

УДК 544.77.03;544.77.022.54

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ТУННЕЛЬНОГО ЭФФЕКТА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

© 2009 г. С. В. Карпов****, И. Л. Исаев*, А. П. Гаврилюк****, 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 исследованы закономерности самоорганизации бимодальных ансамблей наночастиц в кристаллические структуры в лиозолях металлов. В модели учитываются различие толщин адсорбционных слоев частиц, ван-дер-ваальсово, упругое, электростатические взаимодействия, случайные и диссипативные силы, а также изменение межчастичных электростатических взаимодействий за счет туннелирования электронов. Проведен анализ парных потенциалов для ансамблей полидисперсных частиц, установлена корреляция между видом потенциальной кривой и типом образующихся структур. Показана возможность селективной коагуляции частиц разного размера вследствие их разнополярного заряжения в момент сближения. Изучена кинетика этого процесса. Обсуждены особенности кристаллизации бимодальных золей на примере реальных органозолой золота.

1. ВВЕДЕНИЕ

Предложенный в работе [1] метод исследования кристаллизации золей металлов позволяет ответить на многие вопросы, связанные с объяснением влияния на этот процесс параметров дисперсной системы [2, 3] и внешних физических факторов.

В основе развитого в [1] подхода лежит метод броуновской динамики, позволяющий воспроизвести естественные условия структурообразования в дисперсных системах при использовании реалистичных потенциалов межчастичного взаимодействия. Метод позволяет исследовать влияние различных факторов на процесс образования агрегатов (как упорядоченных, так и неупорядоченных) и управлять степенью их упорядоченности. Межчастичные взаимодействия могут включать в себя электростатические, упругие и ван-дер-ваальсовы силы, допустим учет влияния внешних факторов [2], а также случайных и диссипативных сил.

В работах [4, 5] были изучены закономерности образования двумерных сверхрешеток в органозолях частиц золота двух размеров. Диаметр малых частиц составлял 4.5 ± 0.8 нм, а диаметр больших – 7.8 ± 0.9 нм в одной системе и 9.2 ± 0.9 нм – в другой. В экспериментах использовались наночастицы золота, покрытые тиолом, дисперсионной средой служил толуол. Авторы этих работ получили несколько разновидностей кристаллических решеток. Наблюдало образование двух гексагональных

подрешеток, вложенных друг в друга (рис. 1б). Более точное определение такой геометрии таково: большие частицы формируют гексагональную решетку, а малые – регулярные тригональные структуры, заполняющие пространство между большими частицами. Важно отметить, что в такой структуре отсутствуют контакты между большими частицами. Имела место также сегрегация частиц разных размеров с образованием двух отделенных друг от друга монодисперсных гексагональных подрешеток, образованных монодисперсными частицами малых и больших размеров (рис. 1е). Авторы работы [4] не дали объяснения разнообразию наблюдаемых структур. Заметим, что воспроизведение в модельных расчетах результатов работы [4] явилось бы подтверждением адекватности метода, развитого в работе [1].

Объяснить образование двух вложенных друг в друга подрешеток при помощи известных потенциалов взаимодействия (упругого и ван-дер-ваальсова) нельзя, так как глубина дальней потенциальной ямы для пар больших частиц всегда больше глубины ямы для пар малых частиц и частиц разного размера [1]. Для получения системы двух вложенных гексагональных и тригональных подрешеток, образованных частицами разных размеров, необходимо найти механизм предпочтительного взаимодействия именно частиц разного размера. Данные эксперимента позволяют предположить, что существует дополнительное притяжение частиц разного

