

УДК 544.77.03;544.77.022.54

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© 2009 г. С. В. Карпов^{*,***}, И. Л. Исаев^{*}, А. П. Гаврилюк^{**,***},
В. С. Герасимов^{***}, А. С. Грачев^{***}

**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.*

Методом броуновской динамики с использованием реалистичных потенциалов межчастичного взаимодействия изучена кинетика формирования кристаллических коллоидных структур при самоорганизации ансамблей сферических наночастиц в модельных лиозолях металлов. Проанализировано влияние как отдельных факторов (параметров частиц дисперсной фазы и характеристик дисперсионной среды), так и их совокупности и произвольных комбинаций на скорость кристаллизации золь и закономерности протекания этого процесса.

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод броуновской динамики позволяет исследовать кинетику кристаллизации произвольной коллоидной системы, изучить влияние на нее формы межчастичного потенциала, параметров полимерного адсорбционного слоя частиц (его толщины, модуля упругости), вязкости окружающей среды, определить тип формирующейся кристаллической структуры и ее зависимость от соотношения размеров частиц в полидисперсных ансамблях.

Для практических приложений, в частности в нанофотонике, требуется получать коллоидные кристаллы большого размера, уметь располагать их в требуемой конфигурации на технологических элементах. По этой причине изучение кинетики роста коллоидных кристаллов, возможностей управления этим процессом и его оптимизации представляет собой не только фундаментальную, но и серьезную практическую задачу.

В нашей работе [1] была представлена оригинальная модель броуновской динамики коллоидных дисперсий, основанная на реалистичных потенциалах межчастичного взаимодействия и учитывающая диссипативные процессы. В рамках этой модели был выполнен детальный анализ условий самоорганизации коллоидных систем в упорядоченные структуры, переходов между упорядоченными и неупорядоченными структурами, а также причин образования различного типа дефектов в коллоидных кристаллах [2].

Цель настоящей работы состоит в выявлении основных факторов, влияющих на кинетику роста

коллоидных кристаллов в модельных лиозолях металлов, выяснении влияния на этот процесс вида потенциала межчастичного взаимодействия, диссипативных сил, свойств дисперсионной среды, а также внешних факторов.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена серия изображений ансамбля 200 частиц, отражающих процесс формирования трехмерной упорядоченной структуры. Исходная объемная концентрация (доля) частиц равнялась 0.3. Визуальный контроль за ростом и степенью упорядоченности трехмерной структуры осуществлять сложно, по этой причине ниже мы будем иллюстрировать данные нашего моделирования двумерными ансамблями. Рис. 2 демонстрирует зависимость степени дефектности от времени для той же структуры в процессе ее формирования. Точки на этой кривой соответствуют нумерации этапов кристаллизации структуры, приведенной на рис. 1. Между моментами времени, соответствующими точкам 3 и 4, происходит резкое замедление скорости кристаллизации, и на этапе, отвечающем точкам 5–7, структура стабилизируется и дальнейшее ее изменение практически не происходит.

На рис. 3 представлена серия изображений ансамбля 200 частиц, отражающих процесс формирования двумерной кристаллической структуры. Исходная поверхностная концентрация (доля) частиц равнялась 0.5. На рис. 4 приведена зависимость степени дефектности от времени для этой двумерной структуры. Точки на этой кривой соответствуют но-

