

СПОНТАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОКОЛЛОИДОВ

© 2009 г. С. В. Карпов, И. Л. Исаев, академик В. Ф. Шабанов,
А. П. Гаврилюк, А. С. Грачев, В. С. Герасимов

Поступило 29.07.2008 г.

Коллоидные кристаллы или периодические коллоидные структуры (ПКС) представляют собой высокоупорядоченные образования, состоящие из малых частиц [1, 2]. Эти частицы упакованы в трехмерные (3D), двумерные (2D) сверхрешетки чаще всего гексагонального типа или образуют одномерные линейные цепочки. В отличие от традиционных диэлектрических сверхрешеток (фотонных кристаллов) [3–5] один из слоев в подобных системах может быть образован металлическими наночастицами.

В практическом отношении наиболее перспективными являются наночастицы благородных металлов Ag, Au благодаря наличию в спектрах поглощения интенсивных плазмонно-резонансных полос [6–9]. Эта особенность позволяет создавать сверхминиатюрные от 10 до 100 нм оптоэлектронные элементы с временным разрешением не более 10^{-12} с. Оптические волноводы нанометрового сечения, построенные из цепочек наночастиц, могут использоваться для резонансно-индуктивной передачи энергии плазмонного возбуждения между элементами наноразмерных вычислительных устройств, в маршрутизаторах оптического сигнала, а также выполнять роль спектральных фильтров видимого диапазона спектра.

Несмотря на некоторое сходство в методике получения диэлектрических сверхрешеток [3–5] и наноструктурированных коллоидных кристаллов [2] механизмы их образования принципиально различаются. Наименее затратный способ получения коллоидных кристаллов основан на способности наночастиц к самоорганизации при случайных столкновениях в реальных дисперсных системах. Следует подчеркнуть, что полного понимания механизмов кристаллизации ансамблей частиц до настоящего времени не достигнуто. Из экспериментальных работ известно (см., например [1, 2, 10]), что для структурной самоорганизации наночастиц необходимо создать соответствующие условия.

Оптимально подобранными должны быть прежде всего: а) тип материала частиц и функция их распределения по размерам; б) свойства адсорбционного слоя частиц (толщина и тип полимера или высокомолекулярного соединения); в) свойства окружающей среды (вязкость, концентрация ионов, температура).

Для изучения общих закономерностей структурной самоорганизации наночастиц в настоящей работе используется оригинальный метод броуновской динамики, основанный на применении реалистичных потенциалов парного межчастичного взаимодействия. Решение уравнений движения частиц

$$\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)_i = \mathbf{v}_i, \left(\frac{d\mathbf{v}}{dt}\right)_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}, \mathbf{F}_i = -\text{grad}U_{tot}$$

в нашей модели выполняется методом “предиктор–корректор” пятого порядка (см., например, [11]). Энергия парного взаимодействия U_{tot} частиц включает в себя ван-дер-ваальсово притяжение, а также упругое и экранированное электростатическое отталкивание. В равнодействующей сил учтены стохастическая и диссипативная силы. Модель может быть легко дополнена учетом воздействия на систему внешних факторов и других типов взаимодействий.

Характерным условием образования ПКС является наличие в зависимости $U_{tot}(r_{ij})$ вторичного потенциального минимума глубиной больше $k_B T$, отделенного от главного минимума потенциальным барьером с не меньшей высотой (здесь k_B – постоянная Больцмана, T – температура), что согласуется с [1].

Одним из основных факторов, определяющих положение частиц в регулярной структуре, являются дисперсионные силы притяжения Ван-дер-Ваальса, которые наиболее адекватно описываются моделью Гамакера и де Бурга [12]:

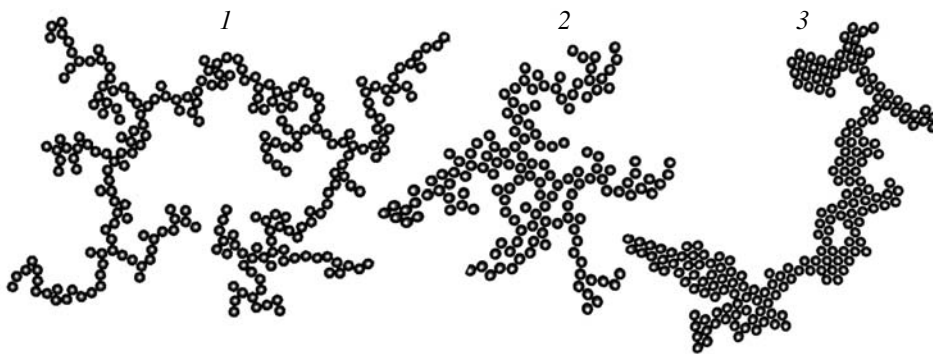


Рис. 1. Двумерные коллоидные структуры с различной геометрией и долей частиц, объединенных в неупорядоченные и квазиупорядоченные образования. Касательное межчастичное трение уменьшается от случая 1 к 3. Цепочечная структура 1 с жесткой пространственной фиксацией частиц является основой агрегатов фрактального типа.