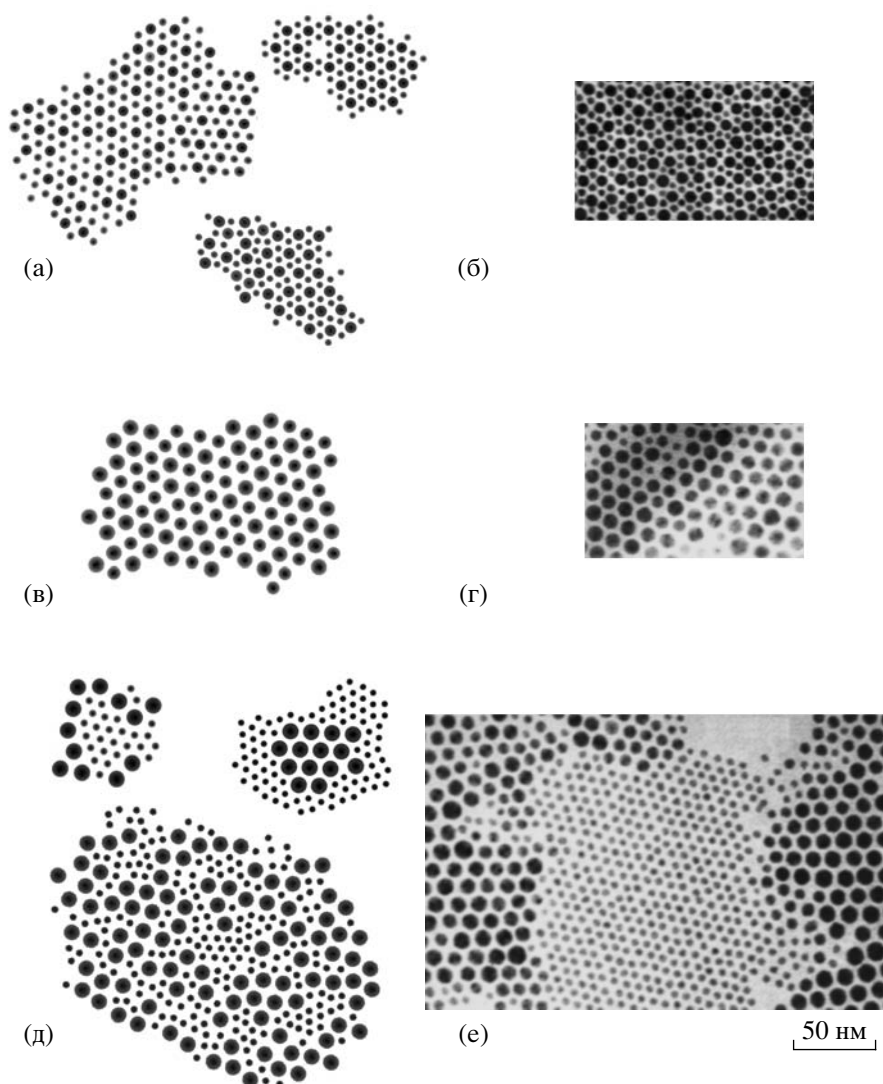


Рис. 1. Виды периодических коллоидных структур, формирующихся в бимодальных золях золота, полученные в моделировании (а), (в), (д) и в эксперименте (б), (г), (е) [4, 5]. (а), (б) – вложенные подрешетки, (в), (г) – смешанный тип, (д), (е) – сегрегация больших и малых частиц.

размера, за счет которого глубина вторичной потенциальной ямы существенно увеличивается по сравнению со случаем частиц одного размера. Такое увеличение притяжения может быть связано с неэкранированным или слабо экранированным электростатическим взаимодействием, возникающим, например, вследствие межчастичного туннелирования электронов. В целом ряде работ, в частности, в обзоре [6] описывается возможность электронного туннельного эффекта между соседними металлическими частицами, образующими сверхрешетки. Однако ни в одной из известных нам работ не приводятся данные о механизмах влияния этого эффекта на структурообразование в золях металлов.

В настоящей работе показано, что электронный туннельный эффект может приводить к взаимному разнополярному зарядению частиц разных размеров в момент их столкновения вследствие размерной зависимости работы выхода и энергии Ферми, различия коэффициентов туннелирования встречных потоков и, как следствие, асимметрии электронного транспорта. В результате такого неодинакового обмена электронами, продолжающегося до выравнивания уровней Ферми в обеих частицах, одна из них заряжается положительно, другая – отрицательно.

Цель работы состояла в исследовании влияния туннелирования электронов и порождаемых этим эффектом дополнительных электростатических

взаимодействий наночастиц на процесс кристаллизации полидисперсных лиозолой с металлической дисперсной фазой.

2. ПАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ТИП КОАГУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР

Возможность кристаллизации дисперсной системы, как уже отмечалось в [1], определяется характером зависимости энергии взаимодействия частиц $U_{\text{tot}}(r_{ij}) = U_v(r_{ij}) + U_e(r_{ij})$ от межчастичного расстояния r_{ij} . Вид функции $U_{\text{tot}}(r_{ij})$ определяет образующиеся в процессе коагуляции наночастиц структуры трех типов: кристаллические, неупорядоченные фрактального типа и ассоциативные смешанного типа, включающие в себя субагрегаты с квазиупорядоченным расположением частиц, которые связаны цепочками частиц.

Для образования периодической структуры необходимо наличие у потенциала вторичного минимума глубиной больше $k_B T$ [1].

