

УДК 541.18.182.024

РОЛЬ ЭЛЕКТРОННОГО ТУННЕЛЬНОГО ЭФФЕКТА В КИНЕТИКЕ КОАГУЛЯЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ НАНОКОЛЛОИДОВ МЕТАЛЛОВ

© 2012 г. С. В. Карпов*,**, П. Н. Семина*, А. П. Гаврилюк***

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

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

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

e-mail: karpov@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 24.06.2011 г.

Показано, что в процессе коагуляции энергия парных взаимодействий металлических наночастиц разного размера может возрастать за счет электростатической добавки, возникающей из-за взаимного разнополярного заряжения частиц. Причиной такого заряжения может быть туннельный перенос электронов, протекающий в момент столкновения разноразмерных частиц. Этот перенос обусловлен зависимостью работы выхода электронов от размера частиц, с которой связан обмен электронами через межчастичный зазор, выравнивающий уровни Ферми в частицах разных размеров. На примере бимодальных нанокolloидов серебра показано, что взаимное разнополярное заряжение разноразмерных частиц может приводить к ускорению коагуляции полидисперсных коллоидных систем на порядок и более по сравнению с монодисперсными системами, в которых данный эффект не проявляется.

1. ВВЕДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [1] методом броуновской динамики был выполнен анализ кинетики коагуляции нанокolloидов металлов с различной степенью полидисперсности. На основании полученных результатов был сделан вывод о наличии противоречий с выводом теории Мюллера–Смолуховского об ускорении коагуляции нанокolloидов с ростом степени их полидисперсности [2]. Эти противоречия проявляются в условиях низкой вязкости дисперсионной среды и при стабилизации наночастиц адсорбционными слоями (АС), а также в случае сочетания обоих факторов: моделирование методом броуновской динамики не показало предсказанного теорией ускорения коагуляции.

Тем не менее, ряд экспериментов по кинетике коагуляции полидисперсных коллоидов металлов указывает на ускорение коагуляции при наличии в системе частиц с сильно различающимися размерами [2–5].

Согласно существующим представлениям [6–8], полидисперсный ансамбль металлических наночастиц приходит к термодинамическому равновесию, условием которого является выравнивание электрохимических потенциалов электронов в частицах путем их обмена через электронейтральную межчастичную среду. Одним из каналов такого обмена может быть электронный туннельный

эффект (ЭТЭ), проявляющийся при случайном столкновении частиц разных размеров и их контакте через тонкие (менее 1 нм), полимерные АС. Равновесное значение межчастичного зазора в момент столкновения частиц при соответствующей толщине АС не должно превышать 1–1.2 нм, что достаточно для появления заметного туннельного тока [9]. В работе [9] было показано, что ЭТЭ может приводить к взаимному разнополярному заряжению частиц разных размеров в момент их столкновения. Преимущественный перенос электронов от одной частицы к другой обусловлен зависимостью работы выхода электронов от размера частиц: он способствует выравниванию уровней Ферми в частицах разных размеров. В результате такого обмена электронами одна из них заряжается положительно, другая – отрицательно и возникает дополнительное к ван-дер-ваальсову их электростатическое притяжение.

В настоящей работе учтены квантово-размерные поправки к работе выхода разноразмерных частиц нанокolloида серебра, обеспечивающие проявление взаимного разнополярного заряжения частиц, а также проанализированы и учтены электростатические эффекты при взаимодействии заряженных частиц. В отличие от [9], здесь реализован динамический подход к описанию процесса взаимного разнополярного заряжения частиц при их столкновениях и распаде агрегатов,

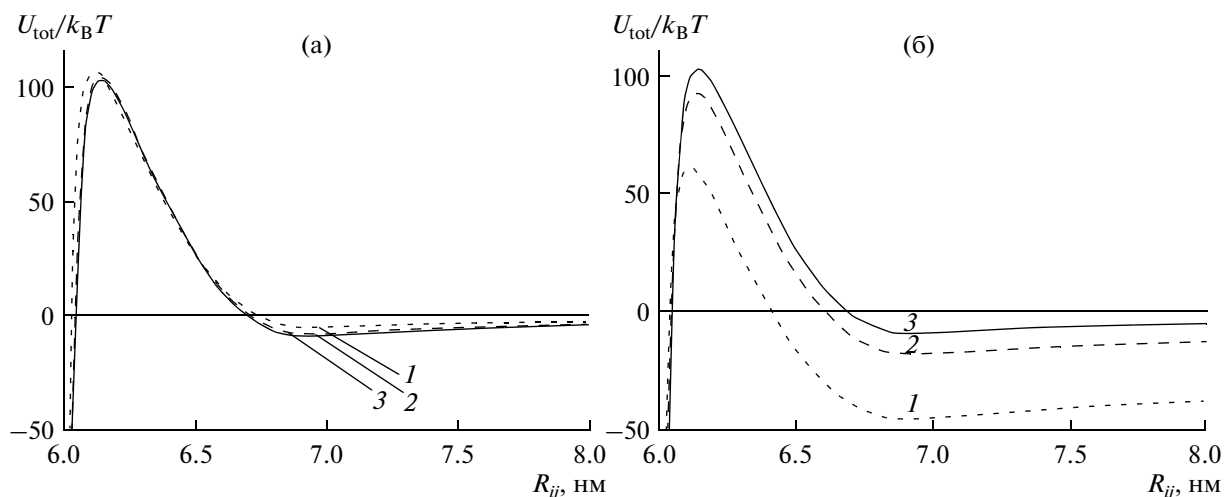


Рис. 1. Парные потенциальные зависимости суммарного межчастичного взаимодействия (ван-дер-ваальсова, упругого – (а); ван-дер-ваальсова, упругого и кулоновского – (б)) для пары частиц с радиусами $R_i = 1$ нм, $R_j = 5$ нм – (1), $R_i = 2$ нм, $R_j = 4$ нм – (2), $R_i = R_j = 3$ нм – (3), толщина полимерного АС для всех пар $h_i = h_j = 0.5$ нм. Модуль упругости АС $E_e = 3 \times 10^9$ Н/м². Заряд пары $R_i = 1$ нм и $R_j = 5$ нм равен $\pm 20e$, $R_i = 2$ нм и $R_j = 4$ нм – $\pm 10e$ (e – элементарный заряд, k_B – постоянная Больцмана, $T = 300$ К).

а также сделана оценка влияния этого процесса на кинетику коагуляции частиц.

Возможность проявления ЭТЭ, вызывающего возникновение дополнительного электростатического взаимодействия разноразмерных частиц, показана в работе [9]. ЭТЭ позволил дать наглядное объяснение результатам экспериментальных работ [10, 11], в которых изучалось образование двумерных сверхрешеток в бимодальных органо-золях золота. Сверхрешетки представляли собой вложенные друг в друга гексагональные подрешетки, сформированные из монодисперсных частиц с определенным соотношением размеров. Такая геометрия кристаллической упаковки не может быть объяснена проявлением лишь ван-дер-ваальсова и упругого взаимодействий, однако может реализоваться при избирательном электростатическом притяжении именно частиц разного размера.

Возможность существования сил, порожденных взаимным зарядением, в ансамблях малых частиц и экспериментальное проявление зависимости работы выхода от размеров сферической частицы обсуждается, в частности, в работах [6–8]. Отметим также, что перенос электронов за счет их туннелирования между металлическими частицами, формирующими упорядоченные монослойные пленки, был исследован в большом числе работ (см. обзор [12]).

Целью настоящей работы является исследование методом броуновской динамики влияния ЭТЭ на коагуляцию полидисперсных нанокolloидов металлов с учетом реалистичных моделей межчастичных взаимодействий и диссипативных сил.

2. МОДЕЛЬ

2.1. Электронный туннельный эффект и взаимное разнополярное зарядение разноразмерных частиц

Появление в ансамбле полидисперсных частиц дополнительного к ван-дер-ваальсову электростатического притяжения сопровождается повышением коагуляционной эффективности столкновений частиц разного размера. За счет дополнительного притяжения частиц разного размера глубина дальней потенциальной ямы в потенциальной энергии парного взаимодействия частиц существенно увеличивается по сравнению со случаем частиц одного размера (рис. 1), что сказывается на скорости коагуляции.

Возможность проявления туннельного обмена электронами у частиц, приводящего к их разнополярному зарядению, предопределяется малым расстоянием между поверхностями частиц (порядка 1 нм) в момент их столкновения.

В общем случае коэффициент туннелирования электрона из i -той частицы радиусом R_i с энергией $W(R_i)$ через потенциальный барьер $W_0(x)$ произвольной формы определяется выражением [13]

$$D = C \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m} \int_{\tilde{x}_0}^{\tilde{x}_1} \sqrt{W_0(x) - W(R_i)} dx \right], \quad (1)$$

где $C \approx 1$ – постоянная.

Для простейшего случая прямоугольного барьера шириной L выражения для коэффициентов туннелирования электронов из частицы i в части-

цу j , D_{ij} , и в обратном направлении, D_{ji} , имеем выражения

$$\begin{aligned} D_{ij} &= \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(W_0(x) - W_F(R_i))}L\right], \\ D_{ji} &= \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(W_0(x) - W_F(R_j))}L\right], \end{aligned} \quad (2)$$

где W_0 – высота потенциального барьера, W_F – уровень Ферми в частице i или j (в данном случае L соответствует h , равному сумме толщин деформированных адсорбционных слоев частиц в области контакта).

