМ, где невозможно прямо измерить расстояние между поверхностями, может быть следствием деформации поверхностей полистирола вследствие адгезионного контакта. В работе О.И. Виноградовой [24] было показано, что в случае исследуемых полистирольных поверхностей имеет место только упругая, а не пластическая [132, 133] деформация. Оценка упругой деформации используемого в эксперименте полистирола, в соответствии с теорией ДКР [92] позволяет оценить, что значение для центрального смещения должно превышать 3-4 нм. Таким образом, принимая во внимание деформацию, можно утверждать, что взаимодействие при первом проходе для большинства частиц возникает вследствие силы Ван-дер-Ваальса. Увеличение расстояния скачка при увеличении краевого угла может быть связано с уменьшением поверхностного потенциала микросфер, вследствие уменьшения концентрации адсорбированных анионных ПАВ, удаляемых в процессе промывки.

Однако в некоторых случаях дистанция скачка превышала 8-9 нм, и данный результат никак не может быть объяснен наличием только сил Ван-дер-Ваальса и контактной деформации. Возможно, что в данном случае взаимодействие является

следствием захваченного (удержанного) газа в полостях шероховатой поверхности полистирольной сферы. Данный результат позволяет как подтвердить, так и опровергнуть выводы сделанные в работе [127]. С одной стороны, первое взаимодействие между полистирольными латексами может быть описано действием сил Ван-дер-Ваальса (с учетом упругой деформации), а, с другой, всегда существует вероятность захвата микропузырьков газа шероховатой поверхностью.

4.1.3.2. Взаимодействие первого типа.

Как уже было отмечено, силовые кривые первого типа имеют участок отталкивания, следующий непосредственно перед скачком. Данный участок отталкивания может быть аппроксимирован экспоненциальной функцией. Результат аппроксимации экспоненциальной кривой показал, что для всех концентраций электролита корреляционная длина совпадала с дебаевской длиной! И это при том, что точки максимума силы отталкивания, после которой происходит скачок, находятся на расстояниях 30 - 60 нм от поверхности. Схожее наблюдение было сделано ранее в работе [127].

Если принять, что позиция максимума силы соответствует позиции эффективной поверхности заряда, предположив при этом, что силы двойного слоя относятся именно к этой поверхности, то кривые можно аппроксимировать в рамках классической теории ДЛФО с потенциалами от -30 до -60 мВ. Полученные потенциалы совпадают с дзета-потенциалами, измеренными для газовых пузырей [134, 135].

Данный факт может служить доказательством того, что причина такого взаимодействия гидрофобных полистирольных латексов с плоской поверхностью совпадает с предложенной ранее [24, 136, 137] моделью долгоживущих нано-пузырей, возникающих в жидкой пленке между гидрофобными поверхностями в результате их первого контакта. Контакт поверхностей приводит к формированию кавитационных полостей бóльшего размера, что объясняет увеличение расстояния скачка в контакт после первого взаимодействия. С другой стороны, наблюдаемый эффект качественно совпадает с АСМ-измерениям сил между полистирольными

поверхностями, проведенных в работах [127, 128]. Однако в этих работах не были проведены измерения первого взаимодействия между поверхностями, и описанный результат относился лишь к так называемым. поздним взаимодействиям, что не позволяло однозначно утверждать, что формирование нанопузырьков возникает при первом контакте, а не вследствие захваченного газа. Как показывают результаты настоящей работы, явление захвата газа шероховатой поверхностью полистирола действительно имеет место, но исследования первого взаимодействия позволяют достоверно определить механизм взаимодействия первого типа.

Обсудим схожесть и различие полученного результата с вышеуказанными работами. В работе [128] было измерено взаимодействие между полистирольной латексной сферой и макроскопической полистирольной поверхностью: расстояние скачка было постоянным и составляло 30 нм. В работе [127] были получены схожие кривые для измерений взаимодействий между двумя латексными частицами, в этом случае расстояние скачка варьировало от 20 до 400 нм. Проведенные в настоящей работе исследования показали больший по сравнению с [128] разброс значений расстояния скачка и силы взаимодействия, также как и большее значение среднего расстояния скачка для поверхностей с краевым углом более 60 градусов. Для объяснения расхождений между исследованиями автора и работами [127, 128] необходимо учитывать параметры шероховатости и значения краевого угла исследуемых латексных микросфер. К сожалению, в [128] не приведена информация о силовой кривой и потенциале поверхности, а поверхности не охарактеризованы: не известны ни значение краевого угла, ни степень шероховатости поверхности латексной сферы, поэтому не представляется возможным сравнить результаты, полученные в [128] и автором. С другой стороны, автором наблюдалась гораздо меньший разброс расстояний скачка, чем в [127]. Причиной возможного расхождения может быть большая гидрофобность микросфер, использованных в работе [127]. Данный вывод можно подтвердить, используя результат, полученный в работе [24] при измерении взаимодействия между силанизированными кварцевыми микрочастицами, краевой угол на которых

был больше 90 градусов, а значения дистанции скачка составляли от 30 –200 нм. К сожалению, в работе [127] также не приведены значения краевых углов, используемых латексных сфер, чтобы подтвердить или опровергнуть сделанное предположение. Возможным объяснением может также служить большая эффективная шероховатость взаимодействующих поверхностей в случае взаимодействия двух полистирольных шероховатых сфер [127], в то время как в настоящих исследованиях шероховатая сфера взаимодействовала с гладкой плоской поверхностью.

Необходимо отметить расхождение результатов, полученных автором и в работе Ф.-Й.Шмитта и др. [138], с использованием MASIF. Это расхождение может быть связано с тем, что использованные в [138] поверхности имели гораздо меньшую шероховатость, но значительно больший радиус (2 мм), что существенно увеличивает деформацию поверхностей. С другой стороны используемый в [138] полистирол имеет несколько иную химическую природу по сравнению с латексами, для которых существенно влияние ПАВ, пришиваемых на поверхность в процессе эмульсионной полимеризации.

4.1.3.3. Взаимодействие второго типа.

Для анализа взаимодействия второго типа использовались литературные данные для значений дзета-потенциала плоской полистирольной поверхности и латексных микросфер. Согласно работам [129, 130], для гладкой полистирольной пленки дзета-потенциал в 10^{-4} растворе электролита всегда находился в пределах от –100 до –70 мВ. Согласно же данным, опубликованным в работах [129, 130, 106, 107], дзета-потенциал для полистирольных латексных сфер при 10^{-4} KCl находится в пределах -80 ± 15 мВ (проведенные в настоящей работе измерения дзета-потенциала дали для тех же условий значение -70 ± 5 мВ, что согласуется с литературными данными). Используя эти данные можно оценить минимальную ($\psi_{\text{плоскость}} = -70 \text{ мВ}$, $\psi_{\text{сфера}} = -65 \text{ мВ}$) и максимальную ($\psi_{\text{плоскость}} = -100 \text{ мВ}$, $\psi_{\text{сфера}} = -95 \text{ мВ}$) силу ДЛФО взаимодействия, возможную в исследуемой системе (оценка постоянной Гамакера, приведенная в работе [139] составила 0.95×10^{-20} Дж).

При проведении анализа и сопоставления эксперимента с теорией ДЛФО было сделано предположение, что эффективная поверхность заряда гладкая, а контакт между поверхностями является жестким. Аппроксимация велась в приближении постоянного потенциала, которое дает минимальное значение силы. На рисунке 34 показано, что экспериментально измеренная сила (для всех сфер) оказывается меньше, чем нижний предел ДЛФО предсказаний, ожидаемый в изучаемой системе.

Однако если учесть, что поверхностная плотность заряда полистирольных поверхностей зависит от условий их приготовления и полимеризации, то, возможно, по каким-то причинам значения поверхностных потенциалов микросфер и плоских пластин могли оказаться ниже измеренных. Теоретический расчет проводился, начиная с $\psi = -20$ мВ, путем увеличения потенциала до тех пор, пока, с одной стороны, сила притяжения Ван-дер-Ваальса доминировала бы только на расстояниях меньших 1-2 нм, а, с другой стороны, участок силовой кривой, соответствующий большим расстояниям между поверхностями, имел бы хорошее согласие с предсказаниями ДЛФО. Полученный результат был достигнут при значениях потенциалов $\psi_{\text{плоскость}} = -60$ мВ и $\psi_{\text{сфера}} = -50$ мВ. Однако даже с этими значениями потенциалов, теоретическая ДЛФО кривая оказывается выше экспериментальной. Это позволяет утверждать, что сила второго типа противоречит предсказаниями теории ДЛФО.

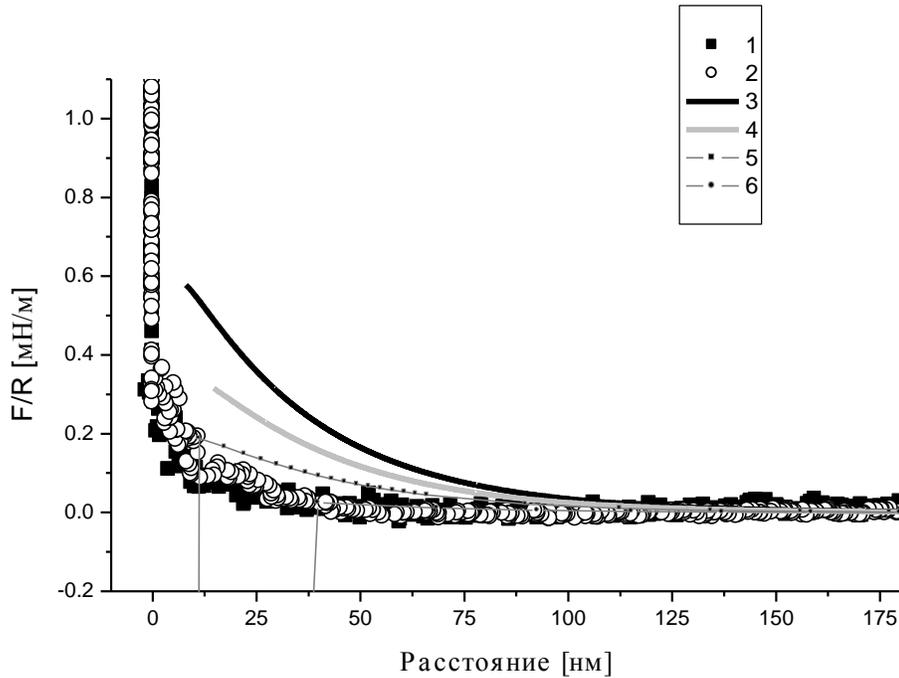


Рисунок 34. Взаимодействие 2-го типа.

1,2 – экспериментальные кривые, 3 – теоретическая ДЛФО кривая, рассчитанная для нижнего предела потенциалов $-70/-60$ мВ согласно литературным данным, 4 – теоретическая ДЛФО кривая, рассчитанная для потенциалов $-60/-50$ мВ путем подгонки дальнедействующей части взаимодействия, 5 - теоретическая ДЛФО кривая, рассчитанная для гипотетических потенциалов $-40/-40$ мВ, 6 - теоретическая ДЛФО кривая, рассчитанная для гипотетических потенциалов $-20/-20$ мВ,

Таким образом, удалось доказать, что теория ДЛФО не может дать полное объяснение механизма взаимодействия между шероховатой полистирольной сферой и гладкой плоскостью. Можно сделать вывод о том, что мы наблюдаем не-ДЛФО притяжение между поверхностями, хотя суммарная сила остается отталкивающей. В работах [140, 141, 45] также было сообщено о силе притяжения, на основании чего был сделан неверный вывод о притяжении одинаково заряженных поверхностей. Впоследствии оказалось, что результаты этих работ есть артефакт, следствие гидродинамического взаимодействия между латексами в условиях эксперимента. В разделе 3.2 было показано, что в случае исследуемой модельной системы при используемых скоростях 0.5-0.3 м/с, влиянием гидродинамики на характер взаимодействия можно пренебречь.