$$U_v = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{2r_i r_j}{h^2 + 2r_i h + 2r_j h} + \frac{2r_i r_j}{h^2 + 2r_i h + 2r_j h + 2r_i r_j} + \ln \frac{h^2 + 2r_i h + 2r_j h}{h^2 + 2r_i h + 2r_j h + 2r_i r_j} \right).$$

Здесь A_H – константа Гамакера, r_i, r_j – радиусы частиц, h – межчастичный зазор.

Для предотвращения быстрого объединения частиц в агрегаты в лиозоле в дисперсионную среду вводится полимер. В этом случае каждая образующаяся частица оказывается окруженной адсорбционным слоем (АС). При столкновениях частиц этот слой ослабляет ван-дер-ваальсово притяжение и замедляет коагуляцию частиц. Для описания упругого отталкивания частиц нами впервые использован принципиально новый, оригинальный подход, основанный на решении задачи о деформации двух касающихся шаров, известной как касательная задача Герца [13]. Это позволяет избежать произвола в выборе подстроечных параметров в выражениях, лежащих в основе традиционных подходов [14], и повысить точность метода. Потенциальная энергия такого упругого отталкивания в случае двух сфер радиусов r_i, r_j может быть описана выражением [13]

$$U_e = \frac{4}{15} (h_i + h_j - h)^{5/2} \left[\frac{(r_i + h_i)(r_j + h_j)}{(r_i + h_i) + (r_j + h_j)} \right]^{1/2} \times \left(\frac{1 - (\sigma_e)_i^2}{(E_e)_i} - \frac{1 - (\sigma_e)_j^2}{(E_e)_j} \right)^{-1},$$

где $h_i, h_j, (E_e)_i, (E_e)_j, (\sigma_e)_i, (\sigma_e)_j$ – толщина недеформированных полимерных АС, их эффективные

модули упругости и коэффициенты Пуассона (характерные значения $\sigma_e \approx 0.15$) для i -й и j -й частиц соответственно; h – межчастичный зазор с учетом деформации АС контактирующих частиц. Выбор значений E_e определяется условием баланса сил притяжения и отталкивания для пары одинаковых частиц и вычисляется с учетом требуемого вида функции $U_{tot}(h)$ для устойчивого положения пары при определенной толщине АС. Учет температурной зависимости модуля упругости [15] является важным условием, определяющим точность модели агрегации, что позволяет исследовать температурные фазовые переходы в коллоидных кристаллах.

Еще один тип короткодействующих сил парного отталкивания, способных конкурировать с силами Ван-дер-Ваальса, связан с экранированным электростатическим взаимодействием и описывается выражением [1, 12]

$$U_q(h) = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r\phi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-hk_0)],$$

где k_0 – константа экранирования, ϵ, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость окружающей среды и электрическая постоянная, ϕ_δ – поверхностный потенциал плотной части двойного электрического слоя частицы радиуса r_i .

Важную роль в кристаллизации лиозолей играют диссипативные силы. Без них коагуляция частиц невозможна из-за упругого отражения друг от друга. Основной вклад в диссипацию вносит сила вязкого трения, возникающая при движении частиц в окружающей среде. В таких условиях траектории частиц в поле силы описываются уравнением Ланжевена [11], учитывающим взаимодействие частиц с тепловым резервуаром. Порождаемая им стохастическая гидродинамическая сила вызывает нагрев ансамбля частиц, который компенсируется силой вязкого трения. Отдельный тип диссипативных сил может возникать