Реальные коллоидные системы обычно полидисперсны и размер частиц у них лежит в пределах от единиц до десятков и сотен нанометров. Образование периодических структур в таких дисперсиях, в отличие от монодисперсных систем, имеет свои особенности. Прежде чем приступить к базирующейся на нашем подходе интерпретации результатов [4], проанализируем основные особенности формы потенциальных кривых $U_{\text{tot}}(r_{ij})$ для пар частиц одинакового и разного размеров. Отметим, что при любом изменении основных параметров частиц (их размера, толщины и эффективного модуля упругости адсорбционного слоя) глубина вторичной потенциальной ямы для пары больших частиц всегда оказывается больше, чем для малых частиц или частиц разного размера [1]. Но этим фактом можно объяснить лишь сегрегацию частиц разного размера с образованием периодических структур двух типов – образованных из малых и отдельно из больших частиц. Однако такая сегрегация имеет место лишь при существенном различии размеров частиц. Если различие размеров незначительно, то при достаточно большой толщине адсорбционного слоя глубина потенциальной ямы и высота барьера для пар малых и пар частиц разного размера может оказаться меньше $k_B T$, и частицы способны легко выйти из потенциальной ямы. В этих условиях может формироваться неустойчивая структура смешанного типа. Если различие размеров частиц велико, то при определенной толщине адсорбционного слоя глубина ямы и высота потенциального барьера достигают нескольких $k_B T$. В этом случае большие частицы не могут выйти из потенциальной ямы. Коагуляция больших частиц является энергетически наиболее выгодной, они “оттесняют” малые частицы от больших, и высвободившиеся малые частицы формируют собственные агрегаты.

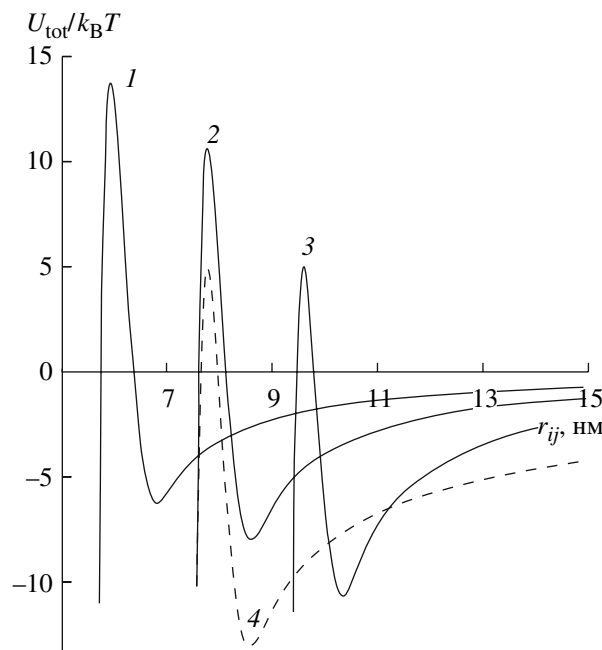


Рис. 2. Зависимости энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними: 1 – малые частицы, 2, 4 – частицы разных размеров, 3 – большие частицы, 4 – с учетом дополнительного электростатического взаимодействия, соответствующего зарядам частиц $\pm 8e$.

Исходя из общих закономерностей, установленных в [1], высота энергетического барьера сильно зависит от толщины адсорбционного слоя, причем толщины адсорбционных слоев у частиц разного размера можно считать одинаковыми. У пары малых частиц высота энергетического барьера больше, чем у пары больших [1]. Чем больше отношение радиусов частиц r_i/r_j , тем сильнее отличаются высоты барьеров у пар одинаковых и различных по размеру частиц. Следует также иметь в виду, что высота барьера зависит от модуля упругости адсорбционного слоя.

Толщина адсорбционного слоя h сильно влияет на глубину потенциальной ямы: чем больше h , тем меньше глубина ямы. Изменение модуля упругости слабо сказывается на глубине потенциальной ямы.

2.1. Особенности кристаллизации бимодальных золей золота

Из результатов работ [4, 5] следует, что в бимодальных органозолях с частицами золота реализуются условия для предпочтительного взаимодействия именно частиц разного размера. Иными словами, в системе отсутствуют соседствующие пары частиц одинакового размера.

Как уже отмечалось, глубина вторичной потенциальной ямы для пар больших частиц всегда оказывается больше глубины ямы для пар малых частиц и разного размера (рис. 2). Из сказанного с оче-

видностью следует, что должно существовать дополнительное взаимодействие между частицами разных размеров, за счет которого глубина вторичной потенциальной ямы существенно увеличивается по сравнению с парами частиц одного размера.