Зависимость силы притяжения от расстояния можно получить вычитанием экспериментальной кривой из теоретической, рассчитанной по теории ДЛФО. Полученное дальнедействующее притяжение второго типа является экспоненциально убывающим $F/R \approx A \cdot \exp(-h/B)$ с параметрами $A=0/6$ мН/м и $B=30$ нм (рисунок 35). Безусловно, данный вывод справедлив только в рамках предположения о гладкости псевдоповерхности заряда для геометрически шероховатой поверхности. В работе [142] было установлено, что наличие шероховатостей приводит к занижению энергии взаимодействия по сравнению с предсказаниями ДЛФО. Полученный экспериментальный результат (заниженное значение силы по сравнению с предсказаниями теории ДЛФО) качественно согласуется с данным положением, хотя проведенные в [142] оценки были сделаны для значительно меньшего радиуса сферы и гораздо большего относительного размера шероховатостей по отношению к размеру частицы. Таким образом, наблюдаемый эффект не может быть только результатом шероховатости.

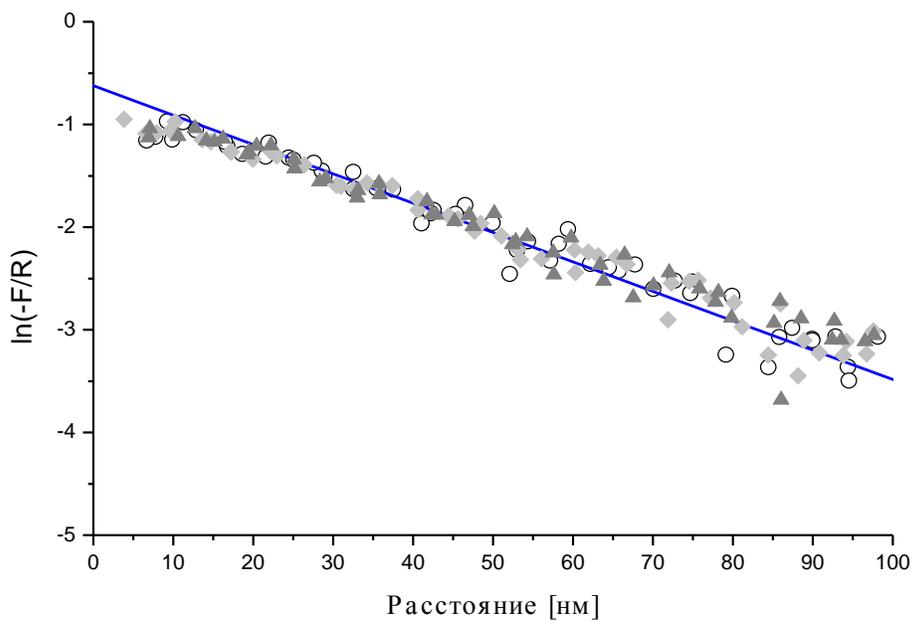


Рисунок 35.

Зависимость логарифма силы притяжения 2-го типа, отнесенной к радиусу, от расстояния между поверхностями. Различные символы соответствуют разным экспериментальным кривым. Сплошная линия – линейная аппроксимация, рассчитанная методом наименьших квадратов.

Дальнодействующее экспоненциально убывающее притяжение было найдено для большого количества гидрофобных систем: преимущественно для пленок Лангмюр-Блоджетт на слюдяной подложке [143], в некоторых случаях, для метилированной поверхности кварца или слюды [144], а также с адсорбированными ПАВ [145, 146]. Корреляционная длина наблюдаемого в настоящей работе недЛФО притяжения совпадала со значением дебаевской длины, поэтому можно сделать вывод о возможной электростатической природе этого притяжения. С другой стороны, наблюдаемая сила в случае полистирола значительно слабее (предэкспоненциальный множитель мал) по сравнению с ранее наблюдаемыми значениями для различных систем, что может быть следствием проникновения ионов внутрь сферы при её сближении с плоскостью.

Появление взаимодействия второго типа в чистой воде и в растворах электролита с низкими концентрациями, может служить указанием на сокращение времени жизни (меньшей стабильности) нанопузырьков, ответственных за притяжение первого типа в сильно разбавленных растворах. Данный вывод согласуется с ранее сформулированными гипотезами о том, что стабильность нанопузырей обусловлена электростатическими факторами [137, 136, 24].

4.2. Взаимодействие с микрокапсулами и клетками.

Исследованию различных аспектов взаимодействия между биологическими клетками с использованием АСМ посвящено достаточно большое количество работ [16-21, 31-33]. С другой стороны, активно ведутся поиски модельных систем, которые бы имели четкие и воспроизводимые физико-химические характеристики, и, в то же время, обладали некоторыми свойствами биологических клеток, такими как селективная проницаемость или селективная адгезия. Примером таких структур являются везикулы, представляющие собой полые сферические объекты, в которых разделяющая мембрана – это липидный бислой.

В работах [147-151] были разработаны методы получения капсул микронных размеров, которые, по аналогии с везикулами, представляют собой полые сферические (или неправильной формы) объекты, но мембранная структура которых образована сеткой разноименно заряженных полиэлектролитов.

На рисунке 36 представлена схема получения таких микрокапсул [152] . Суспензия микрочастиц, имеющих отрицательный поверхностный заряд, помещается в раствор катионного полиэлектролита. Молекулы полиэлектролита адсорбируются на поверхности частиц под действием электростатического притяжения разноименных зарядов. Суспензия центрифугируется и промывается чистой водой, в результате получается водная суспензия микрочастиц с адсорбированным слоем катионного полиэлектролита. Затем данную суспензию помещают в раствор анионного полиэлектролита, который, в свою очередь, адсорбируется на поверхности слоя катионного полиэлектролита под действием электростатического взаимодействия. Микрочастицы промываются и процесс повторяется. Таким образом, на частицу может быть нанесено контролируемое количество слоев молекул полиэлектролитов

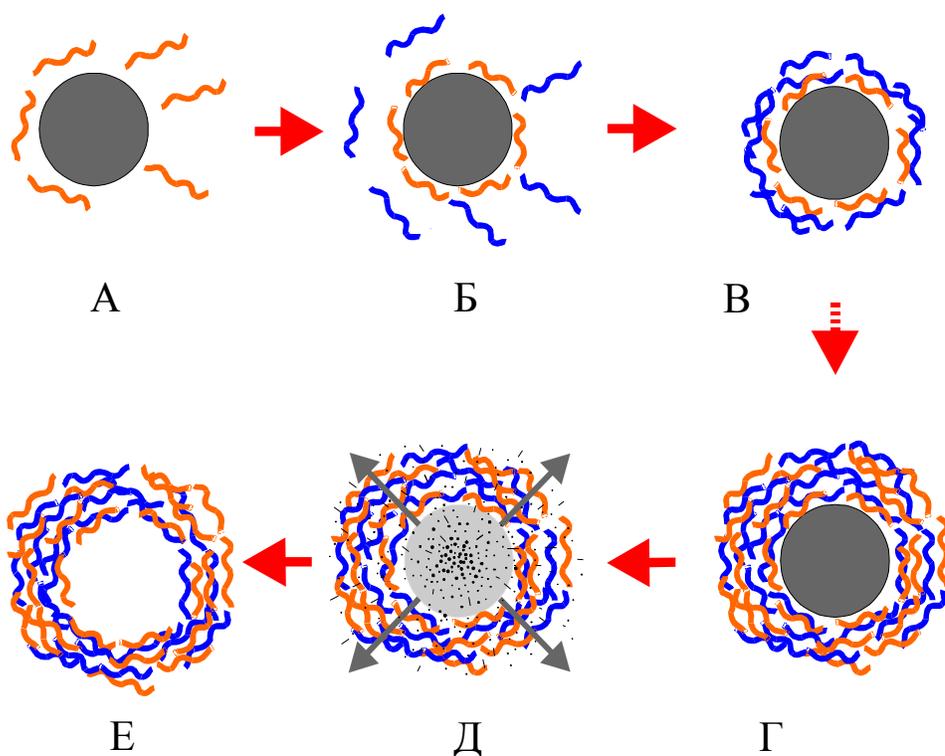


Рисунок 36.

Схема нанесения слоев полиэлектролитов с последующим формированием полый капсулы. Начальные этапы А-Г соответствуют формированию оболочки из полиэлектролитов на меламиновой сфере. После формирования необходимого количества слоев, частица помещается в раствор с рН=1 (Д) и ядро растворяется, растворенный меламина диффундирует в объем, в результате чего образуется полая капсула (Е).

(обычно от 4 до 16), после чего суспензия подвергается обработке раствором кислоты или щелочи с определенным значением рН, при котором микрочастица растворяется. После растворения частицы образуется полая микрокапсула, стенка которой состоит из полислоя (сетки) молекул разноименно заряженных полиэлектролитов. Для удаления остатков растворенного вещества микрочастиц капсулы многократно промываются раствором с рН, при котором растворимо вещество микрочастиц, а затем полые микрокапсулы могут быть переведены в раствор с другим значением рН, в т.ч. в чистую воду.

Как показали исследования этих микрокапсул [152-156], они обладают селективной проницаемостью, которая по аналогии с клетками является рН-зависимой, и обладают каталитической активностью, в том смысле, что внутри полости капсулы могут идти специфические химические реакции, которые в данных условиях не протекают или протекают медленно в объемном растворе.

Поверхностные взаимодействия микрокапсул до настоящего времени исследованы не были. В настоящей работе проводится сравнительное исследование механических свойств микрокапсул и биологических клеток. Цель исследования: изучить зависимость взаимодействия полых микрокапсул от приложенной силы (нагрузки) и показать качественную схожесть и различие между капсулами и клетками.

В связи с поставленной целью, были проведены следующие исследования:

1. Исследовано взаимодействие между твердой сферой из меламина с физически адсорбированным на ее поверхности полислоем полиэлектролитов и поверхностью свежесколотой слюды-мусковита. Данное исследование должно дать информацию о потенциале поверхности адсорбированного полислоя и характеристиках адгезионного взаимодействия с учетом того, что деформацией тонкого полислоя (толщина 10-20 нм) в первом приближении можно пренебречь.

2. Исследовано взаимодействие между кварцевой микросферой и клетками бронхиального эпителия (*Sus domestica*), адсорбированных на поверхности свежесколотой слюды-мусковита.
3. Исследовано взаимодействие полых микрокапсулы, прикрепленной к кантилеверу, с поверхностью свежесколотой слюды.

На основании проведенных исследований проводится сравнительный анализ механических свойств полых микрокапсул и биологических клеток.

4.2.1. Экспериментальные методы исследования легкодеформируемых полых микрокапсул.

При исследовании взаимодействия легкодеформируемых объектов в условиях АИВМ невозможно прямо измерить деформацию микрокапсулы. Отсюда вытекает несколько проблем при обработке экспериментальных данных:

1. Нельзя определить расстояние между микрокапсулой и подложкой по формуле 2.8;
2. Нельзя корректно рассчитать удельную энергию взаимодействия между поверхностями, так как не выполняется аппроксимация Дерягина.
3. Нельзя количественно определить параметры контактной деформации, поскольку, во-первых, контактная деформация имеет сложный характер и не может быть количественно описана ни одной из известных моделей адгезионного взаимодействия, а, во-вторых, параллельно с деформацией (упругой или вязкоупругой) идет процесс самопроизвольного растекания микрокапсулы по поверхности подложки.

Для того, чтобы качественно исследовать взаимодействие между микрокапсулами, можно воспользоваться следующими способами:

1. Различать первое взаимодействие от последующих, используя метод первого прохода (раздел 4.1.1);
2. Исследовать зависимость взаимодействия от приложенной силы, используя метод увеличения нагрузки, который заключается в том, что проводится

измерение серии кривых с контролируемой приложенной силой, которая пропорциональна давлению в контакте между подложкой и микрокасулой-зондом;

3. Исследовать взаимодействие при различных скоростях сближения, оценивая тем самым характеристические времена вязкоупругой или пластической деформации микрокапсулы.

В настоящей работе проведены исследования с использованием двух первых методик. При этом основной акцент делался на зависимость взаимодействия микрокапсулы от приложенной силы (нагрузки), т.к. этот аспект обнаруживает наибольшее сходство между микрокапсулами и биологическими клетками, отражая основные характеристики механических свойств.

