

## ДЕФЕКТЫ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2009 г. С. В. Карпов<sup>\*,\*\*\*</sup>, И. Л. Исаев<sup>\*</sup>, А. П. Гаврилюк<sup>\*\*,\*\*\*</sup>,  
В. С. Герасимов<sup>\*\*\*</sup>, А. С. Грачев<sup>\*\*\*</sup>

*\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН  
660036 Красноярск, Академгородок*

*\*\*Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения РАН  
660036 Красноярск, Академгородок*

*\*\*\*Сибирский федеральный университет  
660028 Красноярск, ул. Киренского, 26*

Поступила в редакцию 19.06.2008 г.

На примере лиозолей наночастиц металлов, стабилизированных полимерами, проанализированы причины появления дефектов различного типа в кристаллических коллоидных структурах, образующихся в процессе самоорганизации ансамблей сферических наночастиц. Предложена количественная характеристика степени дефектности коллоидных кристаллов, обсуждены способы минимизации степени дефектности. Изучены фазовые превращения коллоидных кристаллов типа “порядок–беспорядок”.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в экспериментах с успехом получают коллоидные кристаллы, состоящие из металлических наночастиц, размером до сотен микронов. Широкий спектр возможного применения таких кристаллов, обладающих необычными физическими характеристиками, предопределяет их активное исследование (см., например, [1, 2]).

В работе [3] был проведен детальный анализ условий самоорганизации коллоидных систем в упорядоченные структуры. Было показано, что кристаллизация коллоидных систем сопровождается появлением различного типа дефектов, количество которых зависит от условий протекания этого процесса. Имеющиеся возможности регулирования этих условий невольно заставляют осуществлять поиск способов снижения дефектности коллоидных кристаллов, получаемых в объеме лиозолей, а также на поверхности диэлектрических подложек. Создание технологии получения бездефектных коллоидных кристаллов открывает перспективы для их использования в качестве функциональных элементов нанопотоники.

Для выявления общих закономерностей образования дефектов необходимо дать количественную характеристику степени дефектности. Такую характеристику можно ввести, основываясь на подходе, применяемом при описании локального окружения частиц в неупорядоченных коллоидных агрегатах [4, 5]. Введенный в этих работах параметр был использован для описания локальной геометрии неупорядоченных агрегатов и предсказания эффектов усиления локальных электромагнитных полей. Если ограничиться расчетом этого параметра для

первой координационной сферы, радиус которой определяется минимальным расстоянием до ближайших частиц в системе (в нашем случае в упорядоченной структуре), то его можно использовать и для описания степени дефектности кристалла.

Среди большого числа факторов, влияющих на появление дефектов, особо следует отметить следующие: диссипативные силы в целом, определяемые, в частности, вязкостью дисперсионной среды; степень полидисперсности частиц; характеристики адсорбционного слоя частиц, температуру дисперсионной среды, которая влияет и на амплитуду случайных сил, и на характеристики адсорбционного слоя.

Цель настоящей работы состоит в выявлении факторов, наиболее сильно влияющих на процессы кристаллизации и дефектообразования. В число этих факторов следует включить как характеристики дисперсионной системы, так и возможные внешние воздействия на нее. Анализ влияния этих факторов будет выполнен путем моделирования процесса кристаллизации с помощью модернизированного метода броуновской динамики при точном учете суммарного потенциала межчастичного взаимодействия и диссипативных сил. Результаты проведенных исследований позволят разработать оптимизированные методы получения бездефектных коллоидных кристаллов для технологических применений.

### 2. ДЕФЕКТЫ И ПРИЧИНЫ ИХ ПОЯВЛЕНИЯ

Формирование кристаллической коллоидной структуры при коагуляции во вторичном потенци-

альном минимуме [3] сопровождается появлением дефектов как при численном моделировании этого процесса, так и в реальных системах (рис. 1).

При компьютерном формировании агрегатов методом броуновской динамики можно создать условия для образования структур, характеризующихся различной степенью дефектности. Аналогичный метод (в модифицированной версии) успешно применяется в проблеме создания неупорядоченных агрегатов с заданной фрактальной размерностью [6, 7].

К основным типам дефектов коллоидных кристаллов, рассматриваемых в статье, относятся: вакансии, междоузлия (частицы объединены в первичном потенциальном минимуме), дислокации как проявление доменной (поликристаллической) структуры коллоидных кристаллов (рис. 1). Вакансии могут объединяться в вакансионные полости разного размера (рис. 1). К появлению междоузлий (в данном случае этот термин используется с определенными ограничениями) может приводить низкая высота потенциального барьера, разделяющего первичный и вторичный минимумы. Кластер-кластерная агрегация, реализующаяся при объединении отдельных монокристаллических фрагментов, при различной ориентации их кристаллографических осей сопровождается появлением дислокаций вдоль линии контакта, что в дальнейшем приводит к формированию поликристаллической структуры (рис. 1 и 2). При минимальном отклонении кристаллографических направлений во фрагментах, имеющих на периферии небольшое число дефектов, происходит их объединение с образованием более крупного монокристаллического агрегата.

### 2.1. Параметр дефектности коллоидных кристаллов

Количественная характеристика дефектности коллоидных кристаллов вводится подобно предложенному в [5] параметру локальной анизотропии, характеризующему локальное окружение частиц в агрегатах. В пренебрежении угловой зависимостью этого параметра, получаем усредненную по всем частицам агрегата (или системы) количественную характеристику

$$d = \langle d \rangle = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N n_i}{lN}, \quad (1)$$

где  $N$  – число частиц в системе,  $n_i$  – число соседей  $i$ -той частицы:  $j$ -тая частица является соседом  $i$ -той частицы, если она находится на расстоянии  $r_{ij}$ , ограниченном неравенствами  $r_i + r_j + h_{\min} < r_{ij} < r_i + r_j + h_i + h_j$ ,  $h_{\min}$  – зазор между частицами, когда расстояние между ними соответствует первичному минимуму межчастичного потенциала,  $l$  – максимальное чис-