2.1.1. Типы структур: сегрегация, вложенные гексагональные и тригональные подрешетки и их конфигурации

В основе модели, предложенной в настоящей работе, лежит утверждение о том, что дополнительное увеличение энергии парного взаимодействия частиц разного размера может быть связано с неэкранированным или, в общем случае, слабо экранированным электростатическим притяжением частиц, обладающих зарядами Z_i, Z_j (при отсутствии или наличии лишь некоторого минимального количества ионов в дисперсионной среде):

$$U_q(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}}, \quad (1)$$

возникающим, например, вследствие туннелирования электронов из одних частиц в другие.

Оценки показывают, что для достижения значительной энергии кулоновского притяжения частиц разного размера, превышающих значения энергии притяжения нейтральных (больших) частиц одного размера, необходим заряд $|Z_i|, |Z_j| > 7e$. В этом случае доминирующей будет коагуляция частиц разного размера.

На рис. 1а представлены периодические коллоидные структуры, полученные при моделировании процесса агрегации бимодальных золей с дополнительным потенциалом взаимодействия между частицами разных размеров. Особенностью этих структур является наличие вложенных друг в друга двух гексагональной и тригональной подрешеток, что полностью воспроизводит аналогичные структуры, полученные в эксперименте [4]. Важной особенностью этого эксперимента является то, что органозол золота, в котором получались подобные кристаллы, был очищен от примесных ионов электролита. Отсутствие ионов в дисперсионной среде исключало экранировку электрических зарядов частиц.

2.2. Геометрия кристаллической упаковки частиц с учетом соотношения их размеров и толщины адсорбционных слоев

Оценим максимальное число малых частиц с радиусом r_s и толщиной адсорбционного слоя h_s , которое может расположиться вокруг большой частицы с радиусом r_b и толщиной адсорбционного слоя h_b .

Из простых геометрических соображений легко найти, что такое число малых частиц N_0 равно

$$N_0 = \frac{2\pi(r_s + h_s + r_b + h_b)}{2\pi(r_s + h_s)}. \quad (2)$$

Для образования вложенных подрешеток, представленных на рис. 1, необходимо, чтобы значение N_0 лежало в диапазоне $6 \leq N_0 \leq 7$. Исходя из этого, можно оценить и задать размеры частиц и толщины их адсорбционных слоев. Проведенные оценки показали, что и размер частиц, и толщины адсорбционных слоев при этом соответствует характеристикам реального золя.

3. РОЛЬ ТУННЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В СВЕРХРЕШЕТКИ

Что может инициировать обмен электронами между частицами разных размеров? Если не принимать во внимание фотоэффект, то к числу вполне реальных процессов следует отнести туннелирование электронов. Реальность этого процесса определяется тем, что расстояние между поверхностями частиц в момент их столкновения составляет величину порядка 1 нм.

Коэффициент туннелирования электрона из i -той частицы с энергией $W(r_i)$ через потенциальный барьер $W_0(\tilde{x})$ произвольной формы определяется выражением

$$D = C \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} \int_{\tilde{x}_0}^{\tilde{x}} \sqrt{W_0(\tilde{x}) - W(r_i)} d\tilde{x}\right], \quad (3)$$

постоянная $C \approx 1$.

Для предварительных оценок коэффициентов туннелирования электронов из частицы i в частицу j , D_{ij} , и в обратном направлении, D_{ji} , можно воспользоваться выражениями, полученными для простейшего случая – прямоугольного барьера шириной L :

$$D_{ij} = C \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m[W_0 - W_F(r_i)]}L\right], \quad (4)$$

$$D_{ji} = C \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m[W_0 - W_F(r_j)]}L\right], \quad (5)$$

здесь W_0 – высота потенциального барьера, связанного, главным образом, с силами изображения; W_F – уровень Ферми в частице i или j ($W(r_i) \approx W_F(r_i)$; $W(r_j) \approx W_F(r_j)$). Ширина L в данном случае соответствует ранее введенному параметру h .

Зависимость работы выхода от размера частицы i включает в себя следующие факторы [8]

$$|W_0 - W_F(r_i)| = W_\infty + \Delta W_e(r_i) - \Delta W_F(r_i) + eZ_i/(4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i), \quad (6)$$