4.2.2. Подготовка поверхностей, микрокапсул и клеток.

Формирование микросферы с нанесенным полислоем полиэлектролитов.

Меламин-формальдегидная сфера (Microparticles GmbH, Германия) с радиусом 2.5 μm прикреплялась с помощью эпоксидного клея (см. раздел 2.1.3) к V-образному кантилеверу (Digital Instrumentals, США, длина 200 μm , толщина 0.6 μm). Затем кантилевер с прикрепленной сферой помещался в 0.1% раствор полиаллиламингидрохлорида (ПАГ) (Aldrich, Германия, $M \approx 50000\text{D}$) на 30 минут. Положительно заряженные молекулы ПАГ адсорбировались на поверхности отрицательно заряженной меламиновой сферы и на поверхности кантилевера. После этого кантилевер с прикрепленной сферой помещался последовательно (3 раза по 10 минут) в сосуды с чистой водой, для очистки от неадсорбированных молекул поликатиона. Затем кантилевер со сферой помещался в 0.1% раствор полистиролсульфоната (ПСС) (Aldrich, Германия, $M \approx 50000\text{D}$) на 30 минут, при этом отрицательно заряженные молекулы ПСС адсорбировались на сферу (и кантилевер) на слой положительно заряженного ПАГ.

Вышеописанная процедура повторялась 4 раза, в результате чего на поверхности сферы и кантилевера формировалось 8 адсорбированных слоев разноименно заряженных полиэлектролитов. После окончательной промывки,

осторожно, чтобы избежать контакта с воздухом, кантилевер со сферой помещался в АИВМ.

Формирование микрокапсул.

Формирование микрокапсулы происходило уже внутри кюветы в АИВМ. Для этого в кювету с очищенной водой с помощью микропипетки добавлялось несколько капель 3М HCl, так чтобы pH = 1. При этом значении pH меламина сфера растворялась в течение нескольких секунд, и образовывалась полая микрокапсула. После этого через кювету медленно, с помощью перельстатического насоса, пропускалось 100-300 мл раствора HCl (pH = 1) для вымывания растворенного меламина из системы. Затем через кювету пропускалась очищенная вода до тех пор, пока pH раствора не достигал 6. После этого проводились силовые измерения с поллой капсулой при комнатной температуре.

Приготовление культуры клеток.

Клетки бронхиального эпителия выращивались на поверхности стеклянных пластин в течение 3-6 дней при температуре 37.2°C в атмосфере 4% углекислого газа в растворе буфера. Стеклопластина с монослоем клеток перемещалась из буфера в изотонический раствор NaCl. Дальнейшие измерения проводились при комнатной температуре.

4.2.3. Взаимодействие микросфер с нанесенным полислоем полиэлектролитов.

На рисунке 37 представлены типичные кривые взаимодействия октослоя молекул полиэлектролитов (8С-ПЭ), физически адсорбированных на поверхности меламиновой сферы, с поверхностью слюды мусковита. На больших расстояниях не обнаружено никакого взаимодействия. Когда подложка (слюда) приближается к поверхности 8С-ПЭ, то наблюдается слабое экспоненциально убывающее отталкивание. На рисунке 38 представлена зависимость корреляционной длины от номера взаимодействия. Из рисунков 37 и 38 видно, что дальнедействующее взаимодействие между слюдой и 8С-ПЭ не зависит от номера взаимодействия, что может служить указанием на отсутствие необратимых процессов, происходящих в процессе взаимодействия, или медленность их протекания. С другой стороны, наблюдается значительный разброс значений корреляционной длины с тенденцией к увеличению, что может быть следствием частичной «разборки» полислоя в процессе отрыва в предыдущем взаимодействии, в результате чего некоторые заряженные участки полиэлектролитов, возможно, оказывались ближе к поверхности, что приводило к кажущемуся увеличению корреляционной длины.

Наблюдаемое отталкивание достаточно слабое (мал предэкспоненциальный множитель) по сравнению с ожидаемым для одинаково заряженных поверхностей. Это явление можно объяснить тем, что структура полислоя представляет собой не «слоеный пирог», а нечто похожее на сетку, где молекулы полиэлектролитов противоположных зарядов перемешаны друг с другом. В результате такого смешения значение эффективной плотности заряда на поверхности полислоя может быть значительно ниже, чем для монослоя полиэлектролита. Соответственно, низкая плотность заряда обуславливает низкое значение дзета-потенциала, что, в свою очередь, определяет низкое значение силы наблюдаемого взаимодействия.

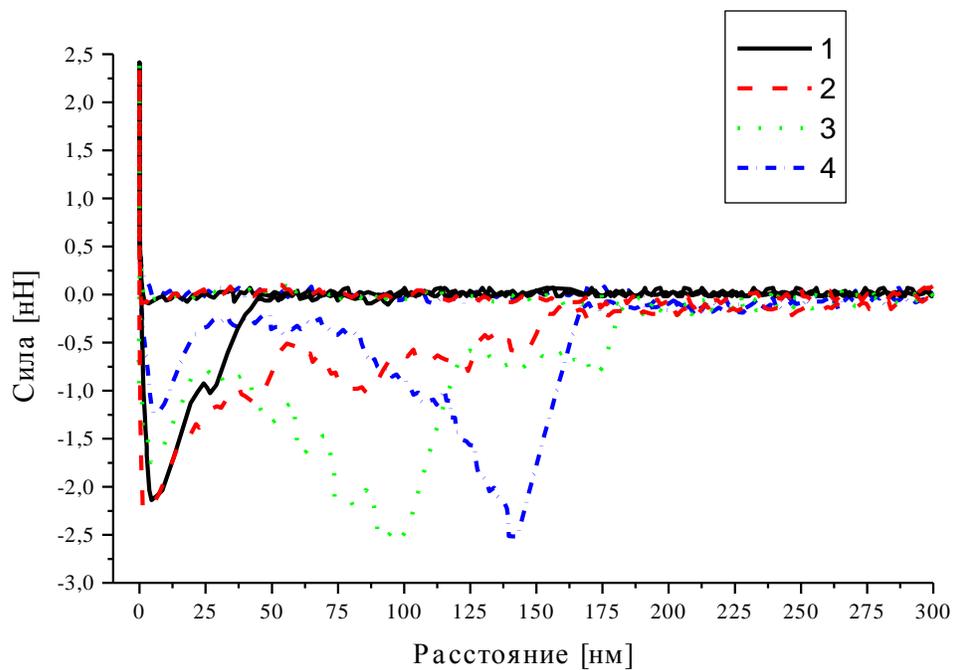


Рисунок 37.

Типичные кривые, полученные при взаимодействии октослоя молекул полиэлектролитов физически адсорбированных на поверхности меламиновой сферы с поверхностью слюды мусковита.

1 - 1-ое взаимодействие; 2 - 2-ое взаимодействие; 3 - 3-ее взаимодействие;
4 – 7-ое взаимодействие.

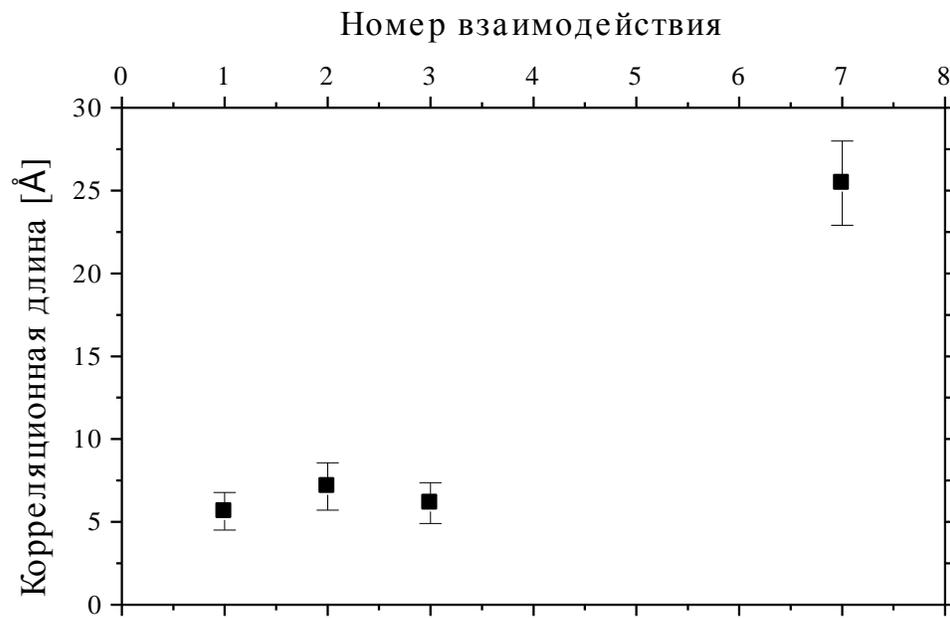


Рисунок 38.

Зависимость корреляционной длины от номера взаимодействия.

При разведении поверхностей наблюдается отрыв, происходящий в несколько стадий. В результате, как видно из рисунка 37, на силовой кривой появляются несколько пиков разной формы и высоты. Это явление связано с тем, что молекулы полимера, которые в пленке могут двигаться достаточно свободно относительно друг друга и подложки, образуют независимые контакты с поверхностью сферы-зонда. На рисунке 39 представлена схема отрыва сферического зонда от поверхности с нанесенным слоем полимерных молекул. Если одна молекула образует несколько контактов с зондом, то разрыв этих контактов происходит дискретно в зависимости от энергии адгезионного взаимодействия и напряжений в точке контакта.

Вообще, явление многопиковой адгезии является одной из характеристических особенностей взаимодействия слоёв полимеров.

Оно было подробно исследовано для различных систем в работах [157, 158].

4.2.4. Взаимодействие полых микрокапсул с поверхностью слюды.

Сравнение с клетками.

На рисунке 40 и 41 представлены типичные кривые в координатах «позиция подложки-отклонение кантилевера» для, соответственно, микрокапсул и клеток при различных значениях силы нажима. Дополнительно на рисунках 42а-г представлен набор кривых, приведенный на рисунке 40, при разных масштабах оси абсцисс.

Анализ силовых кривых для микрокапсул показал:

1. На расстояниях между поверхностями порядка 35-60 нм наблюдается сила притяжения между поверхностями, в результате которой наблюдается скачок поверхностей в контакт. Значения расстояния скачка (~50 нм), по-видимому, обусловлены деформации капсулы, при этом расстояние скачка характеризует деформационное смещение вследствие образования адгезионного контакта. На рисунке 43 представлена зависимость расстояния скачка от приложенной силы, приложенной в предыдущем взаимодействии.

