
Optycznie sterowany wzrost kryształów para-nitroaniliny wykorzystujący efekt Marangoniego

K. Grześkiewicz, M. Bełej*, S. Bartkiewicz**, A. Miniewicz***

Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Streszczenie. Krystalizacja substancji organicznych z roztworu z udziałem światła laserowego jest stosunkowo mało zbadanym procesem. W pracy opisujemy unikalny sposób zateżnienia roztworu para-nitroaniliny (pNA) w 1,4-dioksanie przy użyciu silnie absorbowanego światła laserowego, prowadzący do kontrolowanego wzrostu kryształów. Istotnym procesem umożliwiającym tę kontrolę jest indukowane laserowo termokapilarne zjawisko Marangoniego, które w skali mikroskopowej prowadzi do przypowierzchniowych przepływów cieczy w roztworze. Przepływy te wywołane są silnymi gradientami temperatury wytwarzanymi lokalnie przez absorpcję światła wiązki laserowej oraz idącymi za tym zmianami napięcia powierzchniowego. W rezultacie powstaje silnie wzbogacona w para-nitroanilinę kropla, której położenie może być sterowane efektywnie światłem laserowym. Takie podejście umożliwia nie tylko wzrost monokryształów paranitroaniliny w obrębie samej kropli, ale również kontrolę dostarczania porcji nasyconego roztworu do obszaru, w którym zachodzi krystalizacja.

Słowa kluczowe: laserowy wzrost kryształów, termokapilarne zjawisko Marangoniego, para-nitroanilina (pNA)

Abstract. Crystallization of organic substances from solution in the presence of laser light is a relatively new concept. In this work we describe a unique way of increasing of local concentration of para-nitroaniline (pNA) in 1,4-dioxane by using strongly absorbed laser light leading to controlled crystal growth. The key process enabling this control is laser induced thermocapillary Marangoni effect, which on microscopic scale results in near surface liquid flows. These flows are due to strong temperature gradients, formed locally by light absorption of the laser beam as well as induced changes of surface tension. As a result a strongly saturated in pNA sessile droplet is formed whose position can be effectively steered by beam manipulation. Such an approach enables not only para-nitroaniline crystal growth inside droplet itself but also control over supplying saturated solution portions to the area in which crystallization takes place.

Keywords: laser assisted crystal growth, thermocapillary Marangoni effect, para-nitroaniline (pNA)

1. Wstęp

W ostatnich dwóch dekadach obserwuje się wzrost zainteresowania kryształami organicznymi ze względu na ich nieliniowe właściwości optyczne, które są lepsze niż w kryształach nieorganicznych. Szczególne zainteresowanie budzi poszukiwanie materiałów wykazujących dużą wydajność generacji drugiej harmonicznej światła [1, 2]. Kryształy takie znajdują zastosowania w optoelektronice, telekomunikacji czy urządzeniach pamięci optycznych [3]. Jednym z intensywnie badanych materiałów jest para-nitroanilina (pNA, $C_6H_6N_2O_2$), reprezentująca modelowy związek organiczny wykazujący drugorzędowe nieliniowe właściwości optyczne, tzn. wysoką hiperpolaryzowalność molekularną $\langle\beta_{ijk}\rangle$. Cząsteczka pNA jest typowym przykładem związku (D- π -A), składającego się z ugrupowania donorowego (grupy aminowej NH_2), pierścienia aromatycznego oraz ugrupowania

akceptorowego (grupy nitrowej NO_2) w pozycji para. Ponieważ pNA krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_1/n$ układu jednoskośnego [4, 5], nie może wykazywać makroskopowych nieliniowych właściwości optycznych drugiego rzędu, gdyż w takiej grupie przestrzennej wszystkie składowe tensora nieliniowej podatności optycznej $\chi^{(2)}_{ijk}$ są równe zeru. Pomimo tego pokazano, że w nanokryształach można obserwować zjawisko generacji drugiej harmonicznej światła (SHG) [6], dzięki ich specjalnemu ustawieniu w polimerowej macierzy w procesie elektroprzędzenia. Ze względu na dużą rozpuszczalność pNA w 1,4-dioksanie i prosty sposób krystalizacji z tego roztworu, wybraliśmy ten układ do badań nad nowym sposobem wzrostu mikrokryształów z roztworu przy asyście wiązki laserowej.

Próby wzrostu kryształów w obecności światła laserowego były podejmowane już wielokrotnie. W literaturze można znaleźć opisy kilku różnych technik krystalizacji. W metodzie wykorzystującej optyczny efekt Kerra indukowany nanosekundowymi impulsami światła la-