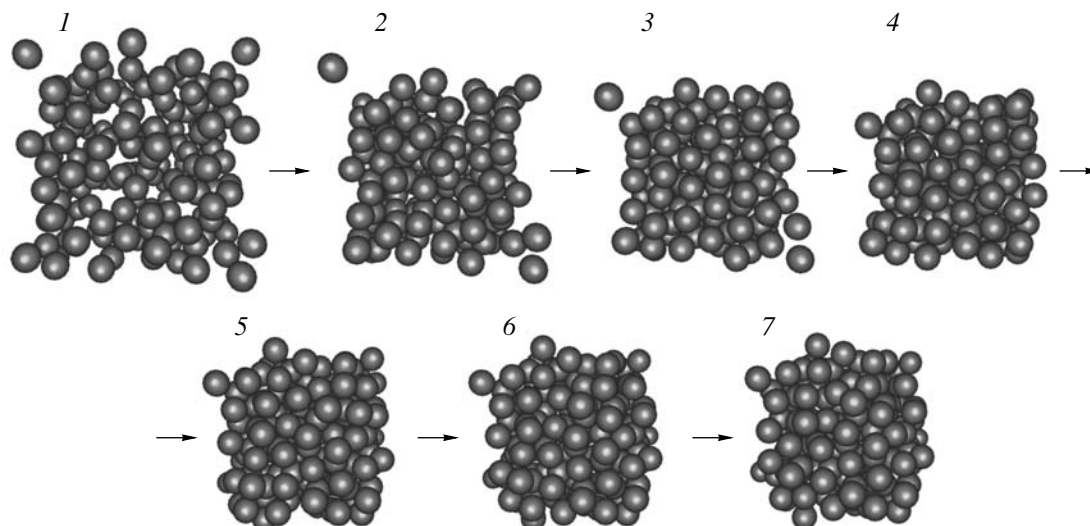


Рис. 1. Этапы кристаллизации 3D-структуры для ансамбля $N = 200$ частиц радиусом $r_i = 6$ нм с адсорбционным слоем толщиной $h_i = 1$ нм, соответствующие различным значениям относительного времени t/t_f : 1 – $t/t_f = 0.002$, 2 – 0.015, 3 – 0.030, 4 – 0.120, 5 – 0.340, 6 – 0.556, 7 – 0.847. Время агрегации $t_f = 4.5 \times 10^{-7}$ с.

мерам ансамблей, представленных на рис. 3. В отличие от 3D-кристаллизации, в 2D-модели скорость кристаллизации оказывается существенно ниже. Приведенная на рис. 4 зависимость показывает, что в процессе двумерной кристаллизации есть быстрый начальный этап, а также этап медленной эволюции. Между моментами времени, соответствующими точкам 2 и 4, происходит резкое замедление скорости кристаллизации, а на этапе, отвечающем точкам 4–7, структура стабилизируется, и в дальнейшем наблюдаются лишь незначительные ее изменения.

На рис. 5 приведена зависимость времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ (при котором число частиц в системе с учетом агрегатов уменьшается вдвое) для 2D-кристаллизации от вязкости дисперсионной среды. Использование для оценки кинетики времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ в нашем случае более объективно отражает процесс, чем время, в течение которого все частицы объединяются в один агрегат. Время половинной коагуляции хорошо коррелирует с кинетическими зависимостями, представленными на рис. 2 и 4. Как видно из рис. 5, зависимость $t_{1/2}(\eta)$ является немонотонной, на ней имеется минимум, отвечающий оптимальному режиму кристаллизации. При низкой вязкости кристаллизация прекращается из-за упругого отражения частиц от энергетического барьера, а при высокой сильно замедляется из-за действия сил вязкого трения.

На рис. 6 показана зависимость времени половинной коагуляции в процессе 2D-кристаллизации ансамбля из 100 частиц радиусом 6 нм от эффективного модуля упругости адсорбционного слоя. Видно, что увеличение модуля упругости замедляет процесс кристаллизации. Это можно объяснить

тем, что при слабдеформируемом адсорбционном слое частицы в формирующемся кристалле обладают меньшей подвижностью, их перемещение в области пустот затрудняется, замедляется или становится невозможным вытеснение других частиц в процессе сглаживания дислокационных границ [2].

На рис. 7 приведена зависимость времени половинной коагуляции от глубины вторичного потенциального минимума для того же ансамбля. Из рисунка видно, что увеличение глубины потенциальной ямы ускоряет и делает более вероятными

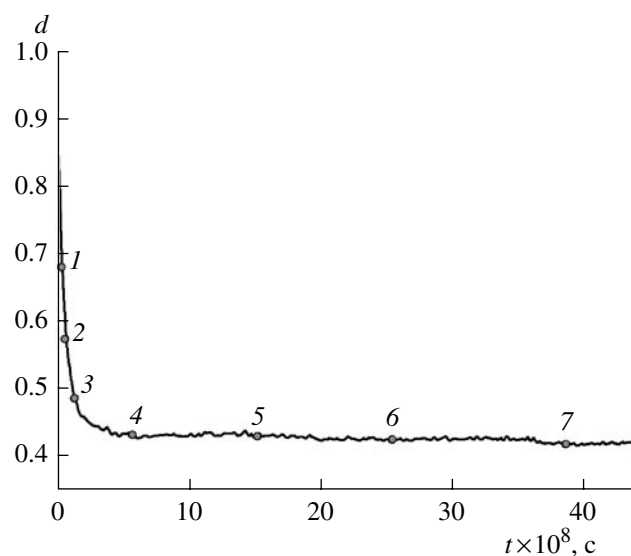


Рис. 2. Зависимость дефектности d от времени для ансамбля, изображенного на рис. 1. Обозначения те же, что и на рис. 1.