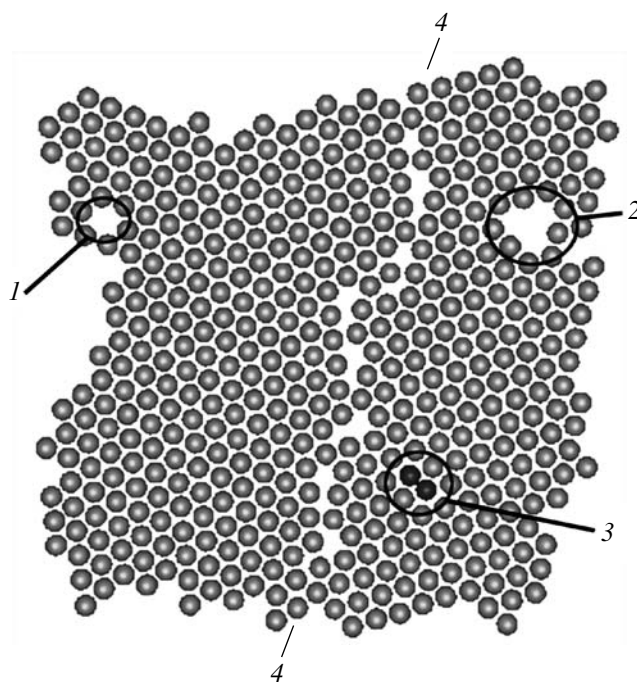
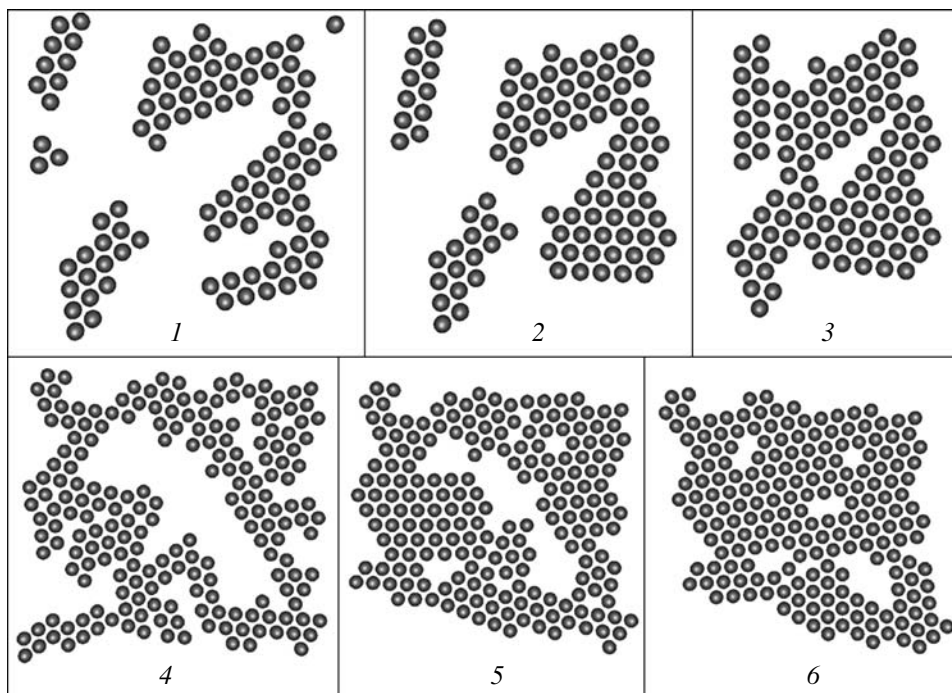


Рис. 1. Разновидности дефектов, образующихся при агрегации наночастиц (на примере лиозоля серебра): 1 – вакансия, 2 – вакансионная полость, 3 – междоузлие, 4 – дислокация.

ло соседей  $i$ -той частицы; для 2D-структуры  $l = 6$ , для 3D-структуры  $l = 12$ .

Введенная таким способом величина  $d$ , впоследствии усредняемая по агрегату, вычисляется в пределах первой координационной сферы (точнее, сферической оболочки), в центре которой находится  $i$ -тая частица коллоидного кристалла. Внешний радиус этой сферической оболочки равен сумме радиусов  $i$ -той частицы и контактирующей с ней через адсорбционные слои соседней частицы (радиус координационной сферы включает в себя толщины адсорбционных слоев частиц). Внутренний радиус оболочки превышает сумму радиусов частиц и толщину прослойки, соответствующую первичному минимуму, т.е. частица, попавшая в первичный минимум, относится к дефекту. Дефектом также является свободная ячейка в гексагональной упаковке во вторичном минимуме вокруг  $i$ -той частицы. Для полностью неупорядоченной системы  $d = 1$ . В рамках данного определения степени дефектности ее значение (среднее по агрегату)  $d = 0$  соответствует бездефектной решетке (без учета вклада границы). Необходимо учитывать возрастание вклада в параметр дефектности границы кристалла (как сплошного дефекта) с уменьшением числа частиц в нем. Таким образом, значение  $d = \langle d \rangle$  может быть нулевым лишь для бесконечно большой бездефектной решетки или без учета вклада ее границы (рис. 3).

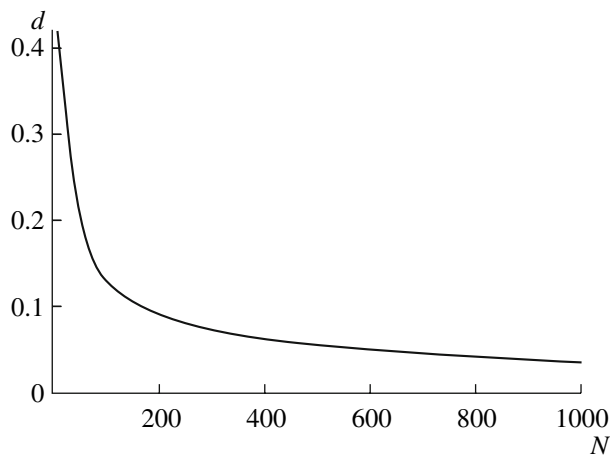


**Рис. 2.** Этапы 2D-кристаллизации, сопровождающейся формированием дислокационных границ и вакансионных полосей в процессе объединения отдельных фрагментов в условиях кластер-кластерной агрегации: 1–3 – число частиц  $N = 100$ , 4–6 – 200.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

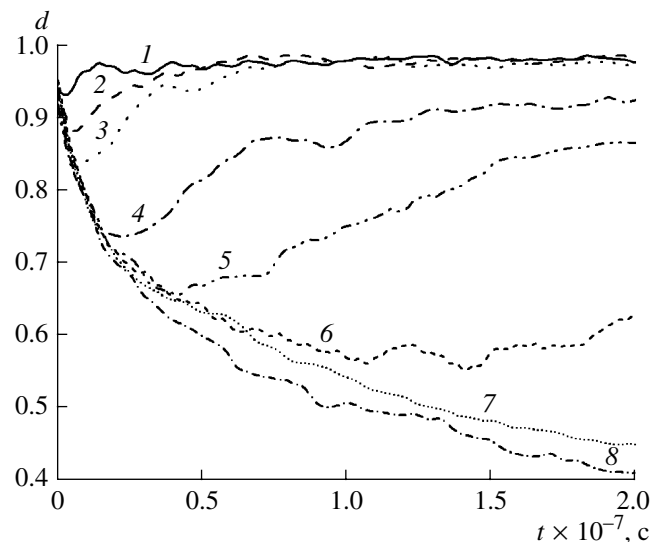
#### 3.1. Закономерности появления дефектов коллоидных кристаллов

На рис. 4 представлена зависимость дефектности 2D-структуры, состоящей из 100 частиц, от времени  $t$  в процессе ее образования (или кристаллизации во вторичном минимуме) для разных высот потенциального барьера, разделяющего первичный и

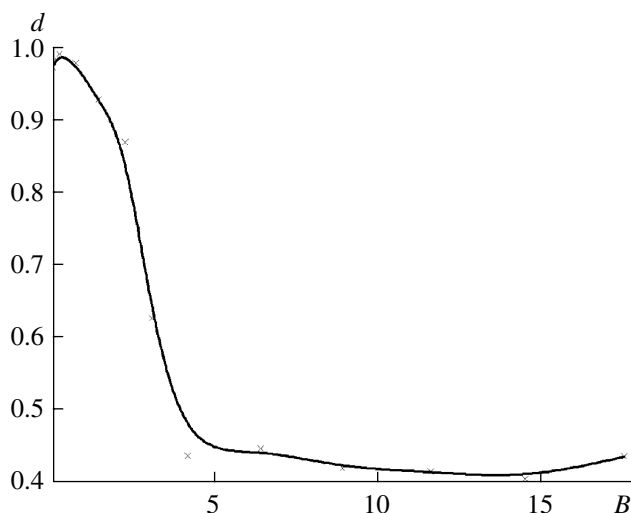


**Рис. 3.** Зависимость степени дефектности  $d$  фрагментов идеальной гексагональной 2D-упаковки от числа частиц  $N$ .

вторичный минимумы (см. [3]). При низком барьере возможна коагуляция в первичном минимуме (кривые 1–3). Кривые 4–6 соответствуют образованию



**Рис. 4.** Зависимости дефектности 2D-структуры из 100 частиц радиусом 6 нм от времени  $t$  в процессе ее образования для разных высот барьера  $B$  (в единицах  $k_B T$ ): 1 –  $B = 0$ , 2 – 0.195, 3 – 0.705, 4 – 1.39, 5 – 2.205, 6 – 3.03, 7 – 6.378, 8 – 14.477. Высота барьера регулировалась путем изменения модуля упругости адсорбционного слоя.