*ORCID: 0000-0001-6248-2680

** ORCID: 0000-0002-6554-7299

***ORCID: 0000-0003-2470-6246

serowego w zastosowaniu do przesyconego wodnego roztworu mocznika [7], glicyny [8] czy chlorku potasu w żelu [9] trudno jest kontrolować wzrost kryształów w czasie i przestrzeni. Druga opisana metoda pozwala na uzyskanie krystalizacji białek przy użyciu laserowego tworzenia pęcherzyków kawitacyjnych i generowaniu sił mechanicznych w reżimie femtosekundowym (10^{-15} s) [10]. Trzecia metoda pozwala zaobserwować krystalizację w wyniku zogniskowania dużej mocy ($\sim \text{GW/cm}^2$) wiązki laserowej w zakresie bliskiej podczerwieni na granicy roztwór–powietrze [11, 12, 13]. Pułapkowanie laserowe pozwala na utworzenie jednego kryształu w ognisku wiązki poprzez lokalny wzrost stężenia i wytworzenie nasyconego roztworu glicyny [12]. Czwarta metoda pozwala na indukowanie krystalizacji glicyny w wodzie, poprzez użycie wiązki lasera o niskiej mocy (rzędu dziesiątek mW, z zakresu bliskiej podczerwieni), padającego na cienką warstwę złota. Powstający w wyniku wzrostu temperatury mikropęcherzyk gazu generuje gęstą kroplę, w której może wzrastać kryształ [14]. Dwie ostatnie metody nie pozwalają na długotrwałą kontrolę wzrostu kryształu. W literaturze można znaleźć wiele opisów pułapkowania nanokryształów różnych związków i obserwacje ich wzrostu lub rozpuszczania w zależności od roztworu i warunków przeprowadzania eksperymentu [15, 16, 17].

W niniejszej pracy, opisujemy indukowane laserem pracy ciągłej o mocy rzędu 100 mW lokalne ogrzewanie cieczy poprzez absorpcję promieniowania, wywołujące termokapilarny efekt Marangoniego. W zamkniętym układzie przepływu związane z termokapilarnym efektem Marangoniego są na tyle silne, że prowadzą często do pojawiania się wirów cieczy o różnym charakterze. Zjawiska te można wykorzystać do kontrolowanego zagęszczenia substancji i manipulacji szybkością oraz kierunkiem wzrostu kryształów w mikroskali. Zastosowanie tego zjawiska pokazujemy na przykładzie krystalizacji para-nitroaniliny w 1,4-dioksanie.

2. Termokapilarne zjawisko Marangoniego

Zjawisko Marangoniego zachodzi zarówno w makro-, jak też w mikroskali i dotyczy przepływów cieczy wzdłuż granicy niemieszających się ze sobą faz (zazwyczaj typu ciecz–gaz), wynikających z lokalnych gradientów napięcia powierzchniowego $\vec{\nabla} \sigma$ [18, 19]. Przepowierzchniowy przepływ cieczy następuje zawsze ku miejscom o wyższych wartościach napięcia powierzchniowego. Gradienty $\vec{\nabla} \sigma$ mogą być związane z nierównomiernym rozkładem temperatury, stężenia surfaktantu lub substancji rozpuszczonej w cieczy [20]. W przypadku gdy gradienty stężenia zmieniają napięcie powierzchniowe, mamy do czynienia z kapilarno-stężeniowym efektem

Marangoniego, a gdy są to gradienty temperatury to efekt nazywa się termokapilarnym zjawiskiem Marangoniego. W tej pracy zajmujemy się tylko laserowym wytwarzaniem gradientu temperatury $\vec{\nabla} T$ [K/m] na powierzchni cieczy, co powoduje wytworzenie gradientu napięcia powierzchniowego. Konsekwencją tego procesu jest pojawienie się naprężenia ścinającego wzdłuż powierzchni cieczy $\vec{\tau}_s$. Naprężenie to jest proporcjonalne do współczynnika temperaturowego napięcia powierzchniowego $\gamma_T \left[\frac{\text{N}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right]$ oraz pola gradientu temperatury na powierzchni cieczy

$$\vec{\nabla} T_s \vec{\tau}_s = \gamma_T \vec{\nabla} T_s. \quad (1)$$

Większość cieczy, w zakresie temperatur daleko od temperatury krzepnięcia lub wrzenia, ma ujemne współczynniki temperaturowe $\gamma_T = \frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$, co oznacza, że napięcie powierzchniowe maleje wraz ze wzrostem temperatury. Najczęściej zależność ta jest w przybliżeniu liniowa i możliwe jest zapisanie wartości napięcia powierzchniowego $\sigma(T)$ [N/m] w określonej temperaturze T zależnością

$$\sigma(T) = \sigma(T_0) + \gamma_T (T - T_0), \quad (2)$$

gdzie $\sigma(T_0)$ jest wartością napięcia powierzchniowego w temperaturze odniesienia T_0 .

Powstające, w wyniku gradientu temperatury, naprężenie ścinające $\vec{\tau}_s$ jest balansowane przez tarcie wewnętrzne cząsteczek cieczy wprowadzonych w ruch poprzez przekaz pędu, który jest zależny od lepkości cieczy. Dla cieczy nieściśliwej bez udziału ciśnienia i przy przepływie laminarnym zależność tę opisuje wzór

$$\vec{\tau}_s = \left[\mu (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^S) \right] \cdot \vec{u}, \quad (3)$$

gdzie μ to dynamiczny współczynnik lepkości cieczy [Pa·s], \vec{u} – prędkość podpowierzchniowa i powierzchniowa (S) styczna do granicy ciecz–gaz.