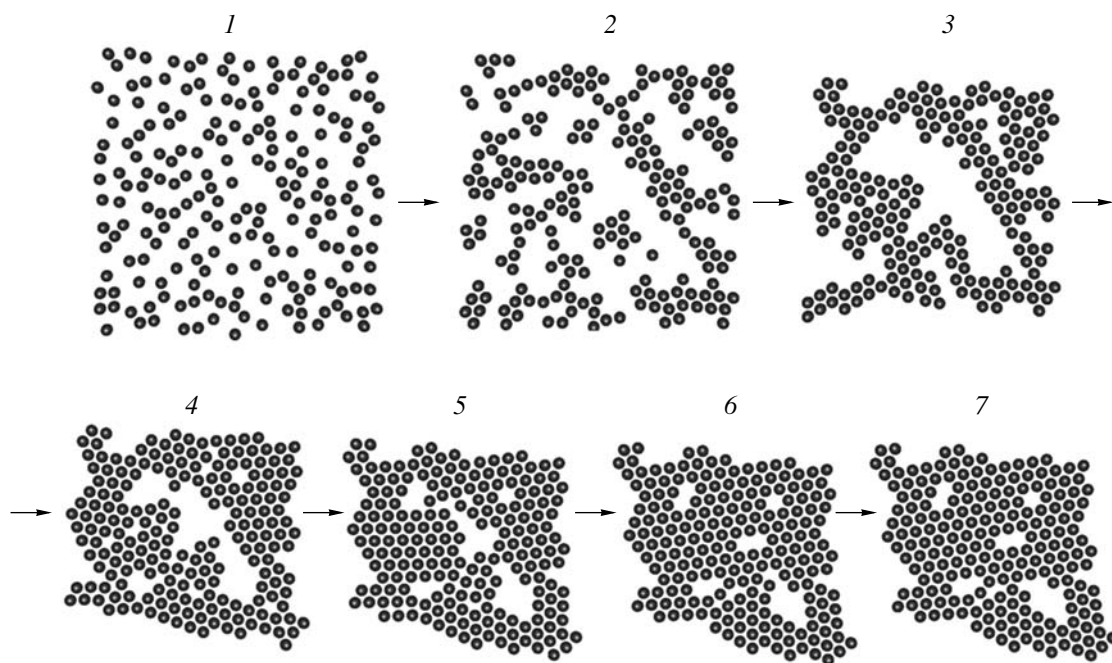


Рис. 3. Этапы процесса кристаллизации 2D-структуры для ансамбля, состоящего из 200 частиц радиусом $r_i = 6$ нм с адсорбционным слоем толщиной $h_i = 1$ нм, соответствующие различным значениям относительного времени t/t_f : для промежуточных этапов агрегации соответствуют моментам времени: 1 – $t/t_f = 0.001$, 2 – 0.018, 3 – 0.100, 4 – 0.250, 5 – 0.381, 6 – 0.548, 7 – 0.921. Время агрегации $t_f = 10^{-5}$ с.

переход частиц в потенциальные ямы. Прекращение распада агрегировавших частиц за счет теплового движения практически прекращается при глубине ямы $H > (4-5)k_B T$.

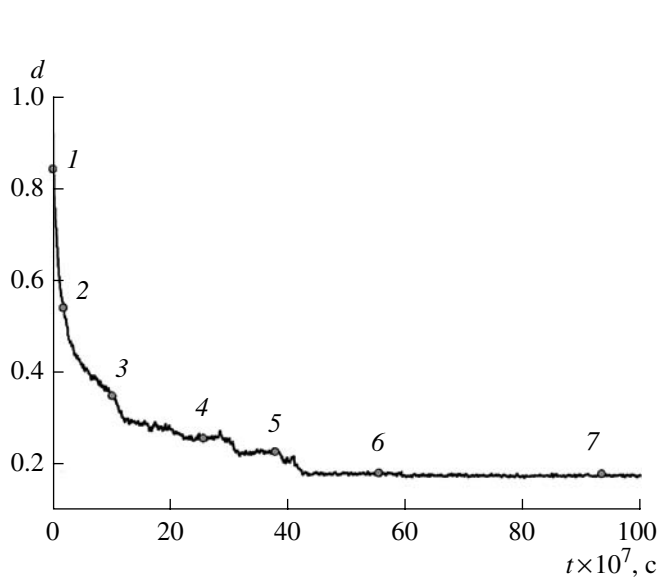


Рис. 4. Зависимость степени дефектности от времени для ансамбля, изображенного на рис. 3. Обозначения те же, что и на рис. 3.