Изменение работы выхода с размером частицы R_i включает в себя следующие факторы [8]:

$$\begin{aligned} W(R_i) &= |W_0 - W_F(R_i)| = \\ &= W_{\text{bulk}} - \Delta W_{\text{bulk}}(R_i) - \Delta W_F(R_i) - W_{\text{im},e}. \end{aligned} \quad (3)$$

Введенные здесь характеристики имеют следующий физический смысл. W_{bulk} – работа выхода для макрообразца металла. $\Delta W_{\text{bulk}}(R_i) = \frac{5e^2}{32\pi\epsilon\epsilon_0 R_i}$ – раз-

мерная поправка к работе выхода в случае сферической частицы с радиусом R_i [14], где ϵ – диэлектрическая проницаемость окружающей среды, ϵ_0 – электрическая постоянная, e – элементарный заряд. В приближении идеальной сферической формы частиц размерная поправка к энергии Ферми $\Delta W_F(R_i)$ представляется выражением [8, 15]:

$$\Delta W_F(R_i) = W_F(R_i) - W_{\text{bulk}} \cong \frac{\pi W_{\text{bulk}} S_i}{4k_F V_i}, \quad (4)$$

где $W_F = \frac{\hbar^2(3^2 n_e)^{2/3}}{2m}$ – энергия Ферми макрообразца металла; R_i , S_i , V_i – радиус, площадь поверхности и объем частицы; n_e – концентрация электронов в частице, m – их эффективная масса, k_F – волновое число на уровне Ферми.

Четвертое слагаемое – $W_{\text{im},em} = e\phi_i$ – электростатическая добавка, ответственная за снижение электростатического потенциала эмитирующей частицы в поле соседней, имеющей противоположный заряд [16]. Фактически данное слагаемое является потенциальной энергией эмитированного электрона в поле двух частиц. Оно выражается через заряды эмитирующей q_i и соседней частицы q_j

$$\phi_i = \frac{c_{ji}q_i - c_{ij}q_j}{c_{ii}c_{jj} - c_{ij}^2} \quad (5)$$

и емкостные коэффициенты c_{ij} , получаемые методом электрических изображений и имеющие вид [16]:

$$\begin{aligned} c_{ii} &= 4\pi\epsilon\epsilon_0 R_i \gamma \text{sh}\beta \sum_{n=1}^{\infty} \{\gamma \text{sh}(n\beta) + \text{sh}[(n-1)\beta]\}^{-1}, \\ c_{ij} &= 4\pi\epsilon\epsilon_0 R_i \gamma \frac{\text{sh}\beta}{(1+\gamma)x} \sum_{n=1}^{\infty} \{\text{sh}(n\beta)\}^{-1}, \\ c_{ji} &= 4\pi\epsilon\epsilon_0 R_j \gamma \text{sh}\beta \sum_{n=1}^{\infty} \{\text{sh}(n\beta) + \gamma \text{sh}[(n-1)\beta]\}^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

В выражениях (6) $\gamma = R_j/R_i$, $x = R_{ij}/(R_i + R_j)$ и R_{ij} – расстояние между центрами частиц. Параметр β связан с расстоянием между центрами наночастиц следующим соотношением:

$$\text{ch}\beta = \frac{x^2(1+\gamma)^2 - (1+\gamma^2)}{2\gamma}. \quad (7)$$

Рассмотрим, каким образом в модели броуновской динамики размерные и электростатические поправки к работе выхода могут приводить к асимметрии встречных электронных потоков между двумя металлическими наночастицами, что в конечном итоге приводит к взаимному зарядению частиц разных размеров.

Если учесть то, что туннелирование электронов происходит через щель переменной толщины, соответствующей пространству между двумя сферическими поверхностями радиусов R_i и R_j , то выражение для потока электронов из i -той частицы через элементарную кольцевую поверхность радиуса x и площадью $2\pi x dx$ модифицируется в соответствии со следующим соотношением [9] (x – координата вдоль оси, перпендикулярной межцентровому вектору, $0 \leq x \leq R_i$, R_i – радиус меньшей частицы):

$$\begin{aligned} dn_{ij}(x) &= \frac{1}{6} n_e \sqrt{\frac{3}{5}} v_F D_{ij}(x) 2\pi x dx, \\ dn_{ji}(x) &= \frac{1}{6} n_e \sqrt{\frac{3}{5}} v_F D_{ji}(x) 2\pi x dx, \end{aligned} \quad (8)$$

где множитель $\sqrt{3/5}$ определяет среднюю скорость электронов по отношению к скорости электронов на уровне Ферми v_F , множитель $1/6$ соответствует доле электронов, движущихся вдоль направления межцентрового вектора R_{ij} .