Z porównania zależności (1) oraz (3) dla przepływu przypowierzchniowego uzyskujemy równanie na warunki brzegowe termokapilarnego efektu Marangoniego

$$\gamma_T \vec{\nabla} T_s = \mu \frac{\partial \vec{u}_s}{\partial N}, \quad (4)$$

które jest podstawą przedstawionych w dalszej części symulacji numerycznych tego zjawiska przy wykorzystaniu równań przepływu cieczy Naviera–Stokesa.

Z równania (4) wynika, że prędkość powierzchniowa spowodowana efektem termokapilarnym jest odwrotnie proporcjonalna do lepkości cieczy oraz wprost proporcjonalna do gradientu temperatury i temperaturowego współczynnika napięcia powierzchniowego cieczy.

Lepkość cieczy indukuje również przepływ podpowierzchniowy zapewniający ciągłość strugi cieczy z wektorami prędkości \vec{u}_s , dla $\gamma_T < 0$, skierowanymi przeciwnie do gradientów temperatury. Ilościowo termokapilarne zjawisko Marangoniego charakteryzuje się za pomocą bezwymiarowej liczby Marangoniego Ma , która w klasycznym eksperymencie dla warstwy cieczy o grubości d oraz współczynnika dyfuzji termicznej α_T dana jest zależnością

$$Ma = |\gamma_T| \frac{\Delta T d}{\mu \alpha_T}. \quad (5)$$

Liczba Ma porównuje szybkość transportu energii cieplnej w wyniku przepływów Marangoniego z szybkością dyfuzji energii cieplnej. Dla wysokich wartości współczynnika dyfuzji termicznej α_T oraz lepkości dynamicznej μ , liczba Marangoniego przyjmuje małe wartości i przepływy są słabe. Zwiększenie gradientu temperatury, powoduje zwiększenie przepływów związanych z efektem Marangoniego i liczba Marangoniego przyjmuje wysokie wartości.

W eksperymentach opisanych w dalszej części pracy źródłem ciepła jest absorpcja promieniowania laserowego docierającego do warstwy z rozpuszczoną substancją, co zmienia istotnie klasyczny opis efektu Marangoniego. Ciepło powstałe na skutek absorpcji promieniowania elektromagnetycznego rozchodzi się centralnie w układzie, a strumień ciepła $q(r)$ tworzy rozkład temperatury cieczy opisany prawem Fouriera

$$q(r) = -k \frac{\partial T(r)}{\partial r}, \quad (6)$$

gdzie k – współczynnik przewodnictwa cieplnego roztworu, r – odległość mierzona od punktowego źródła ciepła. Ciepło docierając do granicy międzyfazowej cieczy–powietrze wpływa na zmiany wielkości napięcia powierzchniowego, co przyczynia się do generowania przepływów masy i transportu ciepła zgodnie z prawem Marangoniego.

3. Układ doświadczalny

Układ eksperymentalny do badania procesu wzrostu kryształów pNA z roztworu z istotnym udziałem wiązki laserowej składał się z mikroskopu optycznego z próbką badanego roztworu umieszczoną na stoliku mikroskopu oraz z diody laserowej o pracy ciągłej, której wiązka sterowana lustrem mogła poruszać się w różnych kierunkach w warstwie cieczy. Laser o mocy 70 mW pracował na długości fali $\lambda = 405$ nm, co zapewniało absorpcję światła przez cząsteczki pNA i tworzenie ciepła na skutek bezradacyjnego zaniku ich stanów wzbudzonych. Światło laserowe było ogniskowane tak, by średnica plamki laserowej

w warstwie roztworu wynosiła ok. 50–100 μm , co skutkowało maksymalnym natężeniem światła ok. 3,6 kWcm^{-2} . Warstwa roztworu umieszczana była pomiędzy dwoma płytkami mikroskopowymi oddzielonymi od siebie dystanserem zapewniającym jej stałą grubość $d \approx 120$ μm i ograniczającym brzegi naczynka pomiarowego do koła o średnicy 9 mm. Swobodna powierzchnia cieczy w płaszczyźnie (x, y) nie miała kontaktu z brzegami obszaru roboczego. Uproszczony schemat konfiguracji eksperymentalnej przedstawiono na rys. 1.



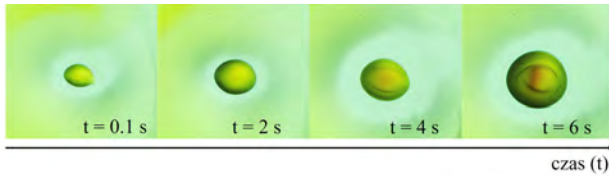
Rys. 1. Schemat układu pomiarowego i komórki pomiarowej: roztwór pNA w 1,4-dioksanie umieszczony jest pomiędzy dwoma szkiełkami mikroskopowymi oddalonymi od siebie przekładką (dystanserem) o kołowym kształcie. Sterowanie wiązką odbywa się za pomocą zwierciadła Z, a obserwacje dokonywane były pod mikroskopem polaryzacyjnym z obiektywem o powiększeniu 10

Warstwa cieczy była lokalnie podgrzewana za pomocą wiązki światła laserowego padającej od dołu, co zapewniało swobodną manipulację mechaniczną położenia wiązki w obszarze badanego roztworu.