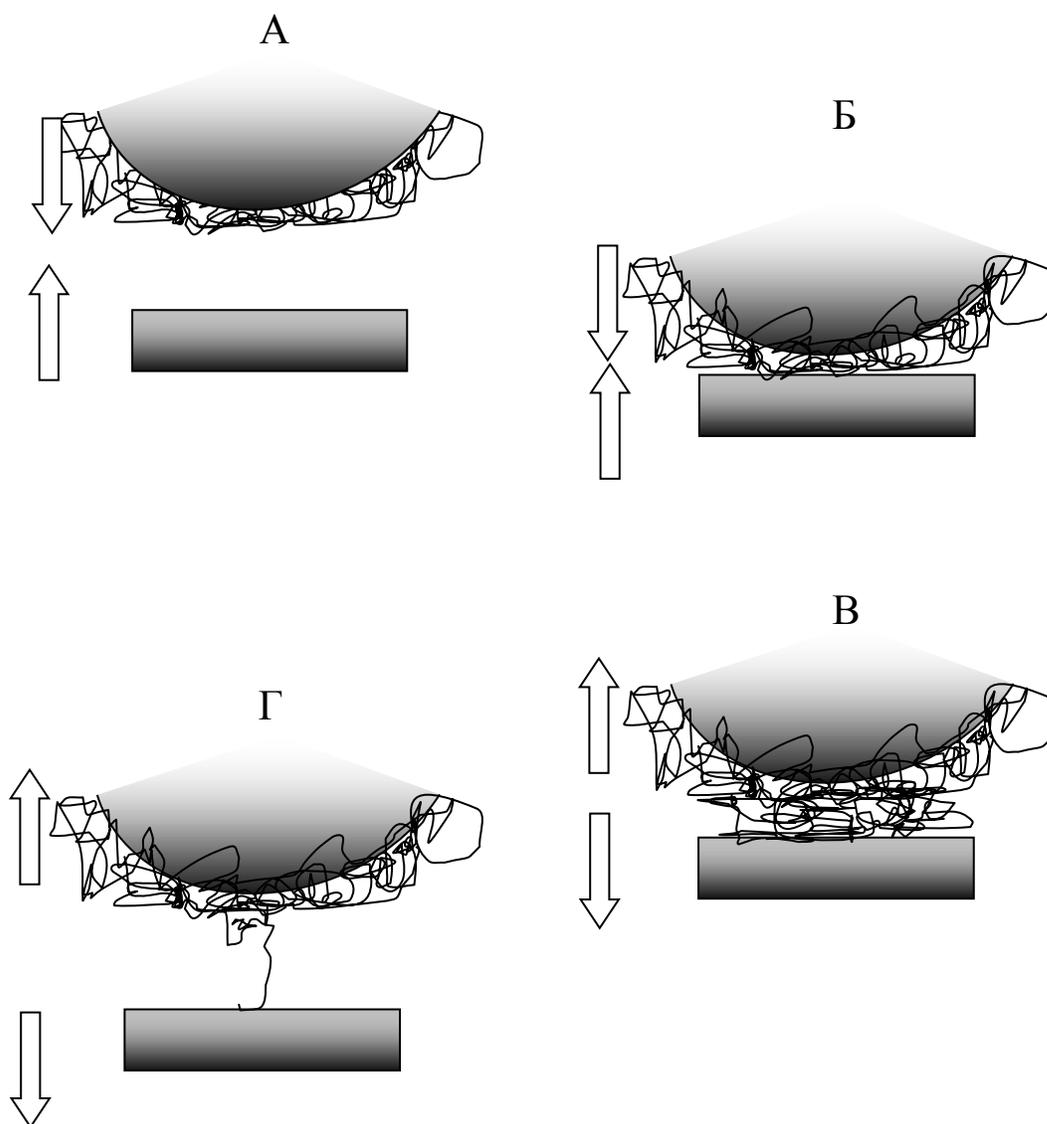


Рисунок 39.

Схема отрыва сферического зонда, с нанесенным слоем полимерных молекул, от гладкой поверхности. При сближении поверхностей (Б) полимерные молекулы образуют пленку между твердыми поверхностями: подложки и зонда. При отрыве (Б) полимерная «пленка» образует мостик между поверхностями. Дальнейшее разведение поверхностей приводит к растяжению единичных молекул полимерного слоя (Г).

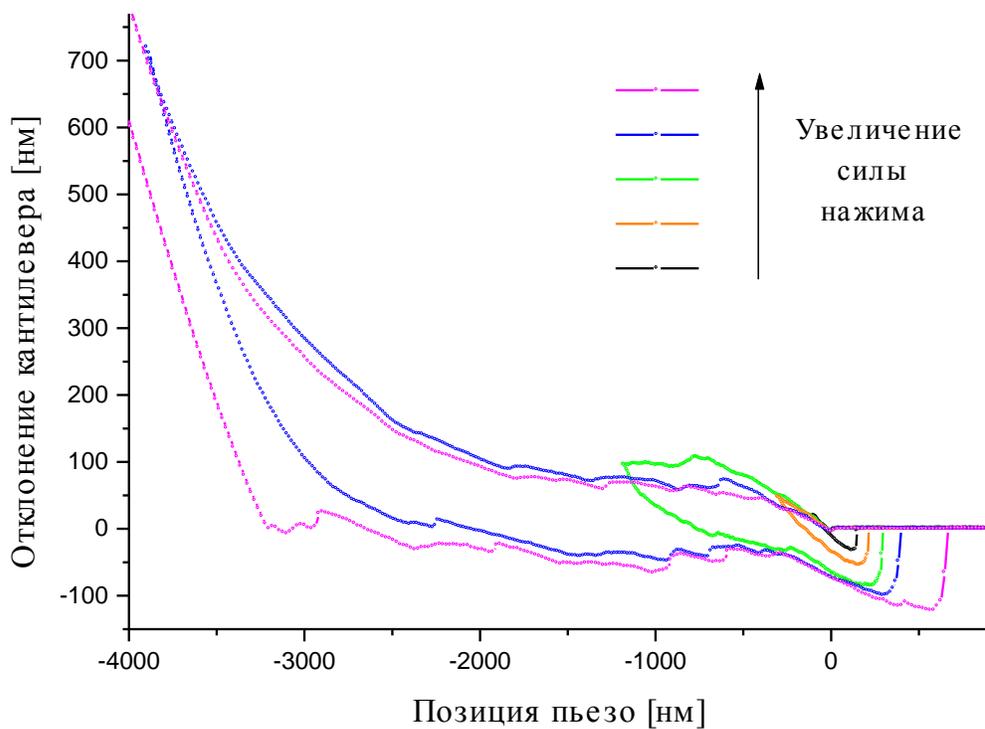


Рисунок 40.

Взаимодействия полых микрокапсул с поверхностью слюды. Кривые в координатах «позиция подложки-отклонение кантилевера» при различных значениях приложенной силы.

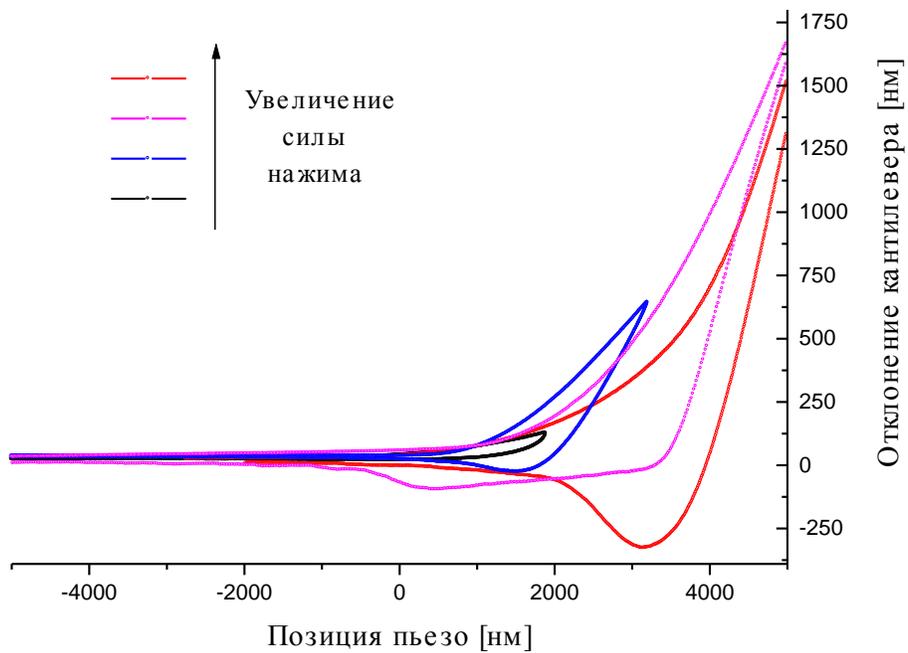


Рисунок 41.

Взаимодействие кварцевой сферы с клетками, адсорбированными на поверхности стекла. Кривые в координатах «позиция подложки - отклонение кантилевера» при различных значениях приложенной силы.

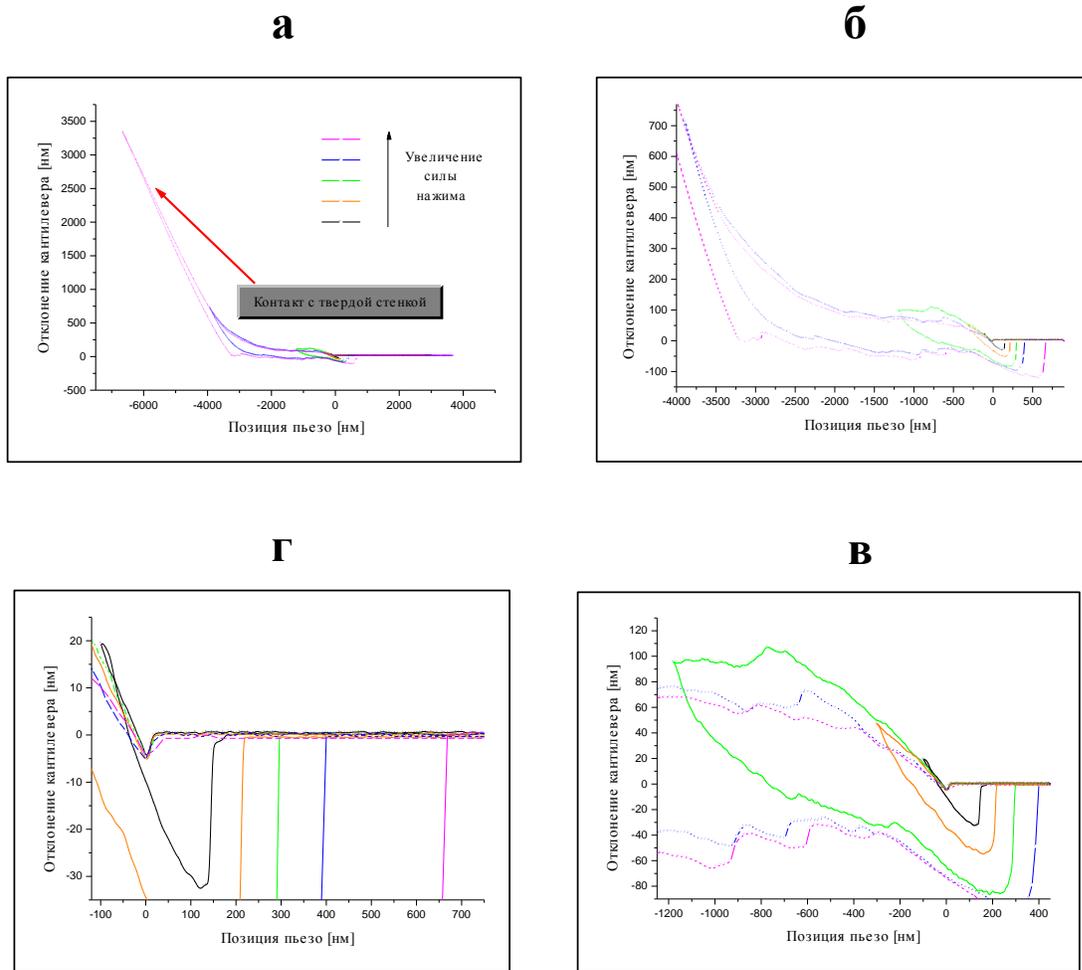


Рисунок 42.

Взаимодействия полых микрокапсул с поверхностью слюды. Кривые в координатах «позиция подложки-отклонение кантилевера» при различных значениях приложенной силы:

а - 450 нН, б - 93 нН, в - 12.8 нН, г - 2.4 нН.

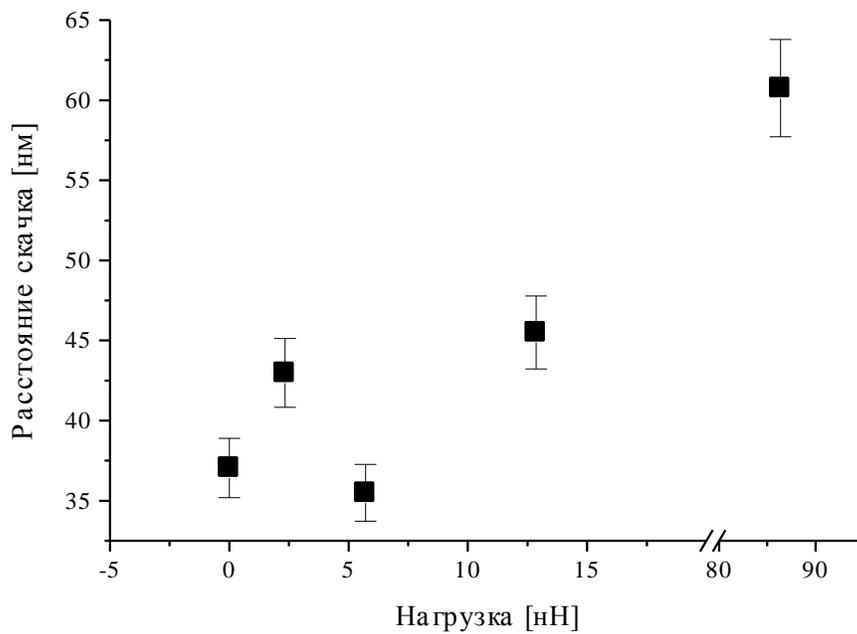


Рисунок 43.