Коэффициенты туннелирования D_{ij} , D_{ji} определяются выражениями

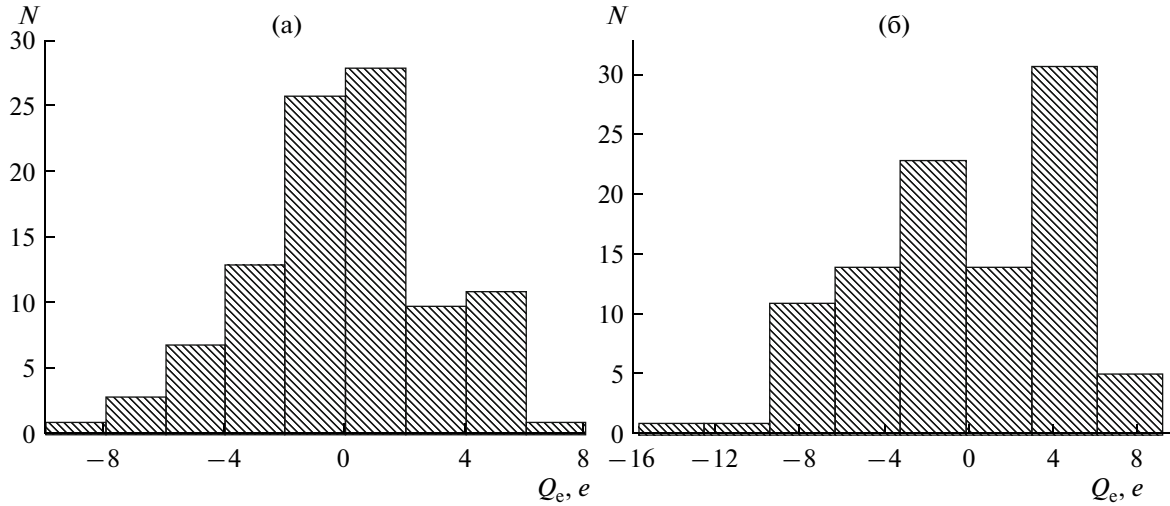


Рис. 2. Гистограммы распределения зарядов по частицам ансамбля $R_i = 2$ нм, $R_j = 4$ нм – (а), $R_i = 1$ нм, $R_j = 5$ нм – (б), $h_i = h_j = 0.5$ нм, N – количество частиц в ансамбле, обладающих зарядом Q_e в единицах элементарного заряда (e).

$$D_{ij}(x) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2mW(R_i)} \times \left[L + \left(R_i - \sqrt{R_i^2 - x^2}\right) + \left(R_j - \sqrt{R_j^2 - x^2}\right)\right]\right],$$

$$D_{ji}(x) = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2mW(R_j)} \times \left[L + \left(R_i - \sqrt{R_i^2 - x^2}\right) + \left(R_j - \sqrt{R_j^2 - x^2}\right)\right]\right],$$
(9)

где L – текущая ширина межчастичного зазора.

Тогда числа электронов, перешедших из частицы i в частицу j за итерационный временной шаг Δt , равны

$$n_{ij}(\Delta t) = \frac{1}{6} n_e \sqrt{\frac{3}{5}} v_F \int_0^{R_i} D_{ij} 2\pi x dx \Delta t,$$

$$n_{ji}(\Delta t) = \frac{1}{6} n_e \sqrt{\frac{3}{5}} v_F \int_0^{R_j} D_{ji} 2\pi x dx \Delta t.$$
(10)

Разность чисел электронов, перенесенных за время Δt :

$$\Delta n(\Delta t) = n_{ij}(\Delta t) - n_{ji}(\Delta t).$$
(11)

Величина заряда на текущем итерационном шаге изменяется в соответствии с рассчитанным количеством перенесенных электронов за этот шаг:

$$Z_{i+1} = Z_i + \Delta Z(\Delta t), \quad Z_{j+1} = Z_j - \Delta Z(\Delta t),$$

$$\Delta Z(\Delta t) = \Delta n(\Delta t)e.$$
(12)

Равновесный заряд на паре частиц устанавливается за время t_{eq} , по истечению которого прекращается обмен электронами:

$$Z_i(t_{\text{eq}}) = \sum_{i=0}^N Z_i, \quad Z_j(t_{\text{eq}}) = \sum_{j=0}^N Z_j, \quad N = \frac{t_{\text{eq}}}{\Delta t}.$$
(13)

Следует отметить, что характерное время установления баланса между зарядами пары частиц превышает время половинной коагуляции и составляет порядка 10^{-7} с, в то время как времена половинной коагуляции на порядок или два порядка меньше в зависимости от вязкости межчастичной среды.

За время половинной коагуляции бимодального ансамбля среднее (по модулю) значение заряда 100 наночастиц серебра с радиусами $R_i = 1$ и $R_j = 5$ нм составляет $4e$, а с радиусами $R_i = 2$ и $R_j = 4$ нм – $1.5e$.

Картина распределения зарядов по частицам бимодальных ансамблей представлена на гистограммах, изображенных на рис. 2, откуда видно, что для ансамбля с большей степенью полидисперсности диапазон зарядов частиц более широкий. Такое заряджение частиц способствует значительному увеличению глубины дальнего потенциального минимума и, следовательно, повышению коагуляционной эффективности столкновений.