4. Rezultaty badań i dyskusja

4.1. Mechanizm powstawania zatężonej kropli w miejscu wiązki laserowej

Jeśli oświetli się skupioną wiązką laserową cienką warstwę roztworu pNA w 1,4-dioksanie, to praktycznie natychmiast obserwuje się koncentryczną ucieczkę cieczy z miejsca oświetlanego. W takim przypadku pojawia się koło o wyraźnie bledszym odcieniu, co widać na zdjęciach zamieszczonych na rys. 2. Zmiana absorbancji wiąże się z depresją (znacznym zmniejszeniem grubości) warstwy cieczy w wyniku efektu Marangoniego. Zablockowanie wiązki lasera sprawia, że ten proces odwraca się i warstwa staje się jednorodna w całym obserwowanym obszarze. Ponowne oświetlenie wiązką laserową rozpoczyna proces ucieczki cieczy, ale już kilkadziesiąt milisekund później, w miejscu plamki lasera pojawia się kropla cieczy, której rozmiar i stężenie szybko rosną. Proces wzrostu i zatężania roztworu w kropli cieczy był rejestrowany kamerą CCD; na rys. 2 pokazano sekwencję 4 zdjęć wykonanych w odstępach dwusekundowych od momentu włączenia lasera. Pojawienie i utrzymanie się zatężonej kropli roztworu w najgorętszym miejscu



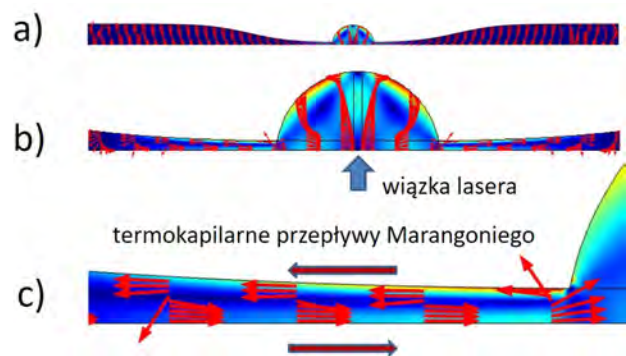
Rys. 2. Sekwencja zdjęć ukazująca dynamikę wzrostu kropli roztworu pNA w 1,4-dioksanie wraz z procesem zatężania roztworu. Jaśniejszy obszar wokół kropli to cienka warstwa roztworu wywołana ucieczką do miejsc o wyższym napięciu powierzchniowym. Wiązka lasera znajduje się dokładnie na środku kropli i jej pozycja nie zmienia się

badanego układu przeczy intuicji, gdyż odparowanie rozpuszczalnika winno szybko doprowadzić do krystalizacji pNA. Po raz pierwszy zjawisko to opisano w 2015 roku [21]. Powiększanie się kropli, w wyraźny sposób odseparowanych od roztworu, ma miejsce w wyniku dość skomplikowanego procesu rozdziału faz: ciecz o dużym stężeniu pNA–ciecz o niskim stężeniu pNA. Odpowiedzialny jest za to termokapilarny efekt Marangoniego. W miejscu ogrzewanym przez laser następuje proces parowania, który szybko prowadzi do miejscowego zatężenia roztworu. Roztwór zatężony ma większe napięcie powierzchniowe niż roztwór wyjściowy, co prowadzi do powstania niewielkiej kropli. Absorbacja światła laserowego się zwiększa (wzrost stężenia i grubości) i na powierzchni kropli zaczyna działać proces odpływu cieczy od środka kropli w stronę chłodnej cienkiej warstwy roztworu. W układzie zamkniętym, w miejsce ubywającej cieczy zaciągana jest ciecz z otoczenia kropli przez przepływy kapilarne. Do kropli dociera chłodny roztwór, który jest ogrzewany przez promieniowanie laserowe i porwany wirem w kropli porusza się do jej górnej swobodnej powierzchni. Wysoka temperatura powoduje dalsze odparowanie rozpuszczalnika i proces wzbogacania kropli w pNA postępuje. Gdy ta równowaga zostanie zachwiana przesylenie roztworu prowadzi do szybkiej krystalizacji nagromadzonego w kropli materiału. Zanim to nastąpi, za pomocą przesuwania wiązki laserowej można z łatwością zmieniać położenie kropli, która podąża szybko za plamką laserową. Natomiast zaraz po wyłączeniu wiązki laserowej (źródła ciepła) kropla się rozlewa i zawarta w niej para-nitroanilina, zgodnie z prawem dyfuzji, rozprzestrzenia się równomiernie w objętości roztworu, znika depresja i warstwa cieczy odzyskuje swą jednorodną grubość.