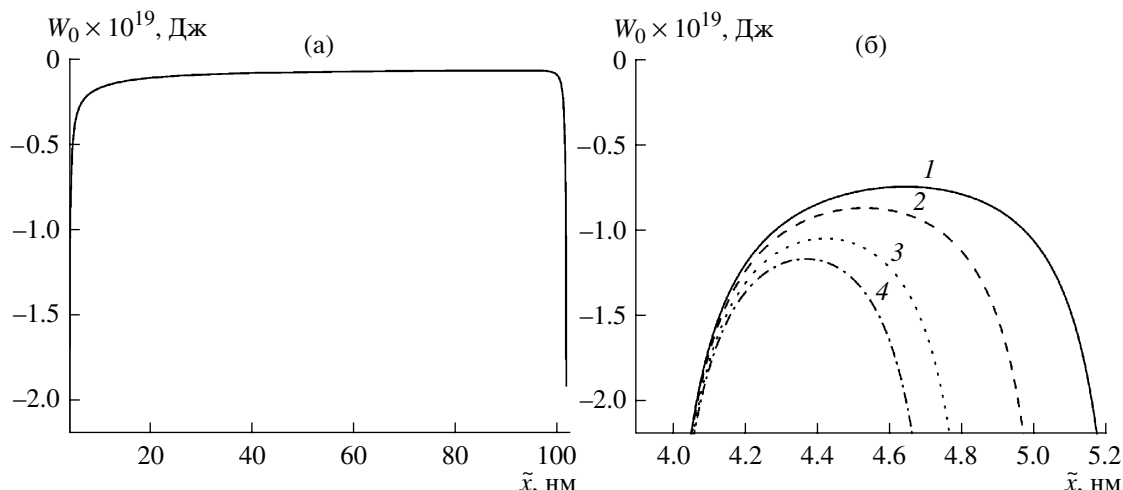


Рис. 3. Формы потенциального барьера для электрона при удаленном (слева) и близком (справа) расположении соседней частицы для разных значений ширины щели между частицами h : 1 – $h = 1.4$, 2 – 1.2, 3 – 1.0, 4 – 0.9 нм. \tilde{x} – расстояние до центра эмитирующей частицы радиусом 3.9 нм.

где W_∞ – работа выхода для макрообразца металла, $\Delta W_e(r_i) = (5/8)e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon r_i)$ – размерная добавка к работе выхода для сферической частицы [11, 12], ϵ – диэлектрическая проницаемость окружающей среды.

В приближении идеальной сферической формы частиц [8–10] размерная поправка к энергии Ферми равна

$$\Delta W_F(r_i) = W_F(r_i) - W_\infty \approx \pi W_\infty S_i / (4k_F V_i). \quad (7)$$

Член $eZ_i/(4\pi\epsilon_0\epsilon r_i)$ описывает электростатическую энергию, которая появляется у i -той частицы после удаления из нее электронов с общим зарядом Z_i . $W_F = \hbar^2(3\pi^2 n_e)^{2/3}(2m)^{-1}$ – энергия Ферми для макрообразца металла, Z_i – заряд частицы, эмитировавшей электрон; r_i , S_i , V_i – радиус, площадь поверхности и объем частицы, n_e – концентрация электронов в металле, m – эффективная масса электрона, k_F – волновое число на уровне Ферми.

Для золота при значениях $k_F = 1.2 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ и $W_F = 8.8 \times 10^{-19} \text{ Дж}$, $\Delta W_F(r_i) = 1.73 \times 10^{-28}/r_i \text{ Дж}$ (r_i измеряется в метрах) [7]. Так, для частиц бимодальных зольей радиусом 4.5, 7.8 и 9.6 нм сдвиг фермиевской энергии составляет 3.84×10^{-20} , 2.22×10^{-20} и $1.8 \times 10^{-20} \text{ Дж}$ соответственно.

С помощью приведенных выражений можно оценить значения коэффициентов туннелирования при среднем значении ширины щели между частицами 1–1.2 нм и 2.7–3 нм (что соответствует эффективной ширине барьера L). Из оценок следует, что увеличение ширины щели в 2.5 раза уменьшает коэффициенты туннелирования на два порядка.

3.1. Изменение высоты потенциального барьера при близком расположении соседней частицы. Учет сил изображения, действующих со стороны соседней частицы

Необходимо обратить внимание на очень важный эффект: работа выхода электрона из наночастицы значительно уменьшается при нахождении вблизи соседней частицы. Это связано с тем, что на эмитированный электрон будет действовать силы изображения не только со стороны покидаемой частицы, но и со стороны электрического изображения, индуцируемого в соседней частице, которые имеют противоположное направление.

На рис. 3 приведены рассчитанные профили потенциального барьера, преодолеваемого эмитируемым электроном, для различных расстояний до соседней частицы. Как видно из рисунка, высота потенциального барьера $W_0(\tilde{x})$, зависящая от положения соседней частицы, для случая серебра снижается на 0.8 эВ (для межчастичной щели шириной 1.2 нм).

Подробный расчет сил изображения, действующих на электрон со стороны близко расположенных сферических проводящих тел, будет дан в отдельном сообщении.

3.2. Взаимное заряджение сталкивающихся частиц разного размера и его кинетика

Основная идея настоящей работы состоит в том, что частицы разных размеров в процессе столкновений приобретают противоположный электрический заряд, величина которого превышает $\pm(7-8)e$. Это происходит из-за различия коэффициентов туннелирования, $D_{ij} \neq D_{ji}$, и неполной компенсации встречных электронных по-

токов. Время, за которое должна произойти туннельная перезарядка пары частиц разного размера, определяется разностью коэффициентов туннелирования, а также характером изменения со временем расстояния между контактирующими частицами. В течение времени контакта адсорбционных слоев частицы дрейфуют под действием равнодействующей сил [1] в пределах толщины деформируемого адсорбционного слоя. В общем случае величина деформации может достигать величины порядка $1/3-1/4$ от суммарной исходной толщины слоев h . Т.е. ширина межчастичной щели в процессе столкновения частиц может уменьшиться до $(2/3-3/4)h$. Это условие закладывается в наши дальнейшие оценки.

Достаточно ли время контакта частиц при их столкновении для обмена электронами? Для оценки длительности туннельной зарядки соседних частиц t_e в условиях баланса сил притяжения и отталкивания можно воспользоваться формулой Эйнштейна для времени броуновского смещения частицы на расстояние \bar{h} : $t_c = (\bar{h})^2/2D$, где D – коэффициент броуновской диффузии частицы радиусом $r_i + h/2$, а для расстояния \bar{h} можно взять выражение $\bar{h} \approx (2/3-3/4)h$. Кроме того, в условиях анизотропного действия случайной гидродинамической силы, которая частично экранируется соседней частицей, время контакта пары может дополнительно возрасти.

Представим время зарядки в виде:

$$t_c = \frac{3\pi\eta(r_i + h/2)(\bar{h})^2}{k_B T}, \quad (8)$$

где η , T – динамическая вязкость и температура дисперсионной среды. Как показывают оценки, время нахождения одной частицы в пределах адсорбционного слоя другой (без учета дополнительного электростатического притяжения) составляет $10^{-8}-10^{-9}$ с при толщине слоя порядка $1-1.5$ нм. Таким образом, за это время должен произойти туннельный перенос электронов из одной частицы в другую. Средняя скорость диффузионного дрейфа частицы в условиях баланса сил за время контакта равна

$$v_d = \frac{\bar{h}}{t_c}. \quad (9)$$

Для определения толщины адсорбционного слоя частиц в органозолах золота, которая и определяет ширину потенциального барьера L , были исследованы по данным работы [4] (см. рис. 1) гистограммы трех видов – ширины щели между частицами, диаметра частиц и расстояния между центрами частиц (рис. 4).

3.2.1. Разность встречных потоков электронов с учетом кривизны поверхностей контактирующих частиц

Определим в простейшем случае число электронов, протуннелировавших с одной частицы на другую через поверхность контакта $S_c \approx (1/16)S_p$ ($S_p = (S_i + S_j)/2$), которая аппроксимируется плоской поверхностью. С учетом изменения коэффициента туннелирования при сближении частиц в приближении равномерного сближения частиц со скоростью v_d ($L = l_0 - v_d t$), за время t_c с одной частицы на другую перейдет следующее число электронов

$$n_{ij} = 2 \times \frac{1}{6} n_e S_c \sqrt{\frac{3}{5}} v_F \int_0^{t_c} D_{ij}(t) dt, \quad (10)$$

где D_{ij} задается выражениями (4), (5). Здесь $l_0 = h_i + h_j$ – начальная ширина щели между частицами, отвечающая началу столкновения частиц и наименьшей деформации адсорбционных слоев,

$$D_{ij}(t) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m[W_e(r_i)]}(l_0 - v_d t)\right], \quad (11)$$

$$D_{ji}(t) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m[W_e(r_j)]}(l_0 - v_d t)\right],$$

Здесь $W_e(r_i) = |W_0 - W_F(r_i)|$, $W_e(r_j) = |W_0 - W_F(r_j)|$. Соответственно, разность количества электронов, перешедших из одной частицы в другую за время их контакта, можно оценить выражением

$$\Delta n = n_{ij} - n_{ji} = 2 \times \frac{1}{6} n_e S_c \sqrt{\frac{3}{5}} v_F \int_0^{t_c} (D_{ij} - D_{ji}) dt. \quad (12)$$

Множитель, равный двум, в выражении (12) учитывает то, что время нахождения частиц в пределах адсорбционного слоя удваивается за счет сближения частиц в начальный момент времени и последующего их отдаления под действием сил упругости. Множитель $\sqrt{3/5}$ определяет среднюю скорость электронов по отношению к их скорости на уровне Ферми v_F , а $1/6$ соответствует доле электронов, движущихся вдоль направления вектора r_{ij}/r_{ij} .