На рис. 8 представлена зависимость времени половинной коагуляции от толщины адсорбционного слоя на поверхности частиц описанного выше двумерного ансамбля. Толщина адсорбционного слоя

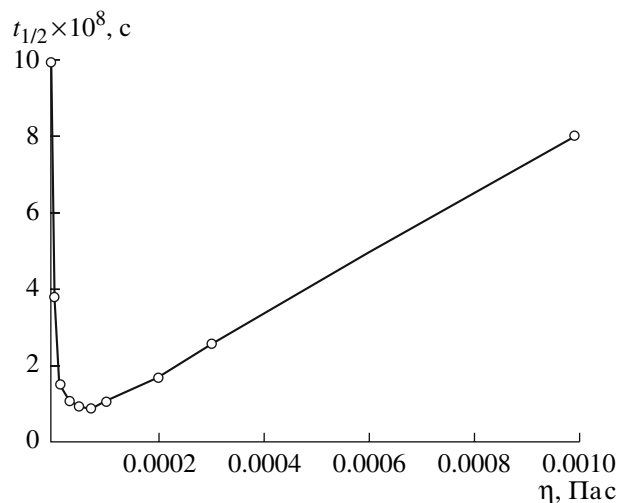


Рис. 5. Зависимость времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ 2D-структуры для ансамбля из 30 частиц радиусом 6 нм от динамической вязкости дисперсионной среды η . Толщина адсорбционного слоя частиц составляет 1 нм, его эффективный модуль упругости равен 5×10^8 Н/м².

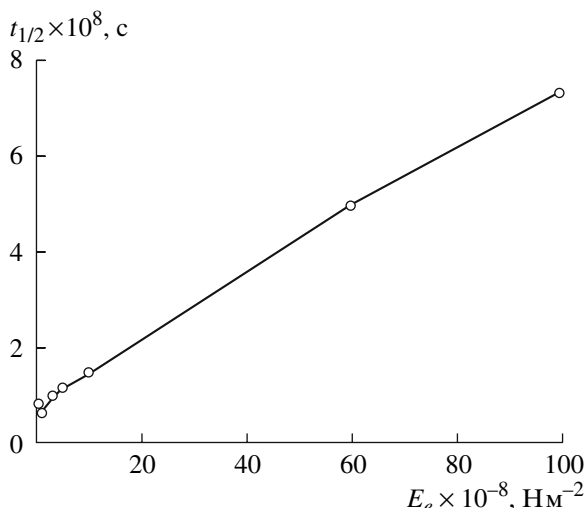


Рис. 6. Зависимость времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от эффективного модуля упругости адсорбционного слоя E_e . Толщина адсорбционного слоя частиц равна 1 нм.

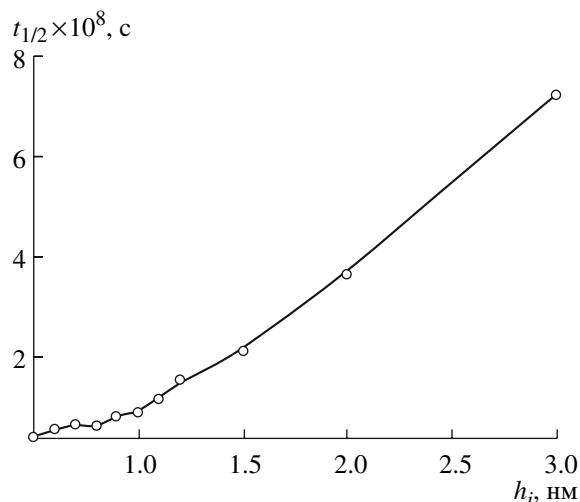


Рис. 8. Зависимость времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от толщины адсорбционного слоя h_i . Модуль упругости варьировался для обеспечения постоянства высоты барьера $B = 6k_B T$. Размер ячейки варьировался для обеспечения постоянства поверхностной доли частиц в ней, равной 0.50 (эффективный размер увеличивается с ростом толщины адсорбционного слоя).

является одним из важнейших для кинетики кристаллизации и процесса образования дефектов параметром, поскольку ей легко управлять в реальном эксперименте. Как видно из приведенной зависимости, увеличение толщины слоя замедляет процесс кристаллизации. Это замедление объясняется снижением вероятности удержания частиц в потенциальной яме.