Зависимость расстояния скачка от нагрузки, приложенной в предыдущем взаимодействии. Расстояние скачка для первого прохода при этом соответствует нагрузке равной нулю (сила еще не была приложена).

Расстояние скачка для первого прохода при этом соответствует нагрузке равной нулю (сила еще не была приложена). Из рисунка видно, что расстояние скачка слабо зависит от приложенной силы, воздействие которой капсулы испытала в предыдущем взаимодействии. Это наблюдение может указывать на незначительность необратимых пластических деформаций - только капсула, испытывавшая максимальную нагрузку, не восстановила свою форму в течение нескольких секунд.

2. После образования адгезионного контакта деформация капсулы проходит в упругом режиме, при этом эффективная постоянная пружины [159, 160, 90] микрокапсулы равна 0.036 Н/м. Этот параметр может быть рассчитан из наклона начальной части контактной кривой по формуле 2.11. Для нагрузки, не превышающей 2.4 нН, контактная линия не имеет гистерезиса, что и позволяет утверждать о наличии упругой деформации капсулы. При увеличении нажима гистерезис между сжатием и растяжением увеличивается, при этом наклон контактной кривой уменьшается. Когда приложенная сила достигает значения 12.9 нН, капсула скачкообразно теряет кажущуюся «упругость» и наклон контактной кривой принимает положительные значения. Аналогичная зависимость наблюдается для всех последующих взаимодействий, в которых прилагаемая сила превышала 11-13 нН. Критическое значение приложенной силы соответствует переходу от частичного смачивания капсулой поверхности слюды к самопроизвольному растеканию капсулы. В этом случае два явления - смачивание и конечная сжимаемость капсулы, осуществляются в системе одновременно, поэтому при дальнейшем движении подложки и, соответственно, сжатии капсулы наблюдается плато с осциллирующими значениями наклона, что видно из рисунка 44, на котором представлена зависимость наклона контактной кривой от силы нажима отнесенной к постоянной кантилевера. Таким образом, капсула под действием давления растекается по поверхности до определенного значения толщины, после чего опять ведет себя вязкоупруго,

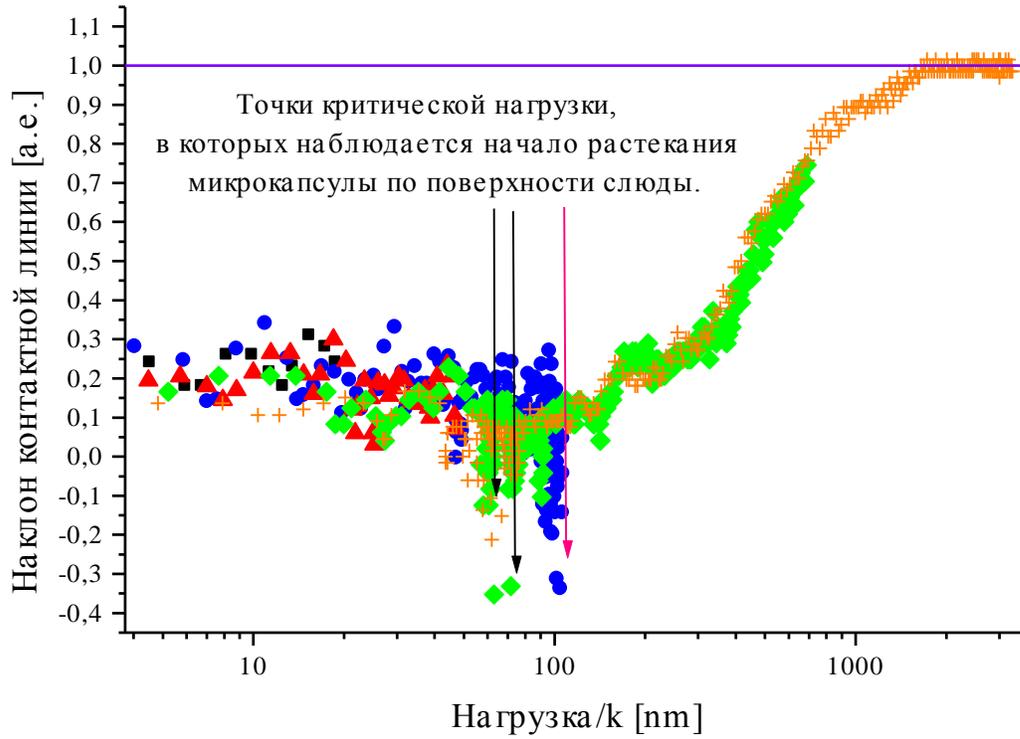


Рисунок 44.

Кривая зависимости наклона контактной кривой от нагрузки, отнесенной к постоянной кантилевера.

а при последующем увеличении нагрузки опять переходит в режим растекания и т.д.

3. При дальнейшем увеличении нагрузки наклон может достигать единицы, что соответствует контакту между краем кантилевера и слюдой.
4. В процессе разведения поверхностей наблюдается гистерезис, при этом кривая отрыва также проходит через стадию плато, на фоне которого наблюдаются адгезионные пики, природа которых сходна с механизмом отрыва полислоя полиэлектролитов, адсорбированных на жесткой поверхности меламиновой микросферы (раздел 4.2.3.). На рисунке 45 представлены зависимости максимальной силы отрыва и площади гистерезисной петли от силы нажима. Интересно отметить, что максимальная адгезия слабо зависит от силы нажима, в то время, как площадь гистерезиса обладает более сильной зависимостью, и, следовательно, отражает более полно суммарную энергию адгезионного контакта.

Анализ силовых кривых для клеток показал:

1. При взаимодействии кварцевой сферы-зонда с клетками наблюдается дальнедействующее отталкивание на расстояниях порядка 100-200 нм, что объясняется как деформацией клеточной мембраны (значения корреляционной длины много больше, чем дебаевская длина) [104], так и тем, что она имеет достаточно высокую плотность отрицательного поверхностного заряда вследствие наблюдаемой суммарной силы отталкивания. В данном случае прослеживается аналогия с процессом коагуляции гидрофобных деформируемых коллоидов [161], где деформация коллоидных частиц препятствует их сближению и образованию адгезионного контакта.

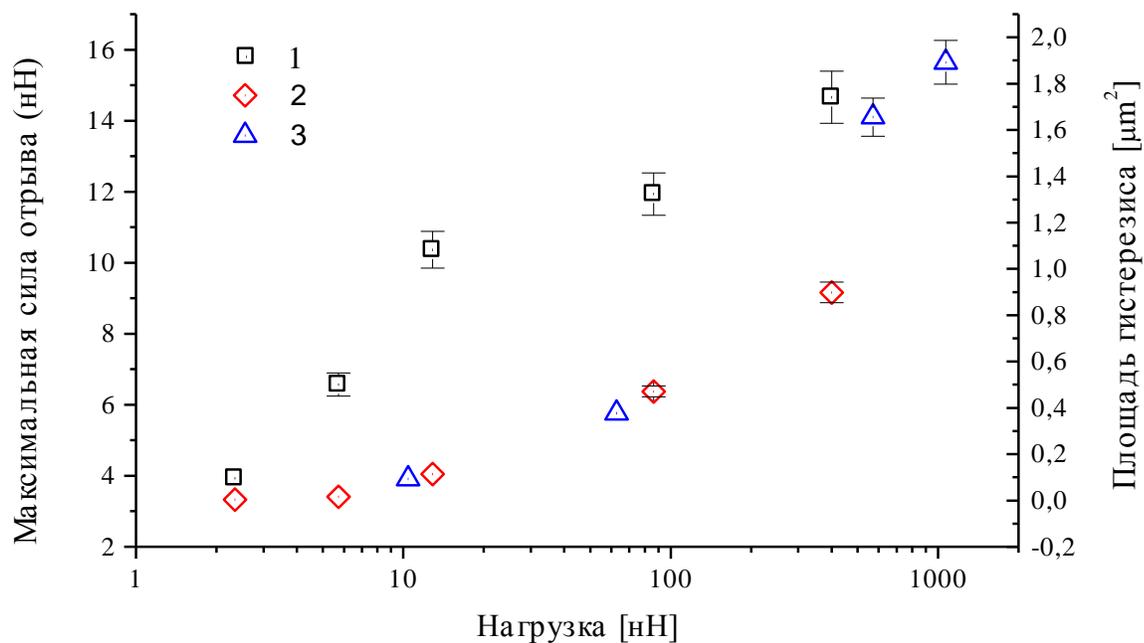


Рисунок 45.

Зависимости адгезионных и деформационных параметров исследуемых объектов от силы нагрузки.

1 – Капсулы: максимальная сила отрыва.

2 – Капсулы: площадь гистерезиса.

3 – Клетки: площадь гистерезиса.

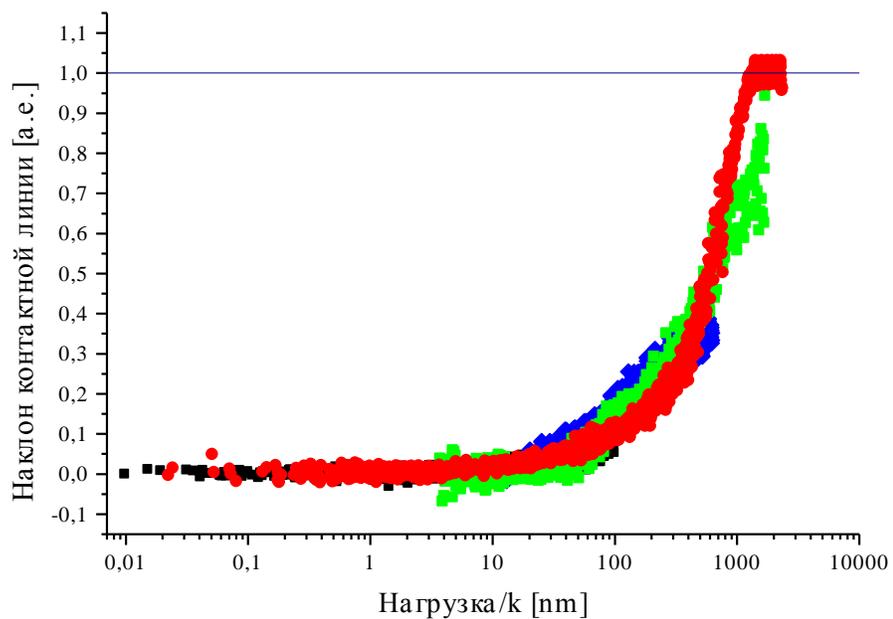


Рисунок 46.

Клетки: кривая зависимости наклона контактной кривой от нагрузки, отнесенной к постоянной кантилевера.