4.2. Symulacja zjawiska Marangoniego zachodząca w kropli oświetlanej wiązką lasera

By zrozumieć zjawisko tworzenia kropli i jej zatężania przy wykorzystaniu efektu Marangoniego zastosowano program COMSOL Multiphysics 5.5. Symulację przeprowadzono dla cieczy o właściwościach 1,4-dioksanu [22], przy założeniu przepływów laminarnych opisanych

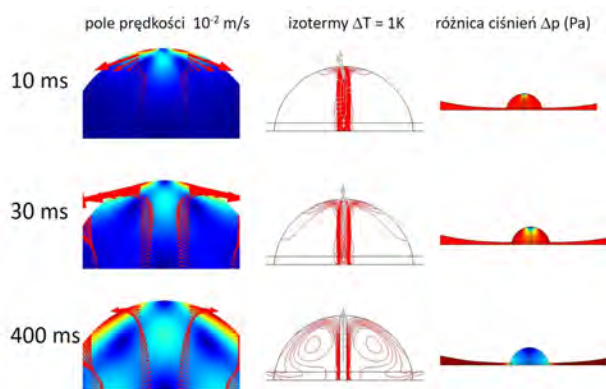
równaniami różniczkowymi Naviera–Stokesa. Metodą elementów skończonych rozwiązuje się równania różniczkowe transportu ciepła związane z przewodnictwem i przepływami masy wywołanymi lokalnym wzrostem temperatury, a jednocześnie równania różniczkowe opisujące przepływy przypowierzchniowe indukowane efektem Marangoniego. W obliczeniach przyjęto następujące niezależne od temperatury wielkości: gęstość cieczy $\rho = 1033 \text{ kg/m}^3$, współczynnik lepkości dynamicznej $m = 0,000787 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, współczynnik przewodnictwa cieplnego $k = 0,147 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, ciepło właściwe $c_p = 1721 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, współczynnik dyfuzji termicznej $\alpha_T = 0,891 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ oraz temperaturowy współczynnik napięcia powierzchniowego $\gamma_T = -0,0001391 \text{ N}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Na rys. 3a przedstawiono przekrój obszaru symulacji cieczy o rozmiarach: 50 mm długość, 2 mm grubość swobodnej warstwy, poziom warstwy depresyjnej 0,25 mm i wysokość kropli 2 mm. W centrum obszaru znajduje się prostokąt symulujący efekt grzania wiązki laserowej o temperaturze przewyższającej temperaturę początkową 293,15 K o 20 K. Na rys. 3b przedstawiono prędkość i kierunki przepływu cieczy w czasie $t = 80 \text{ ms}$ po włączeniu lasera.



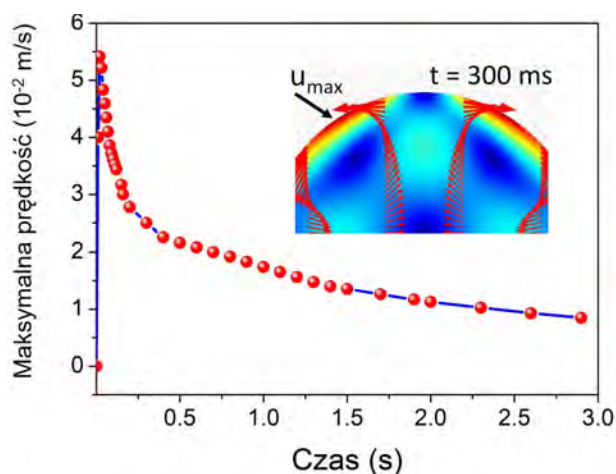
Rys. 3. a) Przekrój przez pełny obszar dwuwymiarowej symulacji z widoczną kroplą, obszarem depresji i powierzchnią cieczy daleko od źródła ciepła; b) schematyczny obraz cyrkulacji strug cieczy w kropli ogrzewanej laserem od dołu po czasie $t = 4 \text{ s}$ od włączenia źródła światła (strzałki obrazują wektory prędkości cieczy, a kolory – pole prędkości, przy czym kolor czerwony odpowiada największej prędkości, niebieski zaś najmniejszej); c) zbliżenie ukazujące termokapilarne przepływy cieczy w cienkiej warstwie łączącej gorącą kroplę z chłodnym roztworem

Poglądowe rysunki obrazujące wyniki symulacji (rys. 3) uzupełniają symulacje obliczane w funkcji czasu t , mierzonego od momentu odblokowania wiązki laserowej ogrzewającej badany układ. Na rys. 4, pokazano zestaw trzech istotnych w tym procesie parametrów: prędkości cieczy $u(x,y)$, temperatury $T(x,y)$ oraz ciśnienia $p(x,y)$ dla trzech czasów t : 10 ms, 30 ms, 400 ms.

Analiza wykonanych symulacji umożliwiła uzyskanie wyniku praktycznie niedostępnego doświadczalnie, a mianowicie wartości maksymalnej prędkości u_{max} strumienia cieczy w wyniku grzania laserem kropli kondensatu. Prędkość ta osiąga maksimum już po czasie 20 ms



Rys. 4. Wyniki symulacji optotermicznego zjawiska Marangoniego w układzie pNA-1,4-dioksan w temperaturze pokojowej w warunkach istnienia wydzielonej z układu kropli wzbogaconej w pNA i o większym napięciu powierzchniowym niż otaczający roztwór. W kolumnie z lewej strony pokazano pole prędkości strug cieczy w funkcji czasu 10, 30 i 400 ms; w kolumnie środkowej – zmiany temperatury następujące w wyniku działania ciepła dostarczanego przez laser – 10 izoterm odległych o 1 K obrazuje dynamikę rozplywu ciepła, która już po 10 ms zdominowana jest przez efekt Marangoniego; w kolumnie po prawej stronie pokazano ewolucję ciśnienia w cieczy w funkcji czasu. Silny powierzchniowy odpływ cieczy z miejsca centralnego na powierzchni kropli powoduje podciśnienie w cieczy ok. -5 Pa (oznaczone kolorem niebieskim), co w rzeczywistości może prowadzić do lekkiej deformacji (spłaszczenia) kropli



Rys. 5. Wykres dynamiki zmian maksymalnej prędkości strumienia cieczy w kropli ogrzewanej wiązką laserową, dostarczającą do układu ciepło skutkujące wzrostem temperatury o 20 K w miejscu wiązki; strzałką pokazano położenie maksymalnej prędkości zgodnie z działaniem efektu termokapilarnego Marangoniego

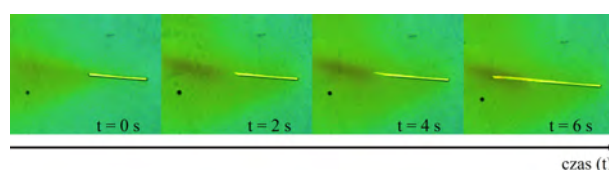
od momentu włączenia światła laserowego. Na rys. 5 przedstawiono wykres maksymalnej prędkości cieczy w badanym układzie w funkcji czasu. Z wykresu widać wyraźnie, że w miarę upływu czasu gradienty temperatury maleją w wyniku ogrzewania całego układu, spada więc i maksymalna wartość prędkości powierzchniowej, a układ dąży do równowagi termicznej. Wyznaczona z symulacji maksymalna wartość prędkości $u_{\max} = 5,5 \times 10^{-2}$ m/s dobrze zgadza się z prędkością $u = 3,6 \times 10^{-2}$ m/s dla zjawiska termokapilarnego, którą zwykle szacuje się z zależności

$$u = \sqrt{\frac{\gamma_T \cdot \Delta T}{\rho \cdot L}}, \quad (7)$$

gdzie parametry $\Delta T = 20$ K i odległość, na której ta różnica temperatur występuje $L = 2$ mm wzięto z eksperymentu symulacyjnego i wielkości charakteryzujących rozpuszczalnik 1,4-dioksan. W symulacjach nie uwzględniono efektu parowania i zmian współczynnika lepkości wraz ze zmianą stężenia i temperatury. Z tego powodu należy traktować te symulacje w sposób jakościowy, jako że dobrze tłumaczą zachodzące procesy termokapilarne, a nie ilościowy.

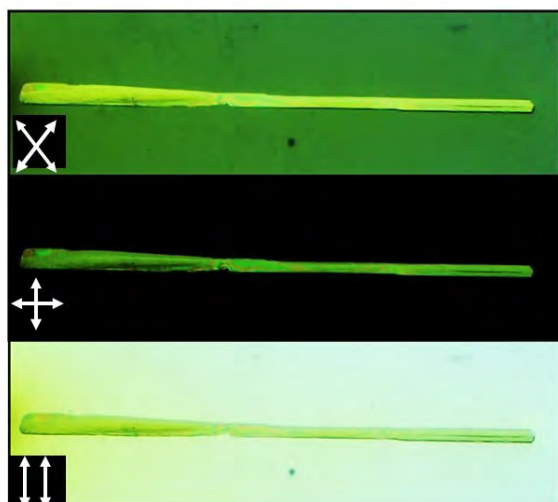
4.3. Kontrolowane laserem dostarczanie nasyconego roztworu pNA do miejsca wzrostu kryształów

Łatwość kreowania lokalnie podwyższonego stężenia roztworu za pomocą lasera i formowania kropli dzięki wyższemu, niż ma otoczenie, napięciu powierzchniowemu, została przez nas wykorzystana do hodowli mikrokryształów. Kontrola nad przemieszczaniem kropli w okolice istniejących już kryształów możliwa jest poprzez mechaniczną manipulację zwierciadłami sterującymi położeniem wiązki lasera (por. rys. 1). Wzbogacona w pNA kropla zbliżana do miejsca krystalizacji umożliwia szybszy wzrost istniejących zarodków kryształów. Proces ten dobrze ilustruje rys. 6, na którym pokazano sekwencję zdjęć obrazującą wzrost monokryształu pNA. Sukcesywne dostarczanie porcji wzbogaconego roztworu w pobliżu jednego z końców zarodka umożliwia jego dalszy wzrost, który następuje wzdłuż kierunku naturalnego szybkiego wzrostu. W przykładzie pokazanym na rys. 6 kryształ wydłużył się dwukrotnie. Można również w ten sposób budować pewne przestrzenne struktury kryształów wymuszając ich wzrost w kierunku ortogonalnym do kryształów już istniejących.



Rys. 6. Sekwencja fotografii wykonana podczas mikromanipulacji wiązką laserową dostarczającą bogaty w pNA roztwór do zarodka kryształu pNA; wiązka laserowa jest miarowo przesuwana wraz ze wzrostem kryształu i utrzymywana cały czas przy końcu kryształu

Proces wzrostu monitorowany jest pod mikroskopem optycznym, a użycie mikroskopu polaryzacyjnego ułatwia kontrolę jego jakości poprzez obserwację dwójłomności kryształu, która daje rozjaśnienia bądź wygaszenia w zależności od kąta skrzyżowania polaryzatorów i kierunku osi optycznej kryształu. Jednolity kolor świadczy o istnieniu monokryształu badanej substancji. Zdjęcia wyhodowanego kryształu przy asyście światła laserowego i efektu Marangoniego widziane pod mikroskopem polaryzacyjnym pokazano na rys. 7.

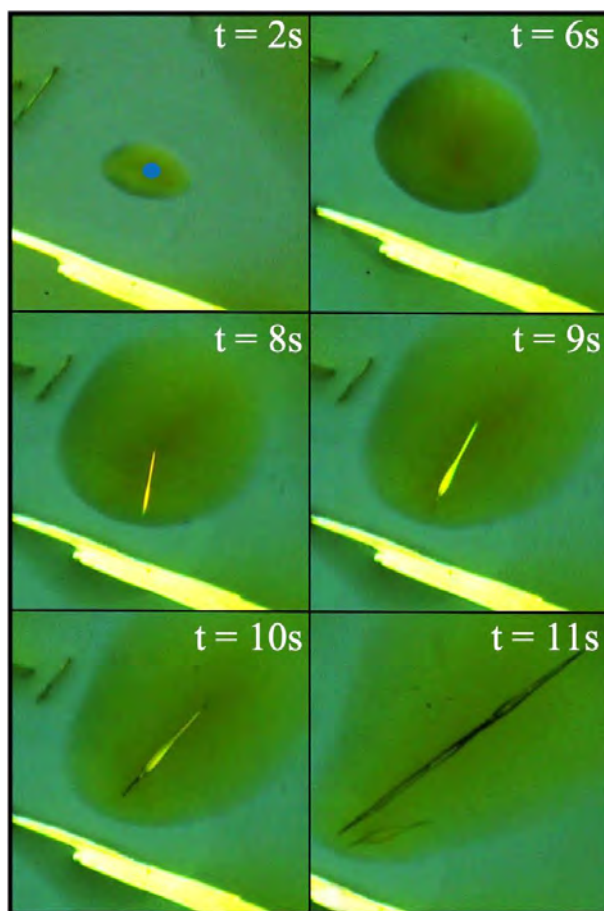


Rys. 7. Zestaw zdjęć kryształu pNA obserwowanego pod mikroskopem polaryzacyjnym (zdjęcia zostały wykonane przy różnych względem siebie położeniach dwóch liniowych polaryzatorów, których pozycje pokazano w lewym dolnym rogu każdego ze zdjęć)

4.4. Wzrost monokryształu w przesyconym roztworze kropli

Do zarodkowania i wzrostu kryształu może również dojść w objętości kropli utrzymywanej w określonej pozycji za pomocą lasera. Wiązka laserowa unieruchomiona przez dłuższą chwilę prowadzi do wzrostu i nasycania kropli cząsteczkami pNA. Duże stężenie p-nitroaniliny oraz lokalne podgrzanie układu skutkują powstaniem warunków korzystnych dla wzrostu kryształów. Ten proces jest trudny do kontrolowania i często w układzie powstają polikryształy. Otrzymanie monokryształów jest dużo bardziej wymagającym procesem fizykochemicznym, w którym należy uzyskać stan metastabilny i utrzymywać go przez odpowiednio długi czas, co wymaga dodatkowo regulacji natężenia wiązki laserowej. Proces zarodkowania i późniejszego wzrostu kryształu został przedstawiony na rys. 8.

Osiągnięcie warunków metastabilnych to etap, który w całym procesie trwa najdłużej. W przykładzie zaprezentowanym na rys. 8 zarodek powstał po ok. 7 s. Późniejszy przyrost kryształu jest bardzo szybki. Kropla przesyconego roztworu powiększa swoją objętość, pozwalając by powstający kryształ mógł się poruszać (mobilność kryształu jest widoczna, ponieważ obserwuje się jego rotację w objętości roztworu). Ruch kryształu w objętości kropli jest powiązany z obecnymi w niej wirami powstałymi na skutek efektu Marangoniego. Jego rotacja występuje zazwyczaj wzdłuż osi głównej, najczęściej rotuje w tzw. martwym polu wirów, czyli w miejscu, gdzie prędkość strug cieczy spada do zera. Zgodnie z naszą wiedzą w literaturze naukowej nie badano jeszcze hodowli kryształu para-nitroaniliny metodą, w której istotną rolę odgrywa optotermiczny efekt Marangoniego.