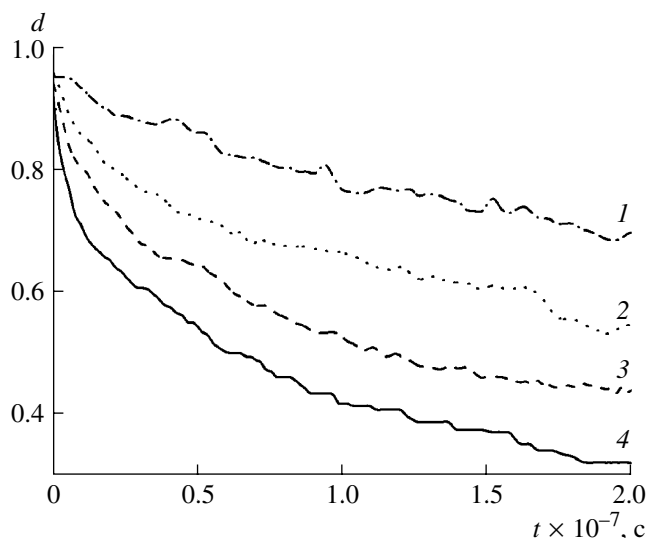


**Рис. 5.** Зависимость дефектности 2D-структуры, образованной из 100 частиц, от высоты барьера  $B$ . Радиус частиц равен 6 нм. Толщина адсорбционного слоя  $h_i = 1$  нм. Время агрегации  $2 \times 10^{-7}$  с.

кристаллической фазы на начальном этапе. Этот кристалл в последующем переходит в неупорядоченную фазу вследствие коагуляции в первичном минимуме. Кривые 7, 8 соответствуют постепенной кристаллизации агрегата при переходе частиц во вторичные минимумы. Соответствующие структуры, отражающие эволюцию ансамбля наночастиц, представлены на рис. 19 в работе [3]. Таким образом, постепенное увеличение высоты барьера  $B$  до значения  $B = 5k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура; моделирование проводилось при комнатной температуре) предотвращает коагуляцию в первичном минимуме и приводит к ускорению кристаллизации. На рис. 5 представлена зависимость степени дефектности структуры из 100 частиц от высоты барьера. Эта зависимость показывает, что при уменьшении величины  $B$  до значений  $(5-7)k_B T$  дальнейший рост упорядоченности кристаллической структуры прекращается.

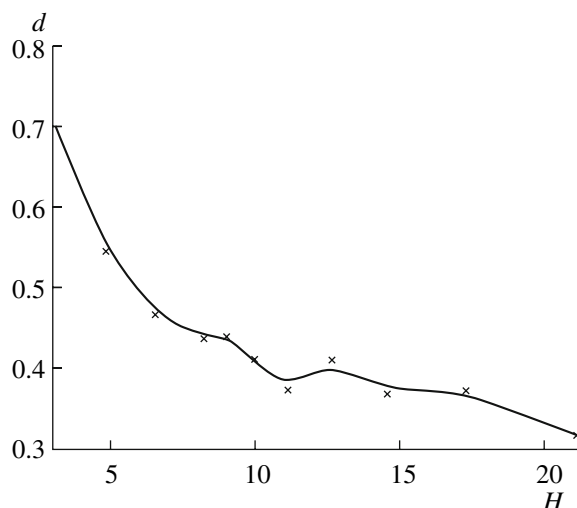
Рис. 6 дает представление о кинетике 2D-кристаллизации ансамбля из 100 частиц при их агрегации во вторичном минимуме для разных его глубин (определение  $H$  см. в [3]; варьируемыми параметрами являются эффективный модуль упругости и толщина адсорбционного слоя). Соответствующие структуры приведены на рис. 20 в работе [3]. Как видно из рис. 6, с уменьшением  $H$  скорость кристаллизации снижается. Это объясняется тем, что при малом значении  $H$  частицы могут выходить из потенциальной ямы за счет теплового броуновского движения.

На рис. 7 показана зависимость степени дефектности структуры, образованной из 100 частиц, от глубины вторичного потенциального минимума. Эта зависимость показывает, что при увеличении  $H$

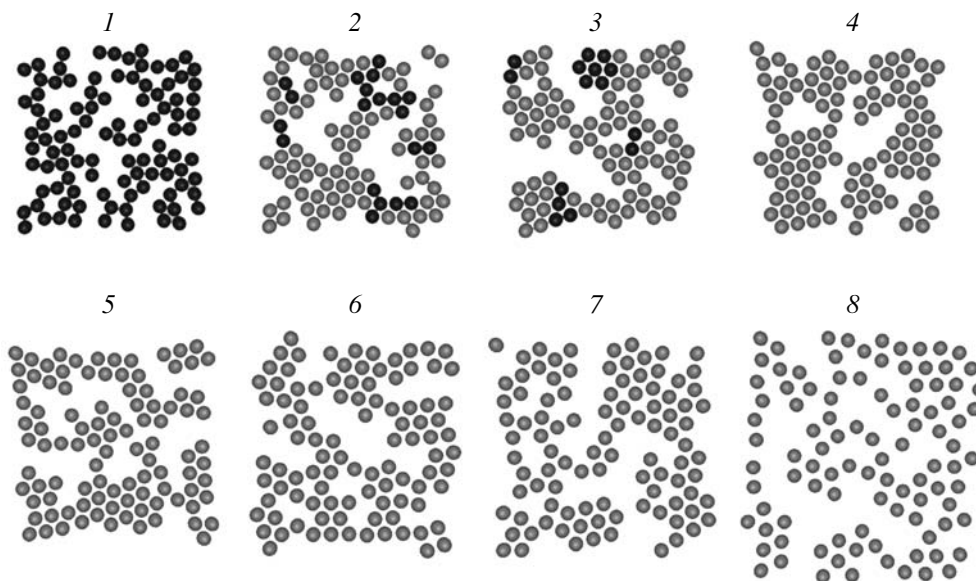


**Рис. 6.** Зависимости дефектности 2D-структур, образованных из 100 частиц радиусом 6 нм, от времени  $t$  для разных значений глубины вторичной потенциальной ямы  $H$ : 1 –  $H = 3.09$ ,  $h_i = 0.5$ , 2 –  $H = 4.78$ ,  $h_i = 1.1$ , 3 –  $H = 8.96$ ,  $h_i = 2.0$ , 4 –  $H = 21.05$ ,  $h_i = 3.0$ . Значения толщины адсорбционного слоя  $h_i$  даны в нм. Модуль упругости изменялся в соответствии с условием  $H = 6$ . Размер ячейки изменялся в соответствии с условием сохранения доли заполнения поверхности частицами, равной 0.5.