2.2. Модель броуновской динамики с учетом динамического электростатического взаимодействия частиц

Дополним модель броуновской динамики, изложенную в [1], учетом взаимного разнополярного заряджения частиц разного размера и их элек-

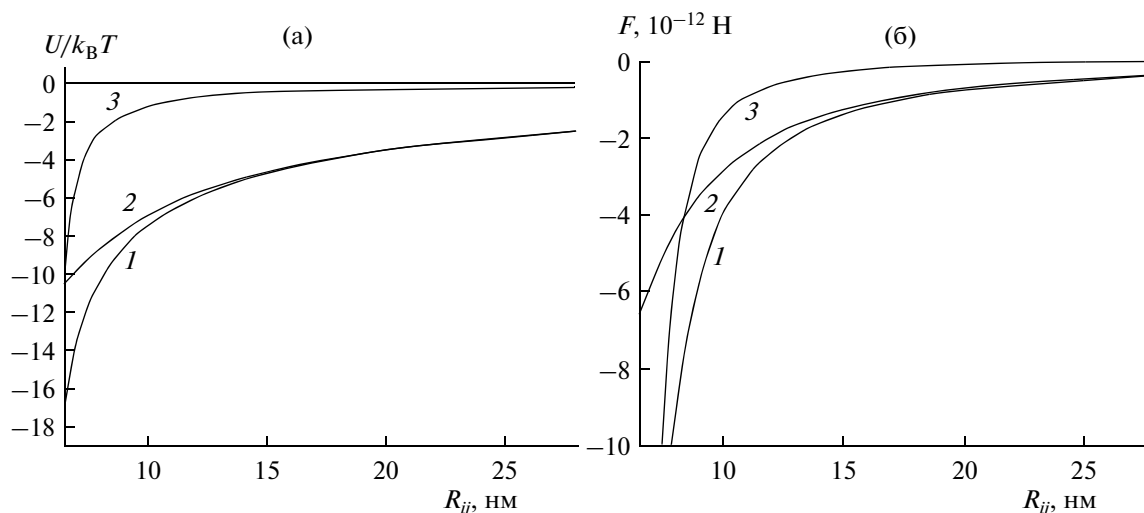


Рис. 3. Зависимость энергии (а) и силы (б) парного межчастичного взаимодействия от межцентрового расстояния R_{ij} частиц с размерами $R_i = 1$ нм, $R_j = 5$ нм и толщиной их адсорбционных слоев $h_i = h_j = 0.5$ нм. (1) – электростатическое взаимодействие с учетом вклада электрических изображений, (2) – кулоновское взаимодействие, (3) – ван-дер-ваальсово взаимодействие ($T = 300$ К).

тростатическим взаимодействием (включая его короткодействующую составляющую).

В работе [9] продемонстрирована принципиальная возможность ЭТЭ в процессе коллоидной кристаллизации бимодальных наночастиц золота. В [9] рассматривались фиксированные заряды частиц, оцененные по коэффициентам туннелирования и времени диффузионного контакта частиц.

Здесь мы учтем динамический туннельный обмен электронами, при котором принимается во внимание изменение заряда сталкивающихся частиц разного размера в течение времени контакта их адсорбционных слоев, на каждом итерационном шаге.

Полная энергия парного взаимодействия [1] включает в себя ван-дер-ваальсовы (U_v), упругие (U_e) и электростатические (U_q) взаимодействия частиц: $U_{tot} = U_v + U_e + U_q(R_{ij}, t)$. При этом в модифицированной модели броуновской динамики учитывается энергия электростатического взаимодействия наночастиц с изменяющимися во времени зарядами частиц $Z_i(x, t)$, $Z_j(x, t)$:

$$U_q(R_{ij}, t) = \frac{Z_i^2 c_{jj} - 2Z_i Z_j c_{ij} + Z_j^2 c_{ii}}{2(c_{ii} c_{jj} - c_{ij}^2)} - \frac{Z_i^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 R_i} - \frac{Z_j^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 R_j}. \quad (14)$$

В выражении (14) первое слагаемое соответствует энергии взаимодействия заряженных частиц с учетом сил электрического изображения (см. [16]), а два последних слагаемых соответствуют собственной энергии частиц.

Важно отметить, что использование в расчетах выражения для полной энергии электростатического (с учетом сил изображения), а не кулоновского взаимодействия, более корректно. Это объясняется тем, что выражение (14) более корректно описывает короткодействующую составляющую взаимодействия проводящих частиц конечных размеров с учетом индуцирования на них зарядов изображений при туннелировании электрона с эмитирующей частицы на соседнюю. Очевидно, что эта дополнительная короткодействующая составляющая взаимодействия способствует повышению коагуляционной эффективности столкновений.

Как видно из рис. 3а, полная энергия электростатического взаимодействия пары частиц с радиусами 1 и 5 нм превышает энергию кулоновского и ван-дер-ваальсова взаимодействий на межчастичных расстояниях, соответствующих области контакта адсорбционных слоев частиц.