2. При увеличении силы нагрузки, силовая кривая, по аналогии с микрокапсулами, имеет плато. На рисунке 46 представлена зависимость наклона контактной кривой от приложенной силы, отнесенной к постоянной кантилевера. Эта зависимость схожа с таковой для микрокапсул (рисунок 44), отличие же заключается в отсутствии осцилляций и критических значений сил, связанных с растеканием микрокапсулы. Данное различие, однако, связано с тем, что при исследовании клеток, последние были адсорбированы на поверхности подложки, а значит, уже находились в растекшемся состоянии.
3. При дальнейшем увеличении силы нажима наклон достигает единицы, что, как и в случае микрокапсул, соответствует жесткому контакту между сферой и подложкой.
4. Взаимодействие с клетками также характеризуется гистерезисом при сжатии и растяжении, и кривая отрыва также проходит через стадию плато. Однако вследствие иной природы мембраны (в случае клеток это липидный бислой), взаимодействие при отрыве больше схоже с взаимодействием пузыря и микросферы (см. раздел 3.1.), при этом наблюдается либо отсутствие адгезионного пика, либо он единичен. На рисунке 45 показано, что зависимость площади петли гистерезиса от силы нагрузки для капсул и клеток чрезвычайно схожа. Данный факт, равно как и схожесть в зависимости наклона контактной кривой от силы нажима, отражает сходство механических свойств микрокапсул и клеток.

Обобщим данные сравнительного анализа для взаимодействия капсул и клеток в таблице 6.

Таблица 6.

Свойство/характеристика	Капсулы	Клетки
Потенциал поверхности	Незначительный отрицательный	Большой отрицательный
Зависимость наклона контактной кривой от силы нагрузки	S-образная	S-образная
Адгезия	Многопиковая адгезия	Единичный адгезионный пик
Зависимость площади петли гистерезиса от силы нажима	Капсулы и клетки имеют количественно идентичную зависимость.	

На основании таблицы можно заключить, что, несмотря на различия в поверхностных свойствах полиэлектролитных микрокапсул и клеток бронхиального эпителия (потенциал, адгезия), их механические свойства, а именно, эффективная постоянная «пружины», ее зависимость от нагрузки и зависимость площади петли гистерезиса от силы нажима, оказываются схожими.

Полученный результат позволяет утверждать, что на основании полиэлектролитных микрокапсул могут быть созданы модельные клеточные системы с контролируемыми механическими свойствами.

4.3. Выводы по главе 4.

1. Доказано, что внутри одной пары взаимодействующих гидрофобных полистирольных поверхностей, одна из которых имеет шероховатость порядка 10 нм, при одинаковых условиях может наблюдаться два различных типа взаимодействия. Наблюдаются как дальнедействующее притяжение, вследствие образования нано-пузырьков в пленке жидкости, так и экспоненциально затухающая сила притяжения с корреляционной длиной, приблизительно равной дебаевской длине. Этот вывод подтверждает факт

существования двух независимых эффектов, приводящих к притяжению между гидрофобными поверхностями.

2. Установлено наличие дополнительной силы при взаимодействии между полистирольными поверхностями по второму типу. Полученная сила является экспоненциальной силой притяжения с корреляционной длиной, приблизительно равной дебаевской длине. Это взаимодействие возникало в воде и в растворах с низкой концентрацией электролита (1×10^{-4} моль/л).
3. Сформирована полая микрокапсула на острие кантилевера и проведены измерения взаимодействия полых микрокапсул с гладкой поверхностью слюды-мусковита. Обнаружено критическое значение силы нажима, при котором микрокапсула начинает растекаться по поверхности слюды.
4. Обнаружено сходство механических свойств микрокапсул из сетки полиэлектролитов и биологических клеток. Это позволяет утверждать, что на основании полиэлектролитных микрокапсул могут быть созданы модельные клеточные системы с контролируемыми механическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В диссертации разработано несколько новых приложений атомно-силовой микроскопии. Предложен метод исследования линейного натяжения единичных микросфер. Разработана методика исследования сил гидродинамического сопротивления между микрочастицами. Проведено систематическое исследование взаимодействия между шероховатыми латексными сферами и гладкими поверхностями из полистирола в зависимости от краевого угла микросфер. Проведено сравнительное исследование механических свойства полых полиэлектролитных микрокапсул и биологических клеток.

Основные результаты работы состоят в следующем:

1. Сконструирована установка, основанная на принципе работы атомно-силового микроскопа, для измерения взаимодействий микрочастиц с плоскими поверхностями – АИВМ (аппарат для измерения взаимодействия между микрочастицами). Установка имеет несколько преимуществ по сравнению с коммерческим АСМ и установкой прототипом, основными из которых являются: широкие диапазоны перемещений подложки и динамических измерений, при сохранении высокой чувствительности.
2. Разработан метод исследования с помощью АИВМ линейного натяжения, основанный на измерении краевых углов на единичных микросферах. Также показана возможность измерения краевых углов на границе жидкость-жидкость. Обнаружена зависимость краевого угла полистирольных микросфер от радиуса и установлено влияние шероховатости поверхности на линейное натяжение на границе жидкость-газ-микросфера.
3. Показано, что гидродинамическое взаимодействие между гидрофобными поверхностями из полистирола может быть описано теоретически с учетом проскальзывания жидкости вблизи гидрофобной поверхности. При этом

установлено, что в исследованной системе длина скольжения составляет 4 ± 1 нм.

4. Доказано, что внутри одной пары взаимодействующих гидрофобных поверхностей из полистирола при одинаковых условиях может наблюдаться два различных типа взаимодействия. Наблюдаются как дальнедействующее притяжение, вследствие образования нано-пузырьков в пленке жидкости, так и экспоненциально убывающая сила притяжения с корреляционной длиной, приблизительно равной дебаевской длине. Этот вывод подтверждает факт существования двух независимых эффектов, приводящих к притяжению между гидрофобными поверхностями.

5. Обнаружено сходство механических свойств полых полиэлектролитных микрокапсул и биологических клеток. Это позволяет утверждать, что на основании полиэлектролитных микрокапсул могут быть созданы модельные клеточные системы с контролируемыми механическими, свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.

- 1 Binnig G., Quate C.F., Gerber C. Atomic force microscope. //Phys. Rev. Lett. - 1986. -V.56. -P.930-933.
- 2 Ducker W.A., Senden T.J., Pashley R.M. Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic Force Microscope. //Nature -1991. -V.353. -P.239-241.
- 3 Butt H.-J. Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope. //Biophys. J. -1991. -V.60. - P.1438-1444.
- 4 Бухараев А.А., Овчинников Д.В., Бухараева А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии. //Заводская лаборатория -1997. -V.5. -P.10-27.
- 5 Garcia V.J., Martinez L., Briceno-Valero J.M., Schilling C.H. Dimensional metrology of nanometric spherical particles using AFM: II, application of model - tapping mode. //Probe Microscopy -1998. -V.1. -N.2. -P.117-125.
- 6 Foster A.S., Hofer W.A., Shluger A.L. Quantitative modelling in scanning probe microscopy. //Current Opinion in Solid State & Materials Science. -2001. -V.5. -N.5. - P.427-434.
- 7 Галямов М.О. In *Физический факультет.*; Московский Государственный Университет: Москва, 1999, pp 228.
- 8 Tsukruk V.V. Title Molecular lubricants and glues for micro- and nanodevices. //Advanced Materials. -2001. -V.13. -N.2. -P.95-108.
- 9 Dedkov G.V. Title Experimental and theoretical aspects of the modern nanotribology. //Physica Status Solidi A-Applied Research. -2000. -V.179. -N.1. -P.3-75.
- 10 Tsukruk V.V., Bliznyuk V.N. Adhesive and friction forces between chemically modified silicon and silicon nitride surfaces. //Langmuir. -1998. -V.14. -N.2. -P.446-455.
- 11 Herminghaus S., Fery A., Reim D. Imaging of droplets of aqueous solutions by tapping-mode scanning force microscopy. //Ultramicroscopy -1997. -V.69. -P.211-217.

- 12 Pompe T., Herminghaus S. Three-Phase Contact Line Energetics from Nanoscale Liquid Surface Topographies. //Physical Review Letters. -2000. -V.85. -N.9. -P.1930-1933.
- 13 Fery A., Pompe T., Herminghaus S. Nanometer resolution of liquid surface topography by scanning force microscopy. //Journal of Adhesion Science and Technology. -1999. -V.13. -N.10. -P.1071-1083.
- 14 Herminghaus S., Fery A., Schlagowsky S., Jacobs K., Seemann R., Gau H., W. M., T. P. Liquid microstructures at solid interface. //Journal of Physics. Condensed Matter. -2000. -V.12. -P.A57-A74.
- 15 Pompe T., Fery A., Herminghaus S. Measurements of contact line tension by analysis of the three-phase boundary with nanometer resolution. //Journal of Adhesion Science and Technology. -1999. -V.13. -N.10. -P.1155-1164.
- 16 Yip C.M. Atomic force microscopy of macromolecular interactions. //Current Opinion in Structural Biology. -2001. -V.11. -N.5. -P.567-572.
- 17 Reich Z., Kapon R., Nevo R., Pilpel Y., Zmora S., Scolnik Y. Scanning force microscopy in the applied biological sciences. //Biotechnology Advances. -2001. -V.19. -N.6. -P.451-485.
- 18 Hansma H.G. Surface biology of DNA by atomic force microscopy. //Annual Review of Physical Chemistry. -2001. -V.52. -P.71-92.
- 19 Smith B.L. The importance of molecular structure and conformation: learning with scanning probe microscopy. //Progress in Biophysics & Molecular Biology. -2000. -V.74. -N.1-2. -P.93-113.
- 20 Czajkowsky D.M., Iwamoto H., Shao Z.F. Atomic force microscopy in structural biology: from the subcellular to the submolecular. //Journal of Electron Microscopy. -2000. -V.49. -N.3. -P.395-406.
- 21 Kiselyova O.I., Yaminsky I. Scanning probe microscopy of proteins and protein-membrane complexes. //Colloid Journal. -1999. -V.61. -N.1. -P.1-19.

- 22 Preuss M., Butt H.-J. Measuring the contact angle of individual colloidal particles. //J. Colloid Interface Sci. -1998. -V.208. -P.468-477.
- 23 Senden T.J. Force microscopy and surface interactions. //Current Opinion in Colloid & Interface Science. -2001. -V.6. -N.2. -P.95-101.
- 24 Виноградова О.И., Особенности гидродинамического и равновесного взаимодействия между гидрофобными поверхностями. - Москва: Институт Физической Химии РАН. - 2000.
- 25 Butt H.J., Ecke S., Heim L.O., Heiskanen K., Preuss M., Raiteri R., Schreithofer N., Vinogradova O.I., Yakubov G.E. Microsphere tensiometry to determine the contact angle of individual particles. //Journal of Adhesion Science and Technology. -2002. . .
- 26 Rief M., Gautel M., Oesterhelt F., Fernandez J., Gaub H. Reversible unfolding of individual titin immunoglobulin domains by AFM. //Science. -1997. -V.276. -N.5315. - P.1109-1112.
- 27 Rief M., Oesterhelt F., Heymann B., Gaub H. Single molecule force spectroscopy on polysaccharides by atomic force microscopy. //Science. -1997. -V.275. -N.5304. - P.1295-1297.
- 28 Zlatanova J., Lindsay S.M., Leuba S.H. Single molecule force spectroscopy in biology using the atomic force microscope. //Progress in Biophysics & Molecular Biology. -2000. -V.74. -N.1-2. -P.37-61.
- 29 Janshoff A., Neitzert M., Oberdorfer Y., Fuchs H. Force spectroscopy of molecular systems - Single molecule spectroscopy of polymers and biomolecules. //Angewandte Chemie-International Edition. -2000. -V.39. -N.18. -P.3213-3237.
- 30 Mitsui K., Nakajima K., Arakawa H., Hara M., Ikai A. Dynamic measurement of single protein's mechanical properties. //Biochemical & Biophysical Research Communications. -2000. -V.272. -N.1. -P.55-63.
- 31 Henderson R.M., Oberleithner H. Pushing, pulling, dragging, and vibrating renal epithelia by using atomic force microscopy. //American Journal of Physiology - Renal Fluid & Electrolyte Physiology. -2000. -V.278. -N.5. -P.F689-F701.