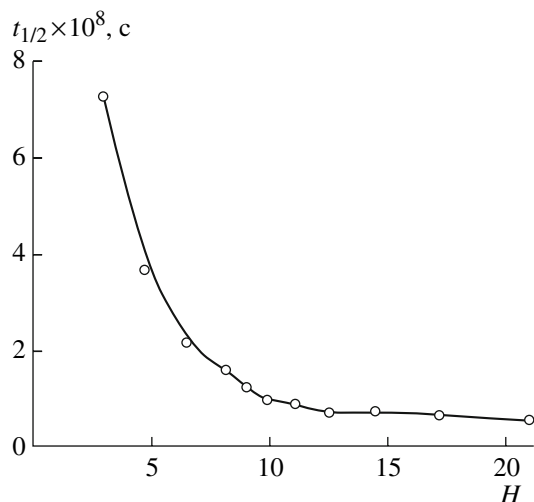


Рис. 7. Зависимость времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от глубины вторичного потенциального минимума H (в единицах $k_B T$). Модуль упругости изменялся для обеспечения постоянства высоты барьера $B = 6k_B T$.

Зависимость времени половинной коагуляции при 2D-кристаллизации от поверхностной плотности частиц описанного выше ансамбля в ячейке представлена на рис. 9. Общая тенденция, проявляющаяся в этой зависимости, соответствует общепринятым в теории коагуляции представлениям, согласно которым $t_{1/2} \propto n_s^{-1}$.

На рис. 10 приведена зависимость времени половинной коагуляции от объемной концентрации ансамбля частиц при его 3D-кристаллизации. Для качественного сравнения приведена теоретическая кривая, полученная из кинетики коагуляции Смолуховского с фактором замедления, равным 0.167 [3]. Используемые в наших расчетах высокие значения концентрации частиц, которые превышают достижимые в реальных экспериментах значения, позволяют исследовать кинетику кристаллизации практически в реальном времени.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные выводы по работе.

1. Наименьшее время кристаллизации лиозолей металлов достигается при вязкости дисперсионной среды на два порядка меньшей вязкости воды.
2. Увеличение модуля упругости адсорбционного слоя замедляет процесс коагуляции частиц.
3. Увеличение толщины адсорбционного слоя частиц также замедляет процесс их коагуляции.

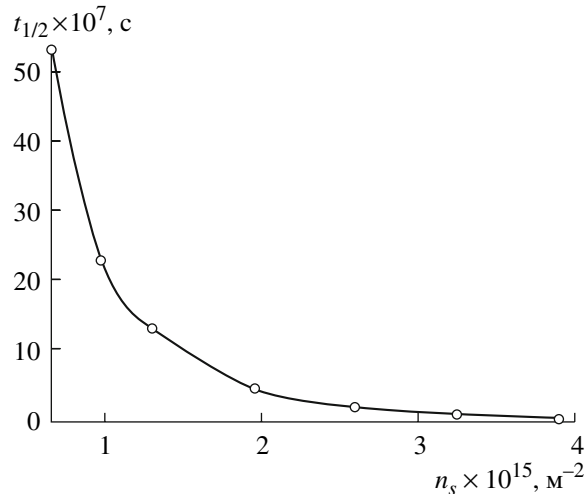


Рис. 9. Зависимость времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от поверхностной плотности частиц n_s . Толщина адсорбционного слоя $h_{ij} = 2$ нм. Модуль упругости адсорбционного слоя $E_e = 5 \times 10^8$ Н/м².

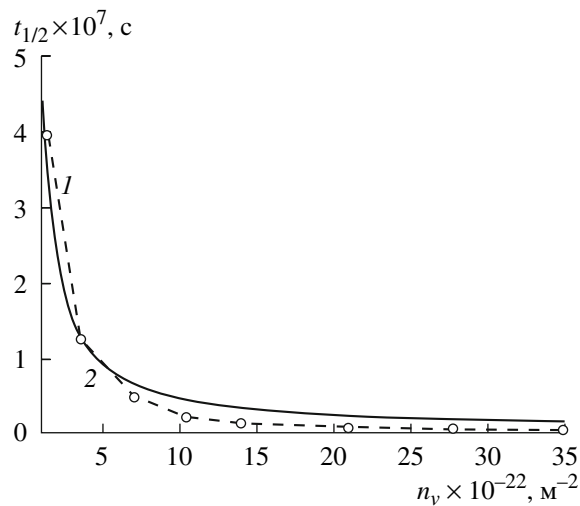


Рис. 10. Зависимость времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ при 3D-кристаллизации ансамбля из 100 частиц радиусом 6 нм от их объемной концентрации (1). Кривая 2 соответствует теоретической зависимости для кинетики коагуляции Смолуховского с фактором замедления, равным 0.167. Толщина адсорбционного слоя $h_{ij} = 2$ нм, модуль упругости адсорбционного слоя $E_e = 5 \times 10^8$ Н/м².

4. Зависимость скорости кристаллизации лиозолей от концентрации дисперсной фазы соответствует общепринятым закономерностям в кинетике коагуляции [3].

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. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 314.
2. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 330.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.