Если учесть тот факт, что туннелирование электронов происходит через щель, сформированную двумя сферическими поверхностями радиусами r_i и r_j , то следует исходить из выражения для числа электронов, вышедших из i -той частицы через элементарную кольцевую поверхность радиуса x и площадь $2\pi x dx$ ($0 \leq x \leq r_i$) за время dt :

$$dn_{ij} = 2 \times \frac{1}{6} n_e \sqrt{\frac{3}{5}} v_F D_{ij} 2\pi x dx dt, \quad (13)$$

где

$$D_{ij}(x, t) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m[W_e(r_i)]} \times [l_0 + (r_i - \sqrt{r_i^2 - x^2}) + (r_j \sqrt{r_j^2 - x^2}) - v_d t]\right].$$

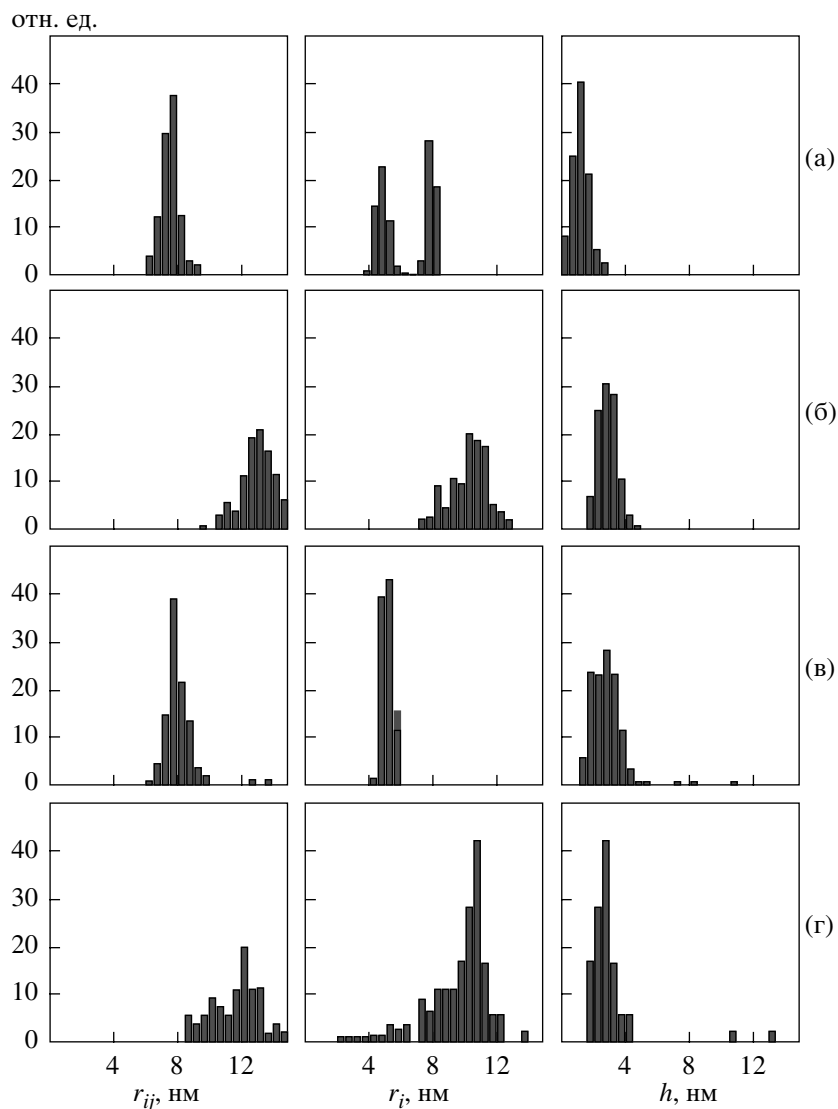


Рис. 4. Гистограммы распределений расстояний между частицами, их диаметров и ширины щели между частицами в двумерных кристаллических структурах в органозолях золота при различных соотношении размеров малых и больших частиц r_i/r_j : (а) – $r_i/r_j = 0.58$ (наблюдается образование вложенных гексагональных и тригональных подрешеток), (б), (в) – $r_i/r_j = 0.47$ (происходит сегрегация больших и малых частиц), (г) – $r_i/r_j = 0.85$ (формируется кристаллическая структура смешанного типа).