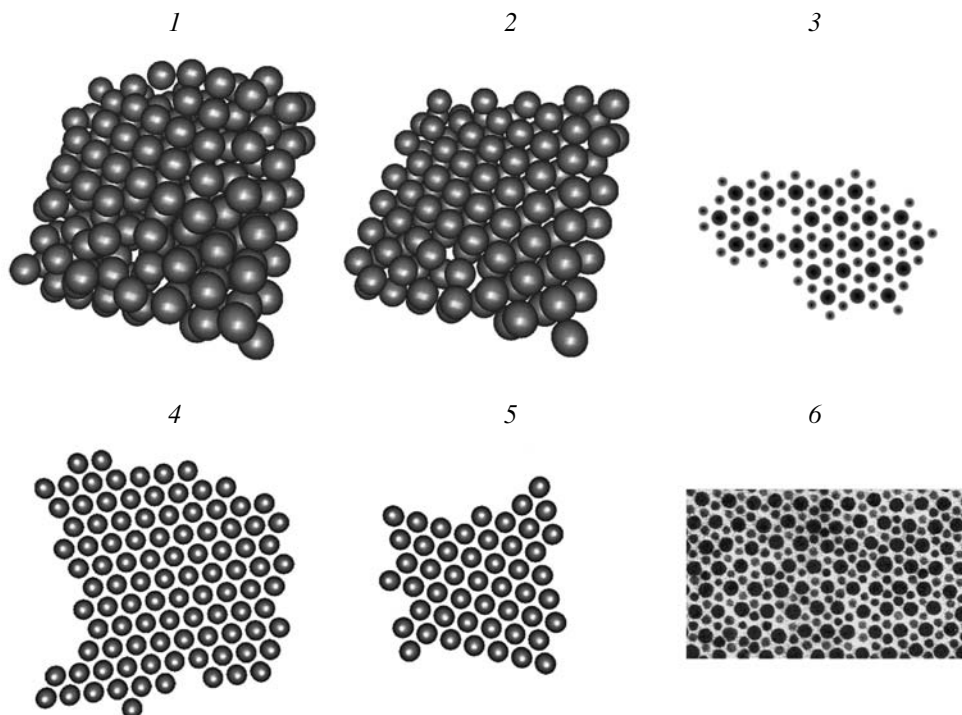


Рис. 2. Фрагменты 3D- (1) и 2D-периодических (3–6) коллоидных структур, сформировавшихся в условиях, идентичных гидрозолью металла, и состоящих из 200 (1), 100 (4), 50 (5) наночастиц радиусом 6 нм; 2 – упорядоченное расположение частиц на поперечном разрезе 3D-структуры 1; 3, 6 – периодические структуры в бимодальных золях золота (радиусы частиц 4.5 и 7.8 нм), полученные с помощью нашей модели (3) и экспериментально (6) [10].

и при деформации АС в процессе неупругого столкновения частиц.

В настоящей работе показана ключевая роль сил внешнего касательного трения, возникающих при поперечном смещении соседних частиц относительно друг друга в агрегате. Такие смещения возникают, в частности, при деформации агрегата и его взаимодействии с подложкой или при перемещении частиц в процессе упорядочения агрегата. В простейшем случае касательное трение может быть введено аналогично силе сухого трения F_f , а поверхность частиц характеризоваться

эффективным коэффициентом трения $\mu = \left| \frac{F_f}{F_e} \right|$,

где F_e – сила упругого взаимодействия частиц. Направление силы касательного трения противоположно проекции вектора скорости относительного движения частиц на плоскость соприкосновения их АС.

Межчастичное трение определяет три типа образующихся коагуляционных структур: кристаллических, неупорядоченных фрактального типа (с цепочечной, локально анизотропной структурой) или ассоциатов смешанного типа, включающих в себя субагрегаты с квазиупорядоченным расположением частиц, которые связаны цепочками частиц (рис. 1). Учтенные в нашей модели типы короткодействующих межчастичных взаимодействий

в условиях их баланса и минимума межчастичного трения позволяют частицам располагаться друг от друга на почти одинаковых расстояниях и образовывать таким образом периодическую структуру. Отметим, что в электростатически стабилизированных дисперсных системах, как показывают расчеты, в случае частиц нанометрового размера в отличие от субмикронных частиц заметного вторичного потенциального минимума, необходимого для кристаллизации, получить невозможно.

С помощью нашей модели обнаружено, что если межчастичное касательное трение отсутствует, то в главном минимуме происходит кристаллизация, характерная для вторичного минимума, тогда как в реальных условиях в главном минимуме наблюдается образование лишь неупорядоченных агрегатов с жесткой структурой [1]. Это приводит к необходимости учета касательного трения. В реальных золях при коагуляции частиц во вторичном минимуме межчастичное трение минимально, что обеспечивает высокую подвижность частиц внутри агрегатов под действием стохастической силы, приводящей к упорядочению формирующихся агрегатов. При коагуляции в главном минимуме из-за сильного сжатия АС межчастичное трение значительно возрастает, что препятствует необходимому для его упорядочения перемещению частиц внутри агрегата.

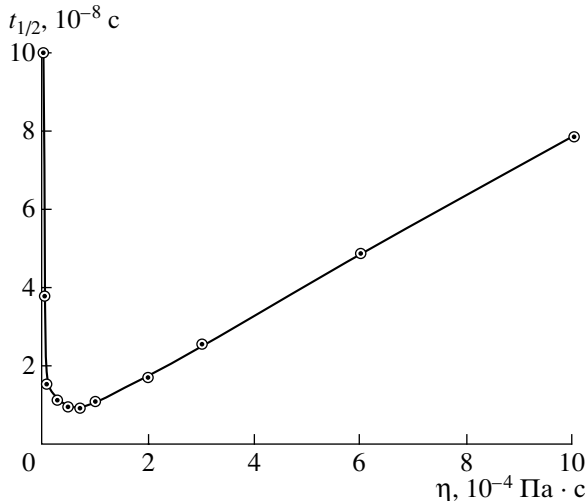


Рис. 3. Зависимость времени половинной коагуляции при кристаллизации 2D-структуры из 30 частиц радиусом 6 нм от динамической вязкости дисперсионной среды. Толщина АС частиц 1 нм, его эффективный модуль упругости $5 \cdot 10^8$ Н/м².