- 32 Considine R.F., Drummond C.J., Dixon D.R. Title Force of interaction between a biocolloid and an inorganic oxide: Complexity of surface deformation, roughness, and brushlike behavior. //Langmuir. -2001. -V.17. -N.20. -P.6325-6335.
- 33 Dufrene Y.F., Boonaert C.J.P., van der Mei H.C., Busscher H.J., Rouxhet P.G. Probing molecular interactions and mechanical properties of microbial cell surfaces by atomic force microscopy. //Ultramicroscopy. -2001. -V.86. -N.1-2. -P.113-120.
- 34 Butt H.J., Doepenschmidt A., Huettl G., Mueller E., Vinogradova O.I. Analysis of plastic deformation in atomic force microscopy: Application to ice. //J. Chem. Phys. -2000. -V.112. .
- 35 Derjaguin B. Untersuchungen ueber die Reibung und Adhaesion, IV. Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen. //Kolloid-Zeitschrift -1934. -V.69. -N.2. -P.155-164.
- 36 Дерягин Б.В., Абрикосова И.И. //ЖЭТФ -1951. -V.21. -P.945.
- 37 Дерягин Б.В., Абрикосова И.И. //ЖЭТФ -1956. -V.31. -P.3.
- 38 Дерягин Б.В., Абрикосова И.И. //ЖЭТФ -1956. -V.30. -P.993.
- 39 Derjaguin B.V., Rabinovich Y.I., Churaev N.V. //Nature -1977. -V.265. -P.520.
- 40 Derjaguin B.V., Rabinovich Y.I., Churaev N.V. //Nature -1978. -V.272. -P.313.
- 41 Tabor D., Winterton H.S. //Proc. R. Soc. London Ser. A -1969. -V.312. -P.435.
- 42 Israelachvili J.N., Tabor D. //Journal of Colloid and Interface Science -1973. -V.44. -P.259.
- 43 Israelachvili J.N., Adams G.E. Measurements of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 -1978. -V.74. -P.975-1001.
- 44 Parker J., Claesson P. Direct measurements of the attraction between solvophobic surfaces in ethylene glycol and mixtures with water. //Langmuir -1992. -V.8. -N.3. -P.757-759.
- 45 Grier D.G. //Nature -1998. -V.393. -P.621.
- 46 Chatenay D. //Biophysical Journal -1994. -V.63. -P.123-128.

- 47 Yakubov G.E., Butt H.J., Vinogradova O.I. Interaction forces between hydrophobic surfaces. Attractive jump as an indication of formation of "stable" submicrocavities. //J. Phys. Chem. B -2000. -V.104. -N.15. -P.3407-3410.
- 48 Drelich J. Static Contact Angles for Liquids at Heterogeneous Rigid Solid Surfaces. //Polish Journal of Chemistry. -1997. -V.71. -P.525-549.
- 49 Mingins J., Scheludko A. Attachment of particles to the surface of a pendant drop and the tension of the wetting perimeter. //J. Chem. Soc. Faraday Trans. I -1979. -V.75. -P.1-6.
- 50 Platikanov D., Nedyalkov M., Scheludko A. //Journal of Colloid and Interface Science. -1980. -V.75. -P.612.
- 51 Platikanov D., Nedyalkov M., Nasteva V. //Journal of Colloid and Interface Science. -1980. -V.75. -P.620.
- 52 Зорин З.М., Платиканов Д., Рангелова Н., Шелудко А., In: Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. edited by Б. В. Дерягин ("Наука", Москва, 1983), p. 200-207.
- 53 Platikanov D., Nedyalkov M., Scheludko A., Toshev B.V. //Journal of Colloid and Interface Science. -1988. -V.112. -P.132.
- 54 Kolarov T., Zorin Z.M. //Colloid Polymer Science. -1979. -V.257. -P.1292.
- 55 Zorin Z.M., Platikanov D., Kolarov T. //Colloids and Surfaces. -1987. -V.22. -P.147.
- 56 Stoeckelhuber K.W., Radoev B., Schulze H.J. Some new observations on line tension of microscopic droplets. //Colloids and Surfaces A. -1999. -V.156. -P.323-333.
- 57 Wang J.Y., Betelu S., Law B.M. Line tension approaching a first-order wetting transition: Experimental results from contact angle measurements. //Physical Review E. -2001. -V.63. -P.1321-1328.
- 58 Drelich J., Wilbur J.L., Miller J.D., Whitesides G.M. Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips. //Langmuir. -1996. -V.12. -P.1913-1922.

- 59 Drelich J., Miller J.D., Good R.J. The effect of drop (bibble) size on advancing and receding contact angles for heterogeneous and rough solid surfaces as observed with sessile-drop and captive-bubble techniques. //Journal of Colloid and Interface Science. - 1996. -V.179. -P.37-50.
- 60 Churaev N.V., Sobolev V.D., Somov A.N. Slippage of liquids over lyophobic surfaces. //J. Colloid Interface Sci. -1984. -V.97. -P.574-581.
- 61 Krim J., Watts E.T., Digel J. //J. Vac. Sci. Technol. A -1990. -V.8. -P.3417.
- 62 Horn R.G., Bachmann D.J., Connor J.N., Miklavcic S.J. The effect of surface and hydrodynamic forces on the shape of a fluid drop approaching a solid surface. //J. Phys. Condens. Matter -1996. -V.8. -P.9483-9490.
- 63 Horn R.G., Vinogradova O.I., Mackay M.E., Phan-Thien N. Hydrodynamic slippage inferred from thin film drainage measurements in a solution of nonadsorbing polymer. //J. Chem. Phys. -2000. -V.112. -N.13. .
- 64 Zhu Y., Granick S. //Physical Review Letters. -2001. -V.87. -P.96-105.
- 65 Chan D.Y.C., Horn R.G. The drainage of thin liquid films between solid surfaces. //J. Chem. Phys. -1985. -V.83. -P.5311-5324.
- 66 Israelachvili J.N. //Journal of Colloid and Interface Science -1986. -V.110. -P.263.
- 67 Pit R., Hervet H., Leger L. Friction and slip of a simple liquid at a solid surface. //Tribology letters -1999. -V.7. -N.2-3. -P.147-152.
- 68 Campbell S.E., Luengo G., Srdanov V.I., Wudl F., Israelachvili J. Very low viscosity at the solid-liquid interface induced by adsorbed C-60 monolayers. //Nature. - 1996. -V.382. -N.6591. -P.520-522.
- 69 Kuhl T.L., Berman A.D., Hui S.W., Israelachvili J.N. Part I - direct measurements of depletion attraction and thin film viscosity between lipid bilayers in aqueous polyethylene glycol solutions. //Macromolecules. -1998. -V.31. -N.23. -P.8250-8257.
- 70 Muller V.M. Viscous resistance in electrolyte solutions when charged surfaces approach each other. //Langmuir -1987. -V.3. -N.5. -P.621-625.

- 71 Muller V.M. Electroviscous effect when charged surfaces approach one another in electrolyte solutions. //J. Colloid Interface Sci. -1990. -V.136. -N.1. -P.61-67.
- 72 Warszynski P., van de Ven T.G.M. Electroviscous forces. //Faraday Discuss. Chem. Soc. -1990. -V.90. -P.313-321.
- 73 Базарон У.Б., Дерягин Б.В., Булгадаев А.В. Измерения сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев резонансным методом. //ЖЭТФ -1966. -V.51. -N.4. -P.969-982.
- 74 Ozawa H., Matsumoto T., Ohashi T., Sato M., Kokubun S. Comparison of spinal cord ray matter and white matter softness: measurement by pipette aspiration method. //Source Journal of Neurosurgery. -2001. -V.95. -N.(2 Suppl S). -P.221-224.
- 75 Cevc G., Richardsen H. Lipid vesicles and membrane fusion. // Advanced Drug Delivery Reviews. -1999. -V.38. -N.3. -P.207-232.
- 76 Tseng Y., Fedorov E., McCaffery J.M., Almo S.C., Wirtz D. Micromechanics and ultrastructure of actin filament networks crosslinked by human fascin: A comparison with alpha-actinin. //Journal of Molecular Biology. -2001. -V.310. -N.2. -P.351-366.
- 77 Rigler R., Elson E.S., Fluorescent Correlation Spectroscopy. Theory and Applications. - Berlin: Springer Verlag. - 2001.
- 78 Sackmann E., Duwe H.P., Engelhardt H. //Faraday Discussions Chemical Society - 1986. -V.81. -P.281.
- 79 Evans E., Ritchie K., Merkel R. Sensitive force technique to probe molecular adhesion and structural linkages at biological interfaces. //Biophysical Journal. -1995. -V.68. -N.6. -P.2580-2587.
- 80 Guck J., Ananthakrishnan R., Moon T.J., Cunningham C.C., Kaes J. Optical deformability of soft biological dielectrics. //Physical Review Letters. -2000. -V.84. -P.5451-5454.
- 81 Guck J., Ananthakrishnan R., Mahmood H., Moon T.J., Cunningham C.C., Kaes J. The optical stretcher: a novel laser tool to micromanipulate cells. //Biophysical Journal - 2001. -V.81. -P.767-784.

- 82 Valberg P.A., Butler J.P. Magnetic particle motions within living cells. Physical theory and techniques. //Biophysical Journal -1987. -V.52. -P.537-550.
- 83 Wang N., Butler J.P., Ingber D.E. Mechanotransduction across the cell surface and through the cytoskeleton. //Science. -1993. -V.260. -P.1124-1127.
- 84 Wang N., Ingber D.E. Probing transmembrane mechanical coupling and cytomechanics using magnetic twisting cytometry. //Biochemical Cell Biology. -1995. -V.73. -P.327-335.
- 85 <http://www.di.com> ; Digital Instruments Corp., 2000.
- 86 <http://www.asalymresearch.com> ; Asalym Research, 2000.
- 87 Yakubov G.E., Vinogradova O.I., Butt H.J. Contact angles on hydrophobic microparticles at water-air and water-hexadecane interfaces. //J. Adhesion Sci. Technol. -2000. -V.14. -N.14. -P.1783-1799.
- 88 Vinogradova O.I., Yakubov G.E., Butt H.-J. Forces between polystyrene surfaces in water-electrolyte solutions: Long-range attraction of two types? //Journal of Chemical Physics -2001. -V.114. -N.18, 8 May. -P.8124-8131.
- 89 Якубов Г.Э., Виноградова О.И., Butt H.-J. Исследование влияния линейного натяжения на смачиваемость водой полистирольных микросфер. //Коллоидный журнал -2001. -V.63. -N.4. -P.567-575.
- 90 Preuss M., Butt H.-J. Direct measurement of particle-bubble interactions in aqueous electrolyte: Dependence on surfactant. //Langmuir -1998. -V.14. -P.3164-3174.
- 91 Craig V.S.J., Hyde A.M., Rashley R.M. Application of the Light-Lever Technique to the Study of Colloidal Forces. //Langmuir -1996. -V.12. -P.3557-3562.
- 92 Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D. Surface energy and the contact of elastic solids. //Proc. R. Soc. Lond. A -1971. -V.324. -P.301-313.
- 93 Hutter J.H., Bechhoefer J. Calibration of atomic force microscope tips. //Review of Scientific Instruments -1993. -V.64. -N.1868. .

- 94 Cleveland J.P., Manne S., Bocek D., Hansma P.K. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy. //Review Scientific Instruments -1993. -V.64. -P.403-405.
- 95 Gibson C.T., Watson G.S., Myrha S. Determination of the spring constants of probes for force microscopy/spectroscopy. //Nanotechnology -1996. -V.7. -P.259.
- 96 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теория Упругости. - Москва: Наука. - 1988.
- 97 Butt H.-J. A technique for measuring the force between a colloidal particle in water and a bubble. //J. Colloid Interface Sci. -1994. -V.166. -P.109-117.
- 98 Ducker W.A., Xu Z., Israelachvili J.N. Measurement of hydrophobic and DLVO forces in bubble-surface interactions in aqueous solutions. //Langmuir -1994. -V.10. -P.3279-3289.
- 99 Fielden M.L., Hayes R.A., Ralston J. Surface and capillary forces affecting air bubble-particle interactions in aqueous electrolyte. //Langmuir -1996. -V.12. -P.3721-3727.
- 100 Preuss M., Butt H.-J. Direct measurement of forces between particles and bubbles. //Int. J. Miner. Process. -1999. -V.56. -P.99-115.
- 101 Mulvaney P., Perera J.M., Biggs S., Grieser F., Stevens G.W. The direct measurement of forces of interaction between a colloid particle and an oil droplet. //J. Colloid Interface Sci. -1996. -V.183. -P.614-616.
- 102 Snyder B.A., Aston D.E., Berg J.C. Particle-drop interactions with an atomic force microscope. //Langmuir -1997. -V.13. -P.590-593.
- 103 Ecke S., Preuss M., Butt, H.-J. Microsphere tensiometry to measure advancing and receding contact angles on individual particles. //J. Adhesion Sci. Technol. -1999. -V.13. -P.1181-1191.
- 104 Miklavcic S.J., Horn R.G., Bachmann D.J. //Journal of Physical Chemistry -1995. -V.99. -P.16357.