Тогда полное число электронов, перешедших из частицы i в частицу j за время контакта t_c равно

$$n_{ij}(x, t) = 2 \times \frac{1}{6} n_e \sqrt{\frac{3}{5}} v_F \int_0^{t_c} \int_0^{r_i} D_{ij}(x, t) (2\pi x) dx dt, \quad (14)$$

а разность чисел электронов, перешедших из одной частицы в другую

$$\Delta n = n_{ij}(x, t) - n_{ji}(x, t). \quad (15)$$

Степень деформации адсорбционных слоев в момент столкновения частиц (см. рис. 1) представляется выражением:

$$d_0 = 1 - \frac{h}{h_1 + h_j}, \quad (16)$$

где h – текущее значение ширины щели между частицами в процессе деформации адсорбционных слоев, $h_i + h_j$ – суммарная толщина недеформированных адсорбционных слоев частиц.

При концентрации электронов в частице $n_e = 5.85 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и ее объеме $\sim 10^{-18} \text{ см}^3$ имеем для числа электронов проводимости в частице размером 20 нм величину порядка 10^4 . При реализации вышеперечисленных условий разность чисел электронов, переходящих из одной частицы в другую, как показано на рис. 5, значительно превышает необходимый предел в $\pm (7-8)e$.

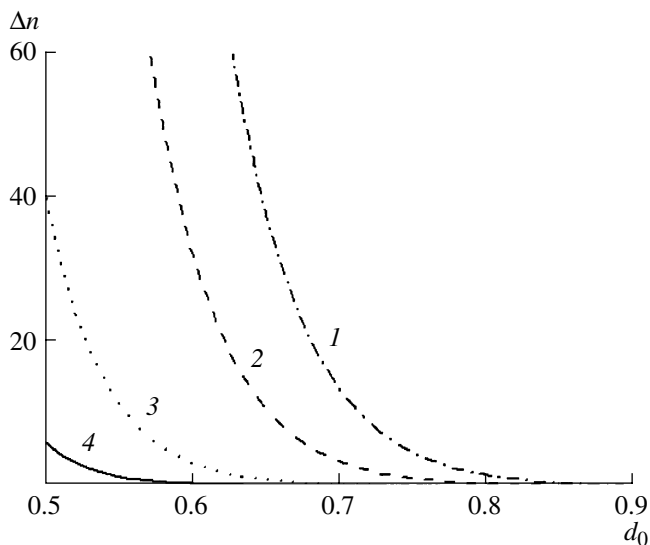


Рис. 5. Зависимости разности чисел электронов, перешедших за время контакта при столкновении из одной частицы (с радиусом 4.5 нм) в другую (с радиусом 7.8 нм), от максимальной степени деформации адсорбционного слоя частиц для разных начальных толщин слоя $h_i + h_j$: 1 – $h_i + h_j = 0.9$, 2 – 1.0, 3 – 1.2, 4 – 1.4 нм.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в бимодальных золях металлов при приобретении частицами зарядов $\pm (7-8)e$ возникает преимущественная коагуляция наночастиц разных размеров. Энергетический выигрыш связан с различием знаков зарядов у больших и малых частиц и появлением дополнительного электростатического притяжения. Разнополярное заряджение является следствием несимметричного туннельного обмена электронами между частицами разных размеров.

Условием реализации разноименной зарядки является малая (менее 1–1.2 нм) ширина щели между частицами (рис. 4). При большой толщине адсорбционного слоя столкновения частиц завершаются их разлетом или коагуляцией случайно образованных пар. При малой ширине щели реализуется преимущественная агрегация частиц разного размера. Разнополярное заряджение частиц разного размера сопровождается образованием смешанной кристаллической структуры гексагонального и тригонального типа, состоящей из пар частиц разного размера.

Возрастание заряда частиц при разнополярном заряджении, превышающем $(7-8)e$, не приводит к

смене картины кристаллизации, поскольку частицы разных размеров уже образовали связанные пары.

Увеличение ширины щели между частицами в полидисперсных золях до 1.5 и более нанометров не позволяет реализоваться механизму взаимного разнополярного заряджения. В таких условиях при малом различии размеров частиц происходит образование кристаллических структур смешанного типа, а при существенно различающихся размерах частиц происходит сегрегация больших и малых частиц с образованием кристаллических структур отдельно из больших и малых частиц. Возможность образования таких структур определяется глубиной вторичного потенциального минимума и, следовательно, вероятностью коагуляции соответствующих пар частиц.

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. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 342.
4. Kiely C.J., Fink J., Brust M., Bethell D., Shiffrin D.J. // Nature. 1998. V. 396. № 6710. P. 444.
5. Kiely C.J., Fink J., Jian Guo Zheng, Brust M., Bethell D., Shiffrin D.J. // Adv. Materials. 2000. V. 12. P. 640.
6. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 123.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1987.
8. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49.
9. Нагаев Э.Л. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. С. 1439.
10. Нагаев Э.Л. // Избранные труды. М.: Физматлит, 2004.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
12. Wood D. M. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 749.