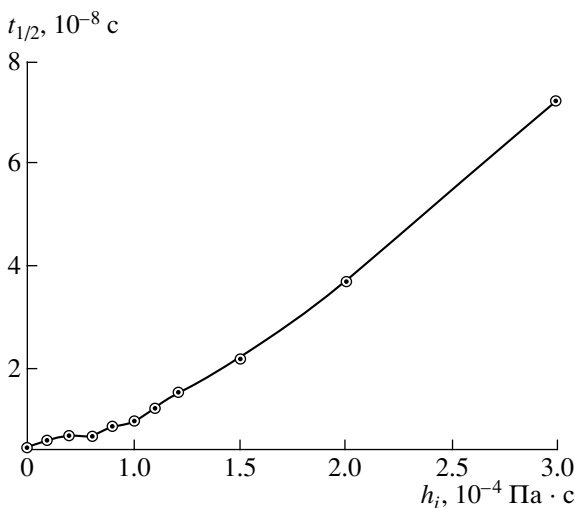


Рис. 4. Зависимость времени половинной коагуляции при кристаллизации 2D-структуры из 100 частиц радиусом 6 нм от толщины АС при постоянной высоте промежуточного потенциального барьера $6k_B T$.

На рисунке 2 представлены математические модели 2D- и 3D-периодических коллоидных структур, образовавшихся из различного числа наночастиц в условиях, идентичных гидрозолю серебра. Для бимодальных органозолей золота наблюдается хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов [10].

Важным достоинством метода броуновской динамики является возможность исследовать прямым способом кинетику кристаллизации коллоидной системы в зависимости от формы межчастичного потенциала, свойств полимерного АС частиц (его толщины, модуля упругости), вязко-

сти окружающей среды и т.д. На рис. 3 изображена зависимость от вязкости окружающей среды η времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ (за которое число частиц в системе, включая составные, уменьшается вдвое) в процессе 2D-кристаллизации. Показано, что зависимость $t_{1/2}(\eta)$ является сильно немонотонной с наличием оптимума при η среды, значительно меньшей вязкости воды. При более низкой вязкости кристаллизация преобразуется из-за упругого отражения частиц, а при превышающей оптимальное значение замедляется из-за возрастающего влияния силы вязкого трения. При исследовании зависимости $t_{1/2}$ от эффективного модуля упругости АС обнаружено, что увеличение этого параметра замедляет процесс кристаллизации. Это можно объяснить меньшей подвижностью частиц в формирующемся кристалле при слабо деформируемом АС, из-за чего их перемещение в области пустот затруднено. Замедляется или становится невозможным сглаживание дислокационных границ в процессе объединения отдельных монокристаллических фрагментов. Рис. 4 демонстрирует зависимость $t_{1/2}$ от толщины АС при 2D-кристаллизации. Этот параметр является одним из важнейших для кинетики кристаллизации в лиозолях, поскольку им легко управлять в эксперименте. Обнаружено, что увеличение толщины АС замедляет кристаллизацию, так как менее вероятными становятся захваты частиц в потенциальную яму.

Работа выполнена при поддержке грантов РНП ВШ (2.1.1.1814), Президента РФ (НШ-3818.2008.3), СО РАН (программа № 33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 191 с.
2. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123–156.
3. Калинин Д.В., Плеханов А.И., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. // ДАН. 2007. Т. 413. № 3. С. 329–331.
4. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. // ДАН. 2008. Т. 420. № 2. С. 179–181.
5. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. // ДАН. 2008. Т. 420. № 5. С. 607–609.
6. Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 267 с.
7. Stockman M.I. In Conf. "Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties". 31 July–3 August 2005, San Diego (Calif) // Proc. SPIE. V. 5927. P. 1–53.
8. Shalaev V.M., Bozhevolnyi S.I. // Photon. Spectra. 2006. V. 40. № 1. P. 66; 2006. V. 40. № 1. P. 58–66; 2006. V. 40. № 2. P. 66–72.

9. *Хлебцов Н.Г.* // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 6. С. 504–530.
10. *Kiely C.J., Fink J., Brust M. et al.* // Nature. 1998. V. 396. № 6710. P. 444–446.
11. *Хеерман Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в технической физике. М: Наука, 1990. 210 с.
12. *Зонntag Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1979. 150 с.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
14. *Lewis J.A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 10. P. 2342–2358.
15. *Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д.* Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988. 239 с.