В частности, при ширине щели, равной 0.5 нм (двукратная деформация АС), энергия парного электростатического взаимодействия составляет $-17k_B T$ ($T = 300$ К), в то время как энергия кулоновского взаимодействия оказывается порядка $-10k_B T$. В случае контакта адсорбционных слоев частиц (межчастичный зазор составляет 1 нм) энергия электростатического взаимодействия частиц составляет $-14k_B T$, а величина энергии кулоновского взаимодействия равна $-9k_B T$.

Равенство значений электростатической и кулоновской энергий достигается при величине зазора, равной примерно 8 нм. Таким образом, учет более реалистичного электростатического взаи-

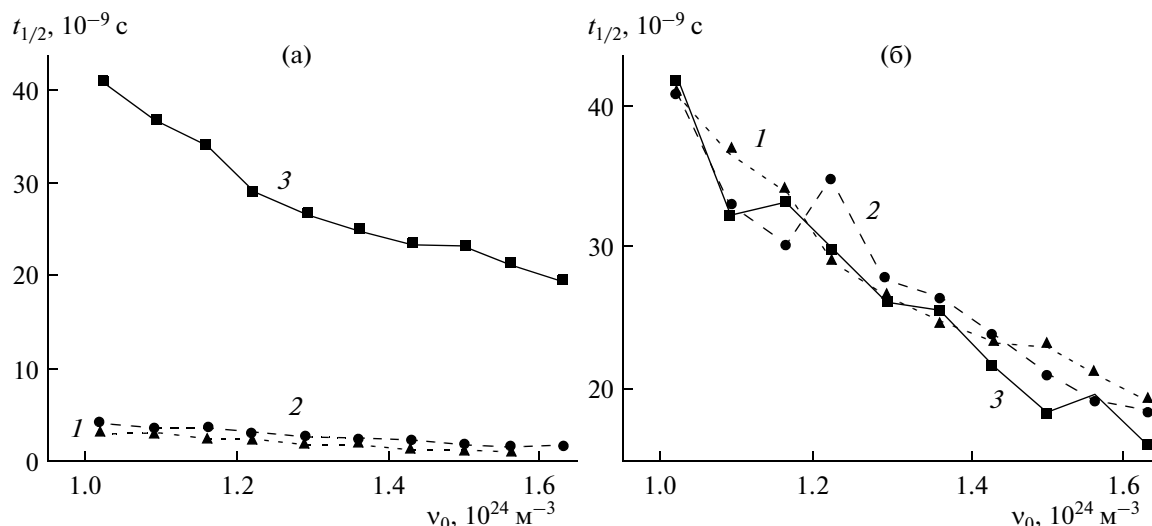


Рис. 4. Кинетические зависимости времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от концентрации частиц для: 1 – бимодального ансамбля с радиусами частиц $R_i = 1$ и $R_j = 5$ нм, 2 – бимодального ансамбля с радиусами $R_i = 2$ и $R_j = 4$ нм, 3 – монодисперсного ансамбля с $R_i = 3$ нм. Расчеты проведены с учетом (а) и без учета взаимного заряжения частиц (б) (см. рис. 6а в работе [1]). Толщина полимерного АС $h_i = h_j = 0.5$ нм. Вязкость межчастичной среды $\eta = 10^{-3}$ Па с. Число частиц $N = 100$.

модействия наночастиц является важным фактором, ускоряющим коагуляцию золя.

Рис. 3б иллюстрирует зависимость сил парного взаимодействия от межчастичного расстояния. Равнодействующая сил рассчитывается на каждом итерационном шаге t с учетом полной энергии парного взаимодействия $U_{\text{tot}}(R_{ij}, t) = U_v(R_{ij}) + U_e(R_{ij}) + U_q(R_{ij}, t)$ частиц друг с другом для всех пар частиц, включающих в себя рассматриваемую i -тую частицу.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В моделировании были использованы бимодальные ансамбли из $N = 100$ наночастиц серебра радиусами 2 и 4 нм, а также 1 и 5 нм. Толщина полимерного адсорбционного слоя для всех частиц принята равной $h_i = h_j = 0.5$ нм, при характерных значениях межчастичного зазора $h = 0.5–0.8$ нм. Расчет времени половинной коагуляции ($t_{1/2}$) в зависимости от исходной концентрации частиц ансамбля (v_0) выполнялся для двух значений вязкости дисперсионной среды – $\eta = 10^{-3}$ и 10^{-4} Па с.

На рис. 4а представлены зависимости времени половинной коагуляции от концентрации частиц, $t_{1/2}(v_0)$, полученные методом броуновской динамики для соответствующей гидрозолью вязкости дисперсионной среды, $\nu = 10^{-3}$ Па с. Из рисунка видно, что учет ЭТЭ и вызываемого им взаимного разнополярного заряжения разноразмерных частиц приводит к ускорению коагуляции бимодальных ансамблей примерно в 20 раз по

сравнению с монодисперсным ансамблем частиц радиусом 3 нм.

На рис. 4б для сравнения представлены аналогичные зависимости, полученные без учета ЭТЭ [1], которые наглядно демонстрируют нарушение “классической” закономерности коагуляции полидисперсных коллоидов.