степень дефектности кристаллической структуры монотонно уменьшается. На рис. 8 представлена серия 2D-структур, образованных из 100 частиц радиусом 6 нм, для адсорбционных слоев разной толщины (при постоянном модуле упругости). При малых значениях  $h_i$  из-за малой высоты энергетического



**Рис. 7.** Зависимость дефектности 2D-структуры, образованной из 100 частиц радиусом 6 нм, от глубины вторичной потенциальной ямы  $H$ . Время агрегации  $2 \times 10^{-7}$  с.

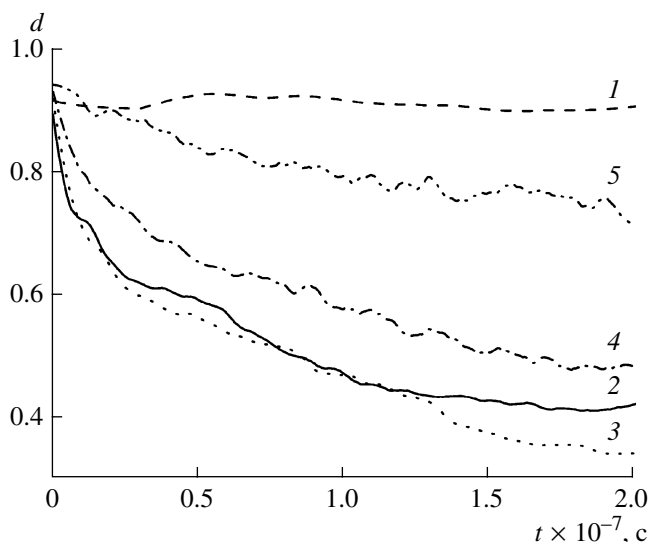


**Рис. 8.** Виды 2D-структур, формирующихся из 100 частиц радиусом 6 нм за время  $2 \times 10^{-7}$  с, при различных значениях исходной толщины адсорбционного слоя  $h_i$  и постоянном модуле упругости, равном  $9 \times 10^8$  Н/м<sup>2</sup>: 1 –  $h_i = 1$ , 2 – 1.02, 3 – 1.04, 4 – 1.2, 5 – 1.6, 6 – 2.0, 7 – 2.4, 8 – 4 нм. Темные оттенки соответствуют частицам, скоагулировавшим в первичном потенциальном минимуме (дефекты типа междоузлий).

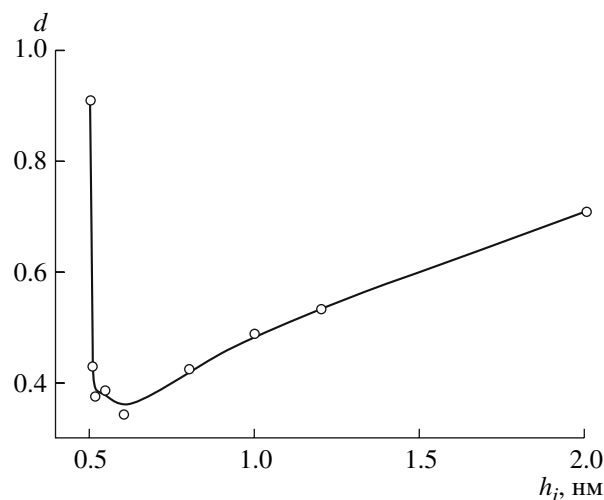
барьера дефектность структуры резко возрастает. Это связано с коагуляцией частиц в первичном потенциальном минимуме. Степень дефектности структуры увеличивается (за такое же время агрегации) и при превышении  $h_i$  некоторого оптимального значения (при котором  $d$  минимально). Это объясняется замедлением процесса коагуляции из-

за ослабления сил притяжения. То есть, при малом значении  $h$  часть частиц может выходить из потенциальных ям за счет броуновского движения, а при слишком большом значении  $h$  – процесс кристаллизации замедляется.

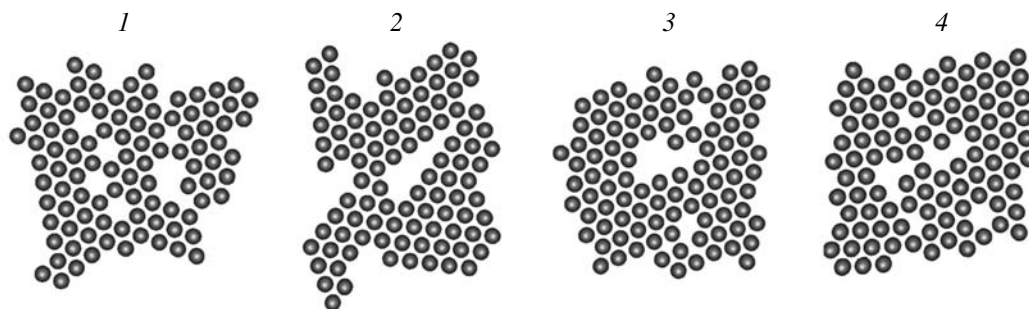
Рис. 9 дает представление о зависимости степени дефектности 2D-структуры, образованной из 100 частиц радиусом 6 нм, от времени для адсорбционных слоев различной толщины (при постоянном модуле упругости). Для тех же условий на рис. 10 представлена зависимость степени дефектности 2D-структу-



**Рис. 9.** Зависимости дефектности  $d$  от времени  $t$  для разных значений толщины адсорбционного слоя  $h_i$  при постоянном модуле упругости, равном  $5 \times 10^8$  Н/м<sup>2</sup>: 1 –  $h_i = 0.5$ , 2 – 0.51, 3 – 0.6, 4 – 1.0, 5 – 2.0 нм.



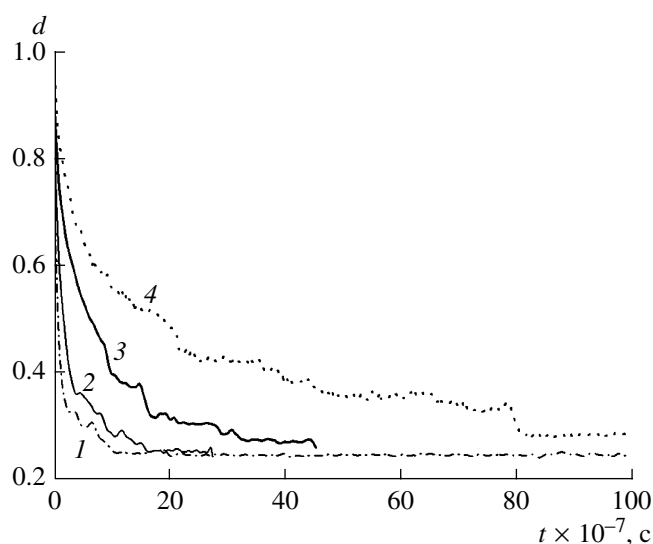
**Рис. 10.** Зависимость дефектности  $d$  от толщины адсорбционного слоя  $h_i$  при постоянном модуле упругости, равном  $5 \times 10^8$  Н/м<sup>2</sup>. Время агрегации  $2 \times 10^{-7}$  с.



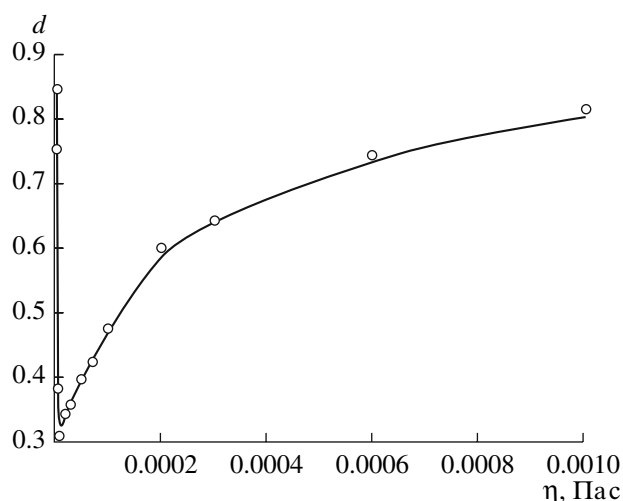
**Рис. 11.** Виды 2D-структур, образованных из 100 частиц радиусом 6 нм, на этапе устойчивого состояния для различных значений исходной концентрации частиц (поверхностной плотности)  $n_s$ : 1 –  $n_s = 1.3 \times 10^{15}$ , 2 –  $1.95 \times 10^{15}$ , 3 –  $3.25 \times 10^{15}$ , 4 –  $4.22 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ .

ры, образованной из 100 частиц с тем же радиусом, от толщины адсорбционного слоя. Эта зависимость в сильной степени является немонотонной и для исследуемой дисперсной системы имеет минимум при толщине слоя порядка 0.6 нм. На рис. 11 изображены 2D-кристаллические структуры, образованные из 100 наночастиц радиусом 6 нм, формирующиеся в момент объединения частиц в один агрегат. Изображения соответствуют разным исходным значениям концентрации (поверхностной плотности) частиц в ячейке. Рис. 12 демонстрирует соответствующую рис. 11 зависимость степени дефектности 2D-структуры от времени в процессе кристаллизации для разных значений исходной концентрации частиц. Эти зависимости соответствуют кинетике кристаллизации, идущей до момента равновесного (минимально возможного) значения степени дефектно-

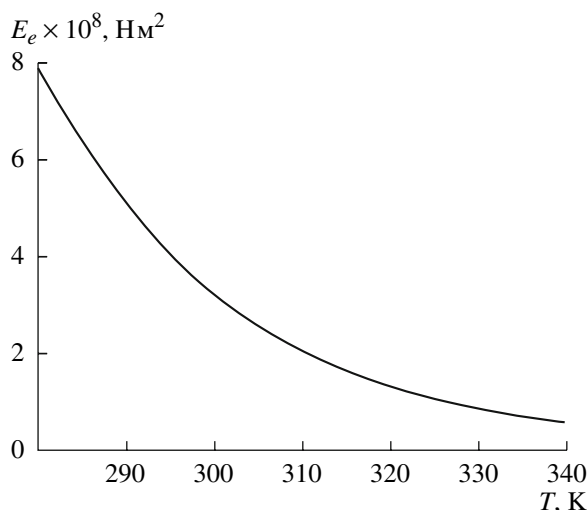
сти. Видно, что равновесная степень дефектности не зависит от исходной концентрации частиц, которой определяется лишь скорость кристаллизации. На рис. 13 показана зависимость степени дефектности 2D-структуры, достигаемой за определенное время, от динамической вязкости  $\eta$  окружающей среды в процессе кристаллизации во вторичном минимуме ансамбля из 30 частиц. Как видно из рисунка, степень дефектности кристаллической структуры зависит от вязкости немонотонно. При малых значениях  $\eta$  дефектность резко возрастает, что объясняется отсутствием в системе диссипативных сил. В этом случае сталкивающиеся частицы не могут коагулировать из-за упругого отражения от потенциального барьера (частичная компенсация этого эффекта возможна при учете (“включении”) диссипативных сил, возникающих при неупругой



**Рис. 12.** Зависимости дефектности 2D-структур, образованных из 100 частиц радиусом 6 нм, от времени в процессе кристаллизации для разных значений исходной концентрации частиц (поверхностной плотности)  $n_s$ : 1 –  $4.22 \times 10^{15}$ , 2 –  $3.25 \times 10^{15}$ , 3 –  $1.95 \times 10^{15}$ , 4 –  $1.3 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ .



**Рис. 13.** Зависимость степени дефектности  $d$  от динамической вязкости окружающей среды  $\eta$  при одинаковом времени агрегации 30 частиц. Радиус частиц равен 6 нм, толщина адсорбционного слоя частиц составляет 1 нм, эффективный модуль упругости адсорбционного слоя равен  $5 \times 10^8 \text{ Н/м}^2$ .



**Рис. 14.** Зависимость модуля упругости  $E_e$  казеинового адсорбционного слоя от температуры дисперсионной среды  $T$ .

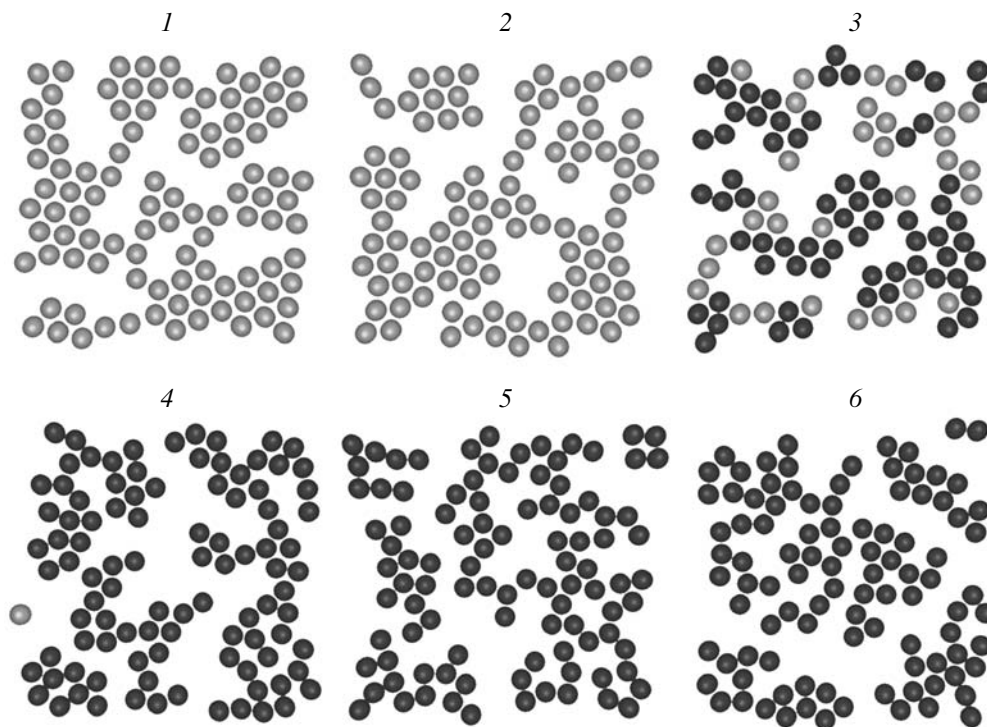
деформации адсорбционных слоев, которые в настоящей модели не учитываются). Кроме того, в зависимости  $d(\eta)$  имеется минимум, соответствующий значению  $\eta \sim 10^{-5}$  Па с (оптимальное значение вязкости). При превышении вязкостью оптимального значения дефектность для одного и того же

времени агрегации возрастает вследствие замедления процесса кристаллизации.

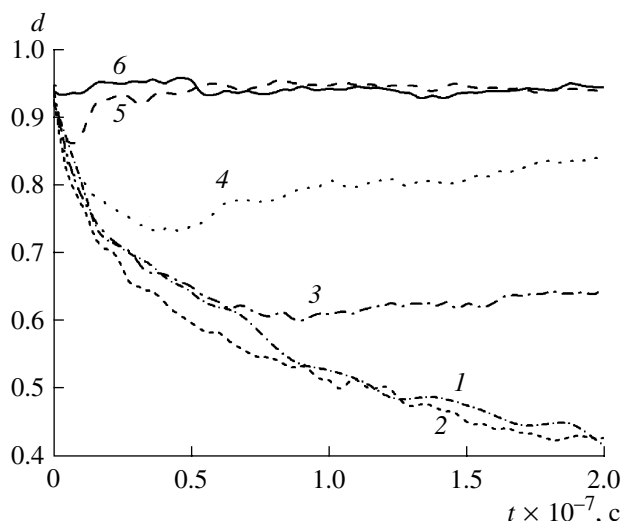
### 3.2. Влияние температуры дисперсионной системы на процесс кристаллизации. Фазовые переходы коллоидных кристаллов типа “порядок–беспорядок”

3.2.1. Температурный фазовый переход. Коллоидные кристаллы могут претерпевать фазовые переходы, в том числе фазовый переход типа “порядок–беспорядок”. Для определения условий, при которых идет данный переход, необходимо установить зависимость степени упорядоченности от параметров вторичной потенциальной ямы (высоты барьера, глубины и положения ямы).

Метод броуновской динамики позволяет исследовать процесс кристаллизации при различных температурах дисперсионной системы, определять условия перехода от кристаллической к неупорядоченной структуре фрактального типа или исследовать кинетику кристаллизации в зависимости от формы межчастичного потенциала, значений параметров полимерного адсорбционного слоя частиц (его толщины, модуля упругости), вязкости дисперсионной среды. Можно также определить зависимость типа формирующейся кристаллической структуры от соотношения размеров частиц в полидисперсных ансамблях.



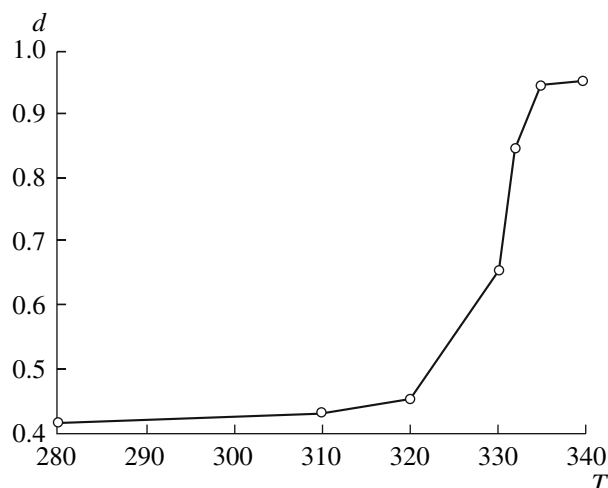
**Рис. 15.** Особенности строения фрагментов двумерных периодических структур, сформированных в модельном гидрогеле серебра при разных значениях температуры дисперсионной системы: 1 –  $T = 280$ , 2 – 310, 3 – 330, 4 – 332, 5 – 335, 6 – 340 К. Темные оттенки соответствуют частицам, объединившимся в первичном потенциальном минимуме.



**Рис. 16.** Изменение дефектности 2D-структур, образованных из 100 частиц радиусом 6 нм, в процессе их формирования в модельном гидрозолье серебра при разных значениях температуры дисперсионной среды  $T$ : 1 –  $T = 280$ , 2 – 310, 3 – 330, 4 – 332, 5 – 335, 6 – 340 К. Толщина адсорбционного слоя частиц равна 1 нм. Начальное значение модуля упругости адсорбционного слоя составляет  $5 \times 10^8$  Н/м<sup>2</sup>.

Повышение температуры отражается не только на амплитуде случайной силы, но и приводит к снижению эффективного модуля упругости адсорбционного слоя (см. рис. 14). В наших расчетах была использована модельная функция  $E_c(T)$ , описывающая температурную зависимость модуля упругости свободного геля казеина [8], с поправкой на начальное значение эффективного модуля упругости (увеличенное в условиях адсорбционного слоя). Было обнаружено, что у сформированных коллоидных кристаллов в диапазоне температур 320–330 К наблюдается резкий рост дефектов типа междуузлий (рис. 15), что связано со снижением модуля упругости адсорбционного слоя. На рис. 15–17 представлены данные, иллюстрирующие особенности формирования двумерных коллоидных кристаллов в ансамбле из 100 частиц при различных температурах дисперсионной среды. На рис. 16 показаны зависимости от времени степени дефектности 2D-структур, формирующихся при различных температурах, а на рис. 17 – зависимость от температуры достигаемой равновесной степени дефектности. В определенном смысле на рис. 15–17 можно увидеть отражение фазового перехода “порядок–беспорядок” в дисперсной системе.

Основной причиной формирования неупорядоченной фазы является малая высота энергетического барьера. Ее малость может быть обусловлена совокупностью факторов: низким значением модуля упругости, его снижением с ростом температуры, малой толщиной адсорбционного слоя.



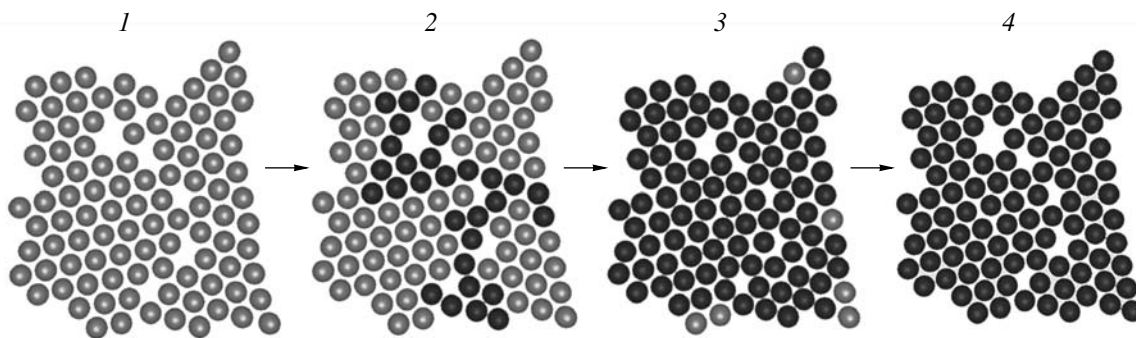
**Рис. 17.** Зависимость степени дефектности формирующейся 2D-структуры от температуры дисперсионной среды.

На рис. 18–20 показаны закономерности изменения структуры сформированного 2D-кристалла, зависимость степени его дефектности от времени и температуры дисперсионной среды в процессе ее повышения. Изменение степени дефектности, отраженное на рис. 19 и 20, обусловлено коагуляцией частиц в первичном минимуме. При этом трансляционная инвариантность исходной кристаллической структуры, представленной на рис. 18, остается практически на прежнем уровне (см. структуры 3, 4). Это не позволяет интерпретировать такое структурное превращение как фазовый переход типа “порядок–беспорядок”. Однако он является переходом, проявляющимся в упругих свойствах коллоидного кристалла: спектр механических колебаний решетки в таком кристалле испытывает резкий температурный скачок.

Для описания степени дефектности периодических структур, формирующихся при коагуляции в первичном минимуме, необходим дополнительный параметр.

3.2.2. Разрушение коллоидного кристалла за счет кулоновского отталкивания наночастиц. Появление кулоновских сил отталкивания возможно при одноименном зарядении частиц кристалла. Такую зарядку можно осуществить, например, за счет электронного фотоэффекта при непрерывном облучении ультрафиолетовым излучением металлического золя (точнее, органозоля с не содержащей ионов дисперсионной средой). При определенной величине электрического заряда частиц кулоновское отталкивание может вызвать разрушение кристаллической решетки (при высокой скорости формирования заряда возможен кулоновский взрыв коллоидного кристалла или неупорядоченного агрегата). Детальное исследование этого процесса





**Рис. 18.** Этапы трансформации фрагмента двумерной кристаллической структуры, образованной из 100 частиц радиусом 6 нм, в процессе ее нагрева: 1 –  $T = 280$ , 2 – 328, 3 – 330, 4 – 332 К. Время выдержки на каждом этапе при указанной температуре равно  $2 \times 10^{-7}$  с.

для упорядоченных и неупорядоченных агрегатов планируется представить в отдельном сообщении.

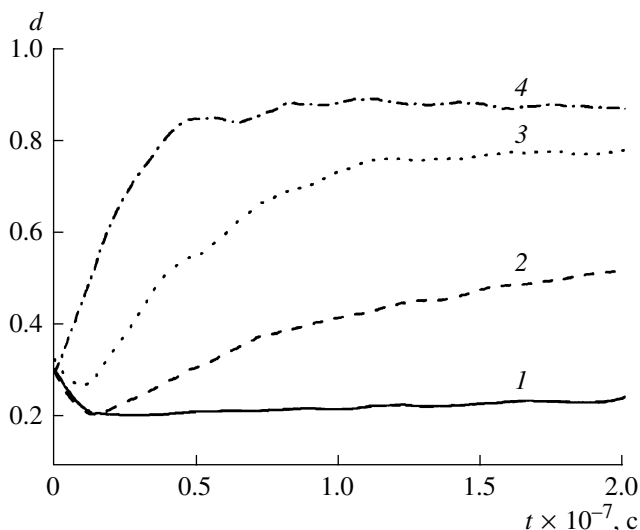
На рис. 21 приведена серия изображений разрушающегося кристалла при фиксированном заряде частиц, равном  $15 e$ . Как видно из рис. 21, кристалл разрушается по дислокационным границам. Моделирование процесса было выполнено в рамках простейшей демонстрационной модели (без учета дебаевского экранирования и других эффектов, связанных с учетом влияния электронного фона на межчастичные взаимодействия).

На рис. 22 представлены изображения структур кристалла, подвергающегося периодическому импульсному воздействию ультрафиолетового излучения на частицы, при котором заряд частицы достигает величины  $15 e$ , сменяющимся быстрым снятием заряда: структура 1 формируется при зарядке частиц, 2 – после снятия заряда, 3 – при повторном за-

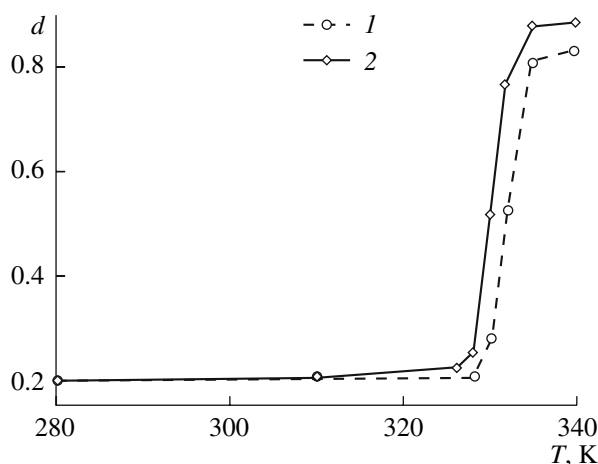
рядке частиц, 4 – после вторичного снятия заряда, 5 – при третьем зарядке, 6 – при возвращении системы в устойчивое состояние после снятия заряда. Как видно из рисунков, при импульсном воздействии излучения кристалл приобретает дополнительные дефекты, и такой процесс вряд ли может рассматриваться как способ снижения степени дефектности кристалла. Моделирование описанного процесса также было выполнено без учета влияния электронного фона.

### 3.3. Возможные методы устранения дефектов. Имитация действия ультразвука на коллоидные кристаллы

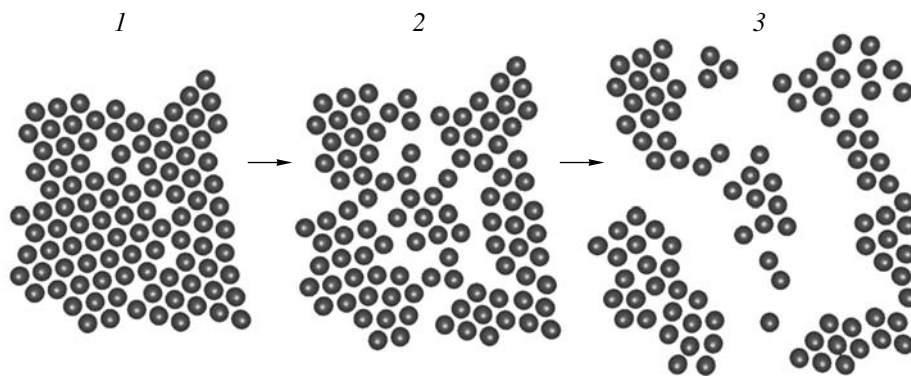
Имеется несколько способов снижения дефектности коллоидного кристалла, связанных с воздействием на дефектный кристалл случайной силы. Можно, например, облучать кристалл ультразвуком или повысить температуру среды (при усло-



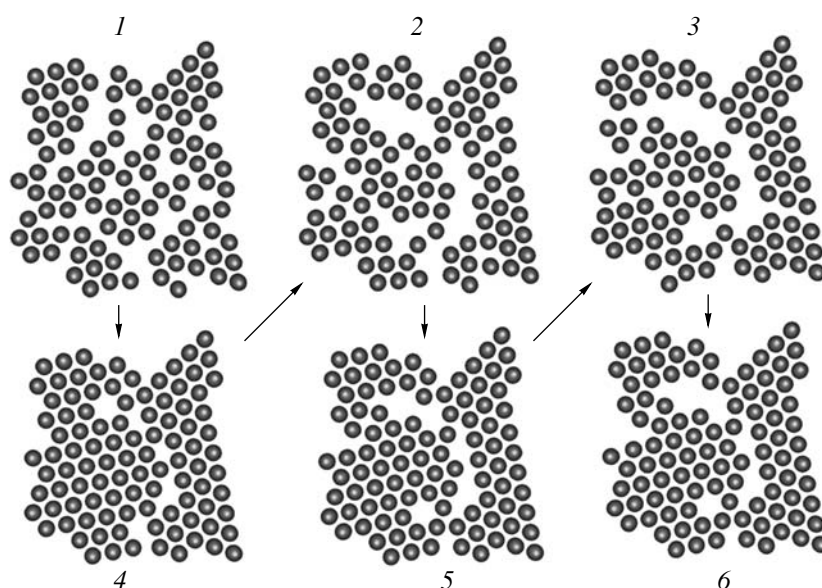
**Рис. 19.** Изменение дефектности 2D-кристаллов, образованных из 100 частиц радиусом 6 нм, во времени в процессе их роста при разных значениях температуры системы: 1 –  $T = 328$ , 2 – 330, 3 – 332, 4 – 335 К.



**Рис. 20.** Зависимости степени дефектности 2D-кристалла, состоящего из 100 частиц, от температуры  $T$  в процессе его нагрева: 1 – время воздействия равно  $0.4 \times 10^{-7}$ , 2 –  $2 \times 10^{-7}$  с.



**Рис. 21.** Изменение структуры двумерного кристаллов во времени (для лиозоля наночастиц серебра) при мгновенном зарядении частиц одинаковым по величине ( $15e$ ) и знаку зарядом.

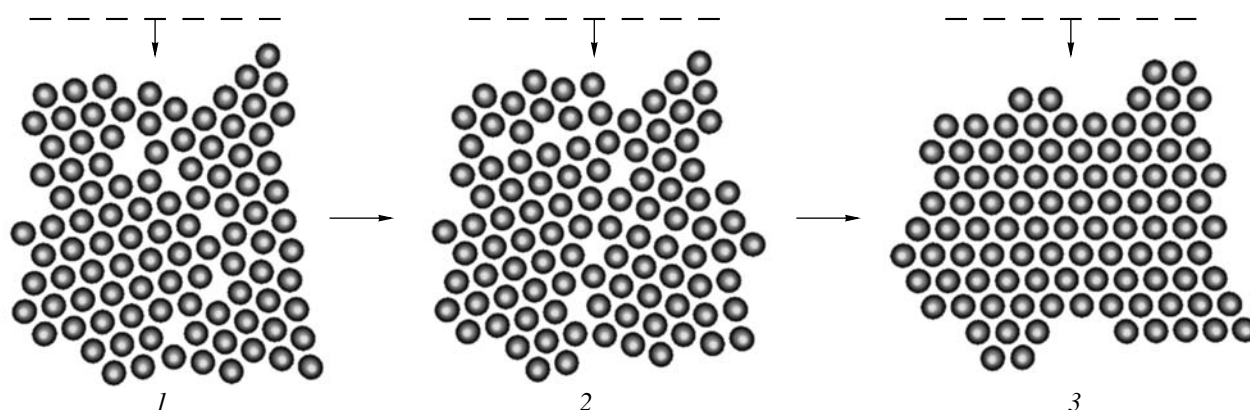


**Рис. 22.** Изменение структуры двумерного кристалла при импульсном зарядении частиц (величина электрического заряда  $15e$ ) и последующем снятии заряда: 1, 2, 3 – зарядка частиц, 4, 5, 6 – снятие заряда и возвращение структуры в устойчивое состояние. Исходный агрегат изображен на рис. 21 (1).

вии слабой зависимости модуля упругости адсорбционного слоя от температуры). Возможен и комбинированный способ воздействия на систему. Предотвращение кластер-кластерной агрегации, приводящей к формированию поликристаллической структуры, может быть осуществлено путем направленного осаждения частиц на плоскую подложку в однородном электрическом поле или в поле центробежных сил. Для получения бездефектных двумерных коллоидных кристаллов можно использовать метод испарения жидкости из капли лиозоля, находящейся на диэлектрической подложке, когда формирование коллоидного кристалла идет под действием капиллярных сил, зависящих от природы дисперсионной среды [9]. Возможно получение двумерных коллоидных кристаллов на

вертикальных поверхностях подложек, опущенных в лиозоль в процессе снижения уровня жидкости (см. [10, 11]). Описание таких процессов является предметом самостоятельного исследования. Результаты анализа методов устранения дефектов будут представлены в отдельном сообщении.

На рис. 23 представлена серия изображений дефектного 2D-кристалла, изменение структуры которого вызвано действием ультразвука. В соответствии с существующими представлениями (см. [12]), мощная ультразвуковая волна порождает в лиозоле кавитационные полости размером до десятков и сотен микронов. Именно через образование полостей можно воздействовать на наноразмерные объекты, так как длина волны ультразвукового колебания частотой  $\sim 10^5$  Гц в воде составляет  $\sim 10^{-2}$  м. Сопоста-



**Рис. 23.** Трансформация двумерной дефектной кристаллической структуры, вызванная прохождением через кристалл границы кавитационной полости. Ширина граничной зоны порядка размера частиц. Сила, действующая на частицу, возрастает линейно по ширине граничной зоны до величины  $6 \times 10^{-8}$  Н. Переход от исходного кристалла – состояния 1 к состоянию 2 происходит после воздействия 30 импульсов, от состояния 2 к состоянию 3 – после воздействия 120 импульсов.

вимого размера должен быть и объект, который в отсутствие кавитации может быть разрушен такой волной за счет создаваемого градиента давлений, т.е. объекты нанометровых или микронных размеров такой волной не разрушаются. В случае же появления кавитационных полостей на границе “пар–жидкость” возникает резкий перепад давления на масштабах порядка размера частицы. При прохождении границы “пар–жидкость” через коллоидный кристалл на его частицы начинает действовать сила, величина которой может быть сопоставимой с силой Ван-дер-Ваальса [9] и может даже значительно превосходить ее. Наибольшая скорость движения такой границы соответствует этапу схлопывания кавитационного пузырька, а не его роста [12]. Направление силы, действующей на частицы кристалла, совпадает с направлением движения границы “пар–жидкость” в случае схлопывания паровой полости и противоположно направлению движения границы в случае расширения полости. На рис. 23 граница раздела “пар–жидкость” изображена пунктиром, а направление ее движения – стрелками. При прохождении этой границы через кристалл наблюдается изменение межчастичных расстояний в пределах ширины граничной зоны, что способствует перемещению частиц и заполнению ими вакансионных полостей.

Интересной особенностью действия схлопывающихся кавитационных полостей является то, что поликристаллические фрагменты, из которых состоял исходный кристалл, перегруппировываются и объединяются в один монокристалл, направление одной из кристаллографических осей в котором, совпадает с границей раздела “пар–жидкость”.

Представленные в этом разделе расчеты носят лишь демонстрационный характер. Для анализа взаимодействия ультразвуковой волны с реальным

объектом необходим учет всех особенностей структуры кристалла и действующих сил.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные выводы по работе.

1. К числу основных параметров, влияющих на появление дефектов в коллоидных кристаллах, можно отнести толщину и модуль упругости адсорбционного слоя частиц, вязкость дисперсионной среды и температуру.

2. Нагрев коллоидной системы в процессе ее кристаллизации приводит к трансформации ее структуры, подобной равновесному фазовому переходу типа “порядок–беспорядок”. В реальных условиях при образовании агрегатов, состоящих из десятков тысяч частиц и более, этот процесс можно назвать переходом “кристалл–фрактал”.

3. Облучение коллоидных кристаллов ультразвуком и сопутствующее этому облучению образование кавитационных полостей способствуют в определенных условиях снижению дефектности кристаллов.

Авторы благодарят академика В.Ф. Шабанова за обсуждение работы и полезные замечания.

Работа выполнена при поддержке грантов: № 27.1 Президиума РАН, № 9.1 ОФН РАН, № 5 СО РАН, № 3818.2008.3 Президента РФ, НШ-6612.2006.3, РНП ВШ 2.1.1.1814.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971.
2. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 123.

3. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 314.
4. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 205425.
5. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л., Подавалова О.П., Слабко В.В. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 178.
6. Markel V.A., Pustovit V.N., Karpov S.V., Obuschenko A.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 054202–1.
7. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л., Обущенко А.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 484.
8. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. М.: Химия, 1988.
9. Denkov N.D., Velev O.D., Kralchevsky P.A. et al. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 3183.
10. Zhou Z., Zhao X.C. // Langmuir. 2004. V. 24. P. 1524.
11. Калинин Д.В., Сердобинцева В.В., Шабанов В.Ф. // Доклады РАН. 2008. Т. 420. С. 179.
12. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2007. V. 76. С. 147.