- 105 Bhatt D., Newman J., Radke C.J. Equilibrium force isotherms of a deformable bubble/drop interacting with a solid particle across a thin liquid film. //Langmuir. -2000. -V.17. -P.116-130.
- 106 Vorweg L., Antonietti M., Tauer K. //Colloids and Surfaces A -1999. -V.150. -P.129.
- 107 Seebergh J.E., Berg J.C. //Colloids and Surfaces A -1995. -V.100. -P.139.
- 108 Cox R.G. The dynamics of spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. //Journal of Fluid Mechanics. -1986. -V.168. -P.169-194.
- 109 Shikhmurzaev Y.D. Moving contact lines in liquid/liquid/solid systems. //Journal of Fluid Mechanics. -1997. -V.334. -P.211-249.
- 110 Cox R.G. Inertial and viscous effects on dynamic contact angles. //Journal of Fluid Mechanics. -1998. -V.357. -P.249-278.
- 111 Harkins W.D. //J. Chem. Phys. -1937. -V.5. -P.135.
- 112 de Feijter J.A., Vrij A. //J. Electroanal. Chem. -1972. -V.37. -P.9.
- 113 Marmur A. //J. Colloid Interface Sci. -1997. -V.186. -P.462.
- 114 Scheludko A., Toshev B.V., Bojadjiev D.T. Attachment of particles to a liquid surface (Capillary theory of flotation). //J. Chem. Soc. Faraday Trans. I -1976. -V.72. -P.2815-2828.
- 115 Русанов А.И. //Коллоид. Ж. -1977. -V.39. -N.4. -P.704-710.
- 116 Polymer Handbook. - New York: Wiley. - 1989.
- 117 Li D., Lin F.Y.H., Neumann A.W. Effect of corrugations of the three-phase line on the drop size dependence of contact angles. //J. Colloid Interface Sci. -1991. -V.142. -N.1. -P.224-231.
- 118 Churaev N.V., Starov V.M., Derjaguin B.V. The shape of the transition zone between a thin film and bulk liquid and the line tension. //J. Colloid Interface Sci. -1982. -V.89. -N.1. -P.16- 24.

- 119 Старов В.М., Чураев Н.В. Равновесие капель жидкости на твёрдой подложки и линейное натяжение. //Коллоид. Ж. -1980. -V.42. -N.4. -P.703-710.
- 120 Vinogradova O.I., Yakubov G.E., Butt H.-J. In *4th Liquid Matter Conference: Granada, July 3-7, 1999*, pp P8-71.
- 121 Vinogradova O.I., Butt H.J., Yakubov G.E., Feuillebois F. Dynamic effects on force measurements. Viscous drag on the atomic force microscope cantilever. //Rev. Sci. Instrum. -2000. . .
- 122 Craig V.S.J., Neto C., Williams D.R.M. Shear-Dependent Boundary Slip in an Aqueous Newtonian Liquid. //Physical Review Letters -2001. -V.87. -N.5. .
- 123 Vinogradova O.I. Drainage of a thin liquid film confined between hydrophobic surfaces. //Langmuir -1995. -V.11. -N.6. -P.2213-2220.
- 124 Vinogradova O.I. Possible implications of hydrophobic slippage on the dynamic measurements of hydrophobic forces. //J. Phys.: Condens. Matter. -1996. -V.8. -P.9491-9495.
- 125 Vinogradova O.I. Implications of hydrophobic slippage for the dynamic measurements of hydrophobic forces. //Langmuir -1998. -V.14. -N.10. -P.2827-2837.
- 126 Vinogradova O.I. Slippage of water over hydrophobic surfaces. //Int. J. Mineral Proc. -1999. -V.56. -N.1-4. -P.31-60.
- 127 Considine R.F., Hayes R.A., Horn R.G. Forces measured between latex spheres in aqueous electrolyte: Non-DLVO behavior and sensitivity to dissolved gas. //Langmuir -1999. -V.15. -N.5. -P.1657-1659.
- 128 Karaman M.E., Meagher L., Pashley R.M. Surface chemistry of emulsion polymerization. //Langmuir -1993. -V.9. -P.1220-1227.
- 129 Churaev N.V., Sergeeva I.P., Sobolev V.D., Ulberg D.E. Electrokinetic study of polymer surfaces. //J. Colloid Interface Sci. -1992. -V.151. -P.490-497.
- 130 van Wageningen R.A., Coleman D.L., al. R.N.K.e. //Colloid Interface Science -1981. -V.77. -P.283.

- 131 Chan D.Y.C., Pashley R.M., White L.R. A simple algorithm for the calculation of the electrostatic repulsion between identical charged surfaces in electrolyte. //J. Colloid Interface Sci. -1980. -V.77. -N.1. -P.283-285.
- 132 Meyers G.E., DeKoven B.M., Seitz J.T. Is the molecular surface of polystyrene really glassy? //Langmuir -1992. -V.8. -N.9. -P.2330-2335.
- 133 Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. Study of the surface glass transition behaviour of amorphous polymer film by scanning-force microscopy and surface spectroscopy. //Polymer -1998. -V.39. -N.19. -P.4665-4673.
- 134 Kelsall G.H., Tang S., Smith A.L., Yurdakul S. Measurement of rise and electrophoretic velocities of gas bubbles. //J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -V.92. -N.20. -P.3879-3885.
- 135 Kelsall G.H., Tang S., Yurdakul S., Smith A.L. Electrophoretic behavior of bubbles in aqueous electrolytes. //J. Chem. Soc., Faraday Trans. -1996. -V.92. -N.20. -P.3887-3893.
- 136 Bunkin N.F., Kiseleva O.A., Lobeyev A.V., Movchan T.G., Ninham B.W., Vinogradova O.I. Effect of salts and dissolved gas on optical cavitation near hydrophobic and hydrophilic surfaces. //Langmuir -1997. -V.13. -N.11. -P.3024-3028.
- 137 Vinogradova O.I., Bunkin N.F., Churaev N.V., Kiseleva O.A., Lobeyev A.V., Ninham B.W. Submicrocavity structure of water between hydrophobic and hydrophilic walls as revealed by optical cavitation. //J. Colloid Interface Sci. -1995. -V.173. -P.443-447.
- 138 Schmitt F.J., Ederth T., Weidenhammer P., Claesson P., Jacobasch H.J. Direct force measurements on bulk polystyrene using the bimorph surface forces apparatus. //J. Adhesion Sci. Technol. -1999. -V.13. -N.1. -P.79-96.
- 139 Hough D.B., White L.R. The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with application to wetting phenomena. //Adv. Colloid Interface Sci. -1980. -V.14. -P.3-41.
- 140 Ito K., Yoshida H., Ise N. //Science -1994. -V.263. -P.66.

- 141 Tata B.V.R., Yamahara E., Rajamani P.V., Ise N. //Phys. Rev. Lett. -1997. -V.78. -P.2660.
- 142 Bhattacharjee S., Ko C.-H., Elimelech M. DLVO interaction between rough surfaces. //Langmuir -1998. -V.14. -N.12. -P.3365-3375.
- 143 Christenson H.K., Claesson P.M., Berg J., Herder P.C. Forces between fluorocarbon surfactant monolayers: Salt effect on the hydrophobic interaction. //J. Phys. Chem. -1989. -V.93. -P.1472-1478.
- 144 Craig V.S.J., Ninham B.W., Pashley R.M. Study of the long-range hydrophobic attraction in concentrated salt solutions and its implications for electrostatic model. //Langmuir -1998. -V.14. -N.12. -P.3326-3332.
- 145 Kekicheff P., Spalla O. //Phys. Rev. Lett. -1995. -V.75. -P.1851.
- 146 Israelachvili J., Pashley R. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. //Nature -1982. -V.300. -P.341-342.
- 147 Sukhorukov G., Donath E., Lichtenfeld H., Knippel E., Knippel M., Budde A., Mohwald H. Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles. //Colloids & Surfaces A-Physicochemical & Engineering Aspects. -1998. -V.137. -N.1-3. -P.253-266.
- 148 Caruso F., Caruso R.A., Moehwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. //Science. -1998. -V.282. -P.1111-1114.
- 149 Donath E., Sukhorukov G., Caruso F., Davis S., Mohwald H. Novel hollow polymer shells by colloid-templated assembly of polyelectrolytes. //Angewandte Chemie. International Ed. in English. -1998. -V.37. -N.16. -P.2202-2205.
- 150 Sukhorukov G., Donath E., Davis S., Lichtenfeld H., Caruso F., Popov V., Mohwald H. Stepwise polyelectrolyte assembly on particle surface - a novel approach to colloid design. //Polymers for Advanced Technologies. -1998. -V.9. -N.10-11. -P.759-767.

- 151 Sukhorukov G., Brumen M., Donath E., Mohwald H. Hollow polyelectrolyte shells: Exclusion of polymers and donnan equilibrium. //Journal of Physical Chemistry B. -1999. -V.103. -N.31. -P.6434-6440.
- 152 Antipov A., Sukhorukov G., Donath E., Mohwald H. Sustained release properties of polyelectrolyte multilayer capsules. //Journal of Physical Chemistry B. -2001. -V.105. -N.12. -P.2281-2284.
- 153 Sukhorukov G., Dahne L., Hartmann J., Donath E., Mohwald H. Controlled precipitation of dyes into hollow polyelectrolyte capsules based on colloids and biocolloids. //Advanced Materials. -2000. -V.12. -N.2. -P.112-115.
- 154 Sukhorukov G., Donath E., Moya S., Susha A., Voigt A., Hartmann J., Mohwald H. Microencapsulation by means of step-wise adsorption of polyelectrolytes. //Journal of Microencapsulation. -2000. -V.17. -N.2. -P.177-185.
- 155 Sukhorukov G., Antipov A., Voigt A., Donath E., Mohwald H. pH-controlled macromolecule encapsulation in and release from polyelectrolyte multilayer nanocapsules. //Macromolecular Rapid Communications. -2001. -V.22. -N.1. -P.44-46.
- 156 Balabushevitch N., Sukhorukov G., Moroz N., Volodkin D., Larionova N., Donath E., Mohwald H. Encapsulation of proteins by layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes onto protein aggregates: Factors regulating the protein release. //Biotechnology & Bioengineering. -2001. -V.76. -N.3. -P.207-213.
- 157 Boonaert C., Rouxhet P., Dufrene Y. Title Surface properties of microbial cells probed at the nanometre scale with atomic force microscopy. //Source Surface & Interface Analysis. -2000. -V.30(1). -N. Aug. -P.32-35.
- 158 Mueller H., Butt H.J., Bamberg E. Force measurements on myelin basic protein adsorbed to mica and lipid bilayer surfaces done with the atomic force microscope. //Biophysical Journal. -1999. -V.76. -N.2. -P.1072-1079.
- 159 Attard P., Miklavcic S.J. Effective spring constant of bubbles and droplets. //Langmuir. -2001. -V.17. -P.8217-8223.

160 Gillies G., Prestidge C., Attard P. Determination of the separation in colloid probe atomic force microscopy of deformable bodies. //Langmuir. -2001. -V.17. -N.25. -P.7955-7956.

161 Vinogradova O.I., Feuillebois F. Elastohydrodynamic collision of two surfaces allowing slip on their surfaces. //J. Colloid Interface Sci. -2000. -V.221. -N.1. -P.1-12.