Rys. 8. Proces wzrostu monokryształu z kropli utrzymywanej laserem w stałej pozycji (niebieska kropka na zdjęciu $t = 2s$); wskazany na zdjęciach czas mierzony był od momentu włączenia wiązki laserowej

4.5. Wnioski

W pracy omówiono podstawy optotermicznego zjawiska Marangoniego i wykorzystano je do kontrolowanego wzrostu mikrokryształów substancji organicznej z roztworu za pomocą absorbowanej energii światła laserowego. Zjawisko Marangoniego w tym przypadku nie jest proste i nie może być opisane prostymi zależnościami fizycznymi, dlatego do wytłumaczenia i lepszego zrozumienia obserwowanych efektów wykorzystano symulacje numeryczne przeprowadzone w pakiecie COMSOL Multiphysics. Przepływy Marangoniego zależne od wielkości gradientu temperatury w skali milimetrycznych rozmiarów kropli są na tyle silne, że można przy ich pomocy zateżać roztwór i tworzyć sprzyjające warunki do zarodkowania i wzrostu kryształów. Pomimo że zaprezentowano kontrolowany laserem wzrost kryształów na przykładzie para-nitroaniliny rozpuszczonej w 1,4-dioksanie, to z pewnością można proponowane rozwiązanie zastosować do innych organicznych, a być może też nieorganicznych substancji. Zjawisko Marangoniego jest coraz szerzej badane w różnych procesach technologicznych od spawania metali, poprzez tworzenie nanostruktur powierzchniowych [23] czy pułapkowanie pęcherzyków

gazu [24], aż do zamiany energii światła na ruch mechaniczny rotorów, czyli tzw. pływaków Marangoniego [25].

Praca została sfinansowana przez NCN w ramach projektu UMO -2018/29/B/ST3/00829.

Literatura

- [1] J. Zyss, J. F. Nicoud, M. Koqiollay *J. Chem. Phys.* **81**, 4160 (1984).
- [2] J. Zaccaro, F. Lorutet, A. Ibanez *J. Mater. Chem.* **9**, 1091 (1999).
- [3] P. N. Prasad, D. J. Williams *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* Wiley-Interscience, New York 1991.
- [4] K. N. Trueblood, E. Goldish, J. Donahue *Acta Cryst.* **14**, 1009 (1961).
- [5] B. M. Tonogaki, T. Kawata, S. Ohba, Y. Iwata, I. Shibuya *Acta Cryst. B* **49** (1993).
- [6] D. V. Isakov, M. S. Belsley, E. de Matos Gomes, H. Gonçalves, P. Schellenberg, B. G. Almeida *Appl. Phys. Lett.* **104**, 181903 (2014).
- [7] B. Garetz, J. Aber, N. Goddard, R. Young, A. Myerson *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3475 (1996).
- [8] J. Zaccaro, J. Matic, A. Myerson, B. Garetz *Cryst. Growth Des.* **1**, 5 (2001).
- [9] C. Duffus, P. J. Camp, A. J. Alexander *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11676(2009).
- [10] H. Adachi, K. Takano, Y. Hosokawa, T. Inoue, Y. Mori, H. Matsumura, M. Yoshimura, Y. Tsunaka, M. Morikawa, S. Kanaya, H. Masuhara, Y. Kai, T. Sasaki *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** (42), L798 (2003).
- [11] T. Sugiyama, T. Adachi, H. Masuhara *Chem. Lett.* **36**, 1480 (2007).
- [12] K. I. Yuyama, T. Sugiyama, H. Masuhara *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1321 (2010).
- [13] T. Rungsimanon, K. I. Yuyama, T. Sugiyama, H. Masuhara *Cryst. Growth Des.* **10**, 4686 (2010).
- [14] T. Uwada, S. Fujii, T. Sugiyama, A. Usman, A. Miura, H. Masuhara, K. Kanaizuka, M. A. Haga *ACS Appl. Mater. Inter.* **4**, 1158 (2012).
- [15] S. Ito, Y. Tanaka, H. Yoshikawa, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, H. Masuhara *JACS* **133**, 14472 (2011).
- [16] W. Chiang, A. Usman, H. Masuhara *J. Phys. Chem. C* **117**, 19182 (2013).
- [17] J. Tu, K. Yuyama, H. Masuhara, T. Sugiyama *Cryst. Growth Des.* **14**, 15 (2013).
- [18] J. Thomson *XLII. London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **10**, 67, 330 (1855).
- [19] C. Marangoni "On the principle of the surface viscosity of liquids" established by J. Plateau (in Italian) *Il Nuovo Cimento Series 2* **5/6**, 239 (1872).
- [20] J. Won, W. Lee, S. Song *Sci. Rep.* **7**(1), 3062 (2017).
- [21] S. Bartkiewicz, A. Miniewicz *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1077 (2015).
- [22] R. Besbes, N. Ouerfelli, H. Latrous *J. Mol. Liq.* **145**, 1 (2009).
- [23] L. Lin, X. Peng, Z. Mao, W. Li, M. N. Yogeesh, B. B. Rajeeva, E. P. Perillo, A. K. Dunn, D. Akinwande, Y. Zheng *Nano Lett.* **16**(1), 701 (2016).
- [24] A. Miniewicz, S. Bartkiewicz, H. Orlikowska, K. Dradrach *Sci. Rep.* **6**, 34787 (2016).
- [25] C. Maggi, F. Saglimbeni, M. Dipalo, F. De Angelis, R. Di Leonardo *Nature Comm.* **6**, 7855 (2015).