На рис. 5а и 5б показаны зависимости $t_{1/2}(v_0)$, полученные для дисперсионной среды с вязкостью, характерной для некоторых органозолей, – $\eta = 10^{-4}$ Па с. В этом случае при учете ЭТЭ скорость агрегации бимодального коллоида (рис. 5а) увеличивается почти на порядок по сравнению с монодисперсным ансамблем.

Снижение приблизительно вдвое скорости агрегации в условиях низкой вязкости межчастичной среды по сравнению с большей вязкостью ($\eta = 10^{-3}$ Па с) (см. положение кривых 1 и 2 на рис. 4а и рис. 5а) объясняется частичными распадами формирующихся агрегатов.

Рис. 6 показывает зависимость $t_{1/2}(v_0)$ для ансамблей с более естественным для реальных дисперсных систем гауссовым распределением частиц по размерам (сокращенным до диапазона значений радиусов 1–5 нм) при среднем значении радиусов частиц 3 нм и среднеквадратичном отклонении 2 нм. Обнаружено, что при вязкости межчастичной среды, соответствующей воде (гидрозолью), $\eta = 10^{-3}$ Па с, эффект взаимного заряжения способствует ускорению коагуляции полидисперсного ансамбля почти на порядок по сравнению с монодисперсными системами (см. расположение кривых 1 и 3 на рис. 6а).

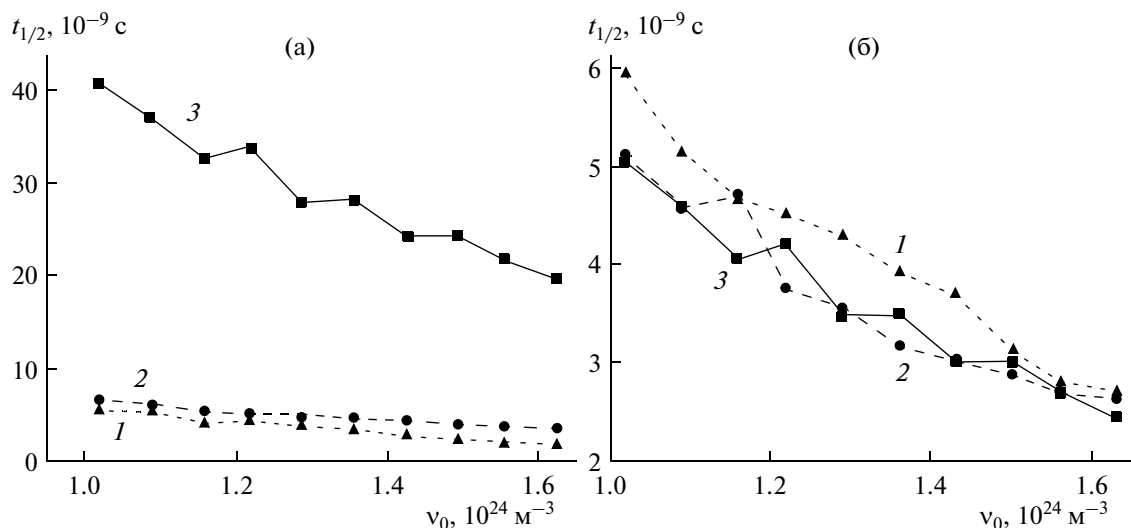


Рис. 5. Кинетические зависимости времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от концентрации частиц для: 1 – бимодального ансамбля с радиусами частиц $R_i = 1$ и $R_j = 5$ нм, 2 – бимодального ансамбля с радиусами $R_i = 2$ и $R_j = 4$ нм, 3 – монодисперсного ансамбля с $R_i = 3$ нм. Расчеты проведены с учетом (а) и без учета эффекта взаимного заряжения частиц (б) (см. рис. 6б в работе [1]). Толщина полимерного АС $h_i = h_j = 0.5$ нм. Вязкость межчастичной среды $\eta = 10^{-4}$ Па с. Число частиц $N = 100$.

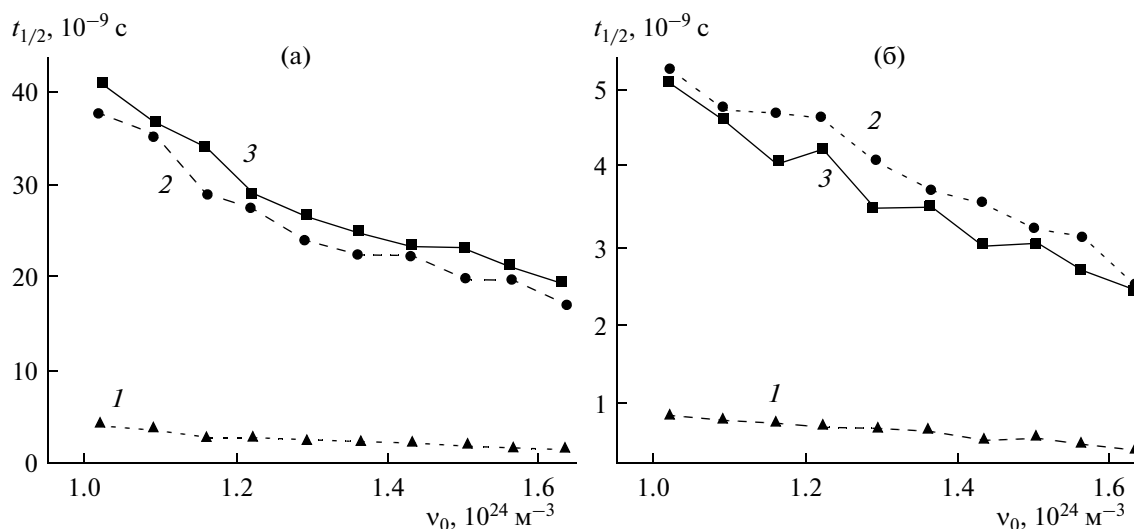


Рис. 6. Кинетические зависимости времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от концентрации частиц (v_0) для полидисперсного ансамбля с гауссовым распределением частиц по размерам (дисперсия $\sigma = 2$ нм) с учетом электронного туннельного эффекта – (1), без учета электронного туннельного эффекта – (2), для монодисперсного золя $R_i = 3$ нм – (3). Вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па с – (а), $\eta = 10^{-4}$ Па с – (б). Толщина полимерного АС $h_i = h_j = 0.5$ нм. Число частиц $N = 100$.

Однако при вязкости $\eta = 10^{-4}$ Па с (рис. 6б) эффект взаимного заряжения оказывает значительно меньшее влияние на ускорение коагуляции ансамбля с той же степенью полидисперсности (см. кривые 1 и 2) из-за значительной доли распадов образующихся агрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлены и проанализированы условия, при которых может наблюдаться ускоре-

ние коагуляции нанокolloидов металлов с увеличением степени их полидисперсности, а также условия, при которых полидисперсность не оказывает никакого влияния на кинетику коагуляции.

Предложена физическая модель, устраняющая противоречия в результатах, полученных с помощью метода броуновской динамики и в рамках классической теории коагуляции полидисперсных коллоидных систем Мюллера–Смолуховского.

Показано, что проявление взаимного разнополярного заряжения разноразмерных частиц за счет межчастичного электронного туннелирования приводит к дополнительному (по сравнению с монодисперсными системами) электростатическому взаимодействию частиц. Это может способствовать значительному ускорению коагуляции полидисперсных нанокolloидов металлов. На примере коллоидов серебра с помощью метода броуновской динамики показано, что эффект взаимного разнополярного заряжения частиц, изменяет межчастичный потенциал и ускоряет коагуляцию полидисперсных ансамблей наночастиц более чем на порядок. Подчеркнем, что предложенная модель применима, прежде всего, к системам, не содержащим свободных электрических зарядов в дисперсионной среде, адсорбция которых может нейтрализовать собственный заряд частиц, приобретаемый ими в процессе взаимного заряжения.

Полученные результаты указывают на необходимость модифицирования моделей коагуляции полидисперсных золей металлов через учет электронного туннельного эффекта и взаимного разнополярного заряжения частиц. Следует обратить внимание на то, что данный эффект может проявлять себя не только в случае зависимости работы выхода от размера частиц, но и в случае гетерокolloидов (гетеролиозолей), в которых работа выхода определяется не только размером, но и материалом частиц.

Авторы выражают благодарность Г.А. Чигановой за обсуждение работы и полезные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: интеграционного проекта СО РАН № 43, Президиума РАН № 24 и ОФН РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов С.В., Семина П.Н. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 319.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
3. Мюллер Г. Теория коагуляции полидисперсных систем. Коагуляция коллоидов. М.: Главная редакция хим. лит-ры, 1936.
4. Хачатурян А.А., Лунина М.А. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 562.
5. Лунина М.А., Ромина Н.Н., Корнев А.Д. // Коллоид. журнал. 1989. Т. 51. С. 774.
6. Борзяк П.Г., Горбань С.А., Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Непийко С.А., Чижик С.П. // Журн. эксперим. теор. физики. 1990. Т. 97. С. 623.
7. Григорьева Л.К., Лидоренко Н.С., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // Письма в журн. эксперим. теор. физики. 1986. Т. 43. С. 290.
8. Нагаев Э.Л. // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49.
9. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Грачев А.С. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 347.
10. Kiely C. J., Fink J., Brust M., Bethell D., Shiffrin D.J. // Nature. 1998. V. 396. P. 444.
11. Kiely C. J., Fink J., Jian Guo Zheng, Brust M., Bethell D., Shiffrin D.J // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 640.
12. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004 Т. 73. С. 123.
13. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
15. Нагаев Э.Л. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. С. 1439.
16. Саранин В.А. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 4. С. 453.