

08

Цепочки наноразмерных диполей в переменных электрических полях

© Е.Г. Фатеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск,
Россия

E-mail: e.g.fateev@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 февраля 2018 г.

Численно исследована возбуждаемость (рост числа зарядов на полюсах неточечных диполей) в цепочках наноразмерных диполей с изменяющимися моментами в слабых внешних переменных электрических полях (на уровне $E = 10^{-13} - 10^{-4}$ V/m) на низких частотах $\Omega < 10^5$ Hz. Обнаружено, что уровень зарядовых возбуждений в таких системах имеет нелинейную зависимость с максимумом от радиуса (в диапазоне $r = 20 - 200$ nm) наноразмерных диполей. Сделан вывод о росте в указанных диапазонах вероятности самосборки одиночных диполей в цепочки.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.15.46434.17261

Ансамбли микро- и наноразмерных частиц (объемные кластеры, кольца, цепочки и др.) в жидком и квазижидком субстрате, находящиеся во внешних электрических полях, широко используются в фотонике [1], биосенсорике [2], электронике [3] и других отраслях науки и техники [4]. Суспензии наноразмерных (с радиусами $r = 20 - 200$ nm) сферических коллоидных частиц (часто имеют другие формы) обладают свойствами быстрой самосборки в ответ на действие внешних переменных электрических полей [2]. Однако до сих пор не вполне ясно, почему самосборка одиночных наноразмерных диполей в цепочки при действии на них полей происходит не на любых частотах [5]. Поэтому в

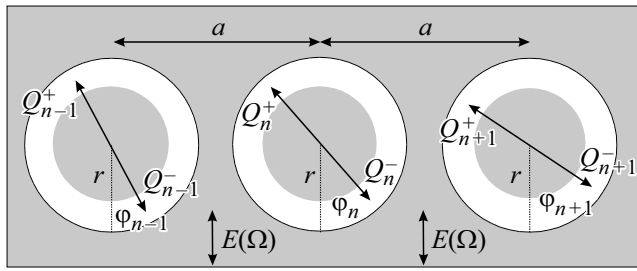


Рис. 1. Схематичное представление модельной системы в виде цепочки неточечных дипольных осцилляторов с диаметрами $2r$, расположенных друг от друга на расстоянии a , изображающих колебания зарядов в оболочках (реальная толщина которых может быть $\sim 30\text{--}300 \text{ \AA}$) вокруг наноразмерных частиц. Направление действия переменного электрического поля $E(\Omega)$ показано стрелками.

настоящей работе продемонстрирован механизм возбуждения цепочек наноразмерных диполей, который будет способствовать росту их длин при самосборках. Цепочки диполей обычно быстро формируются во внешних электрических полях из-за анизотропии их действия на легко мигрирующие, ориентирующиеся и притягивающиеся друг к другу полярные частицы [6,7].

Приемлемый подход для участка системы в виде цепочки круглых зерен, находящихся под действием переменного электрического поля, был предложен в ранних работах [8,9]. Естественно, что при модельном подходе необходимо упрощать реальную ситуацию. Например, мы будем учитывать приближение близкодействия [10] между заряженными наноразмерными частицами. Тем не менее минимум важных деталей, таких как поляризуемость двойного слоя вокруг зерен, диэлектрическая проницаемость субстрата и соответствие закону взаимного влияния зарядов на полюсах диполей, модель должна включать [10]. Такой подход позволяет более или менее легко рассматривать характер откликов наноразмерных дипольных систем с переменными моментами в низкочастотных ($\Omega < 10^5 \text{ Hz}$) электрических полях. Ранее этот подход позволил найти, например, возможность существования сверхчувствительных откликов на сверхслабые периодические электрические сигналы в ансамблях наноразмерных диполей. Были найдены зависимости откликов от длины цепочек и времени действия на них электрических

полей. В настоящей работе впервые показано, что уровни возбуждения диполей в цепочках сильно и нелинейно зависят от радиусов зерен в наноразмерной области при минимальной дистанции между элементами.

При нахождении потенциальной энергии цепочки осцилляторов учтем возможность расположения неточечных диполей в ячейках радиуса r с переменным моментом в цепочке на минимальном расстоянии друг от друга $a \rightarrow 2r$, как показано на рис. 1. Рассмотрим взаимодействия между диполями в кулоновском приближении. Пусть некоторые углы φ_{n-1} , φ_n , φ_{n+1} у соответствующих осцилляторов 1–3 характеризуют отклонения осей диполей от положений неустойчивого равновесия (рис. 1). Тогда общий вид потенциальной энергии системы осцилляторов с диполь-дипольными взаимодействиями запишем в виде

$$\begin{aligned}
 U_{int} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_n \left\{ \left(\frac{Q_{n-1}^+ Q_n^+ \mathbf{R}_{n-1,n}^{++}}{(R_{n-1,n}^{++})^2} + \frac{Q_{n-1}^- Q_n^- \mathbf{R}_{n-1,n}^{--}}{(R_{n-1,n}^{--})^2} \right. \right. \\
 - \frac{Q_{n-1}^- Q_n^+ \mathbf{R}_{n-1,n}^{-+}}{(R_{n-1,n}^{-+})^2} - \frac{Q_{n-1}^+ Q_n^- \mathbf{R}_{n-1,n}^{+-}}{(R_{n-1,n}^{+-})^2} \left. \right) \\
 + \left(\frac{Q_n^+ Q_{n+1}^+ \mathbf{R}_{n,n+1}^{++}}{(R_{n,n+1}^{++})^2} + \frac{Q_n^- Q_{n+1}^- \mathbf{R}_{n,n+1}^{--}}{(R_{n,n+1}^{--})^2} \right. \\
 \left. \left. - \frac{Q_n^- Q_{n+1}^+ \mathbf{R}_{n,n+1}^{-+}}{(R_{n,n+1}^{-+})^2} - \frac{Q_n^+ Q_{n+1}^- \mathbf{R}_{n,n+1}^{+-}}{(R_{n,n+1}^{+-})^2} \right) \right\}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где $\mathbf{R}_{n-1,n}^{++}$, $\mathbf{R}_{n-1,n}^{--}$, $\mathbf{R}_{n-1,n}^{-+}$, $\mathbf{R}_{n-1,n}^{+-}$, $\mathbf{R}_{n,n+1}^{++}$, $\mathbf{R}_{n,n+1}^{--}$, $\mathbf{R}_{n,n+1}^{-+}$, $\mathbf{R}_{n,n+1}^{+-}$ — радиус-векторы между соответствующими зарядами в цепочке диполей. Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость среды между частицами, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

Для построения одномерной модели системы неточечных дипольных осцилляторов с переменными моментами необходимо учесть, что величины зарядов в ячейке n должны зависеть от напряженности внешних и локальных полей, создаваемых движущимися соседними зарядами в ячейках $n-1$ и $n+1$. Предположим, что влияние несоседних диполей друг на друга эффективно экранируется и лишь опосредуется через цепочку. Рассматривая явление поляризации в осцилляторах достаточно формально, игнорируем все остальные возможные (см., например, [8,9]) физико-химические процессы в них и вокруг них. Вклад внешних и всех

локальных полей в поляризацию любого из зарядов Q_n^+ , Q_n^- , Q_{n-1}^+ , Q_{n-1}^- подчиним принципу суперпозиции с учетом их эффективного влияния в зависимости от частоты. При этом зависимость поляризации от частоты локального ω_n или внешнего Ω возбуждения для отдельной частицы достаточно формально подчинить, например, дисперсионному уравнению Дебая [8,9]. Тогда для величины положительных зарядов (учтем, что $|Q_n^+| = |Q_n^-|$) на концах диполей в ячейках n запишем

$$Q_n^+ = \beta \left(\frac{c_0 e (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \mathbf{R}_{n,n-1}^{++}}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 (1 + (\tau \omega_{n-1})^2) (R_{n,n-1}^{++})^3} + \frac{c_0 e (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \mathbf{R}_{n,n+1}^{++}}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 (1 + (\tau \omega_{n+1})^2) (R_{n,n+1}^{++})^3} - \frac{c_0 e (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \mathbf{R}_{n,n-1}^{+-}}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 (1 + (\tau \omega_{n-1})^2) (R_{n,n-1}^{+-})^3} - \frac{c_0 e (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \mathbf{R}_{n,n+1}^{+-}}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 (1 + (\tau \omega_{n+1})^2) (R_{n,n+1}^{+-})^3} + \frac{E_n^{ext}}{1 + (\tau \Omega)^2} \right). \quad (2)$$

Подобные выражения можно записать и для зарядов Q_{n-1}^+ , Q_{n+1}^+ . Здесь τ — время релаксации связанных зарядов в оболочках, ε_s и ε_∞ — максимальное низкочастотное и минимальное высокочастотное значения диэлектрической проницаемости соответственно. Значение c_0 представляет собой такое количество элементарных зарядов e на концах диполей, которое обеспечивает в процессах поляризации частиц изменение диэлектрической проницаемости системы на единицу. Внешнее однородное гармоническое возмущающее поле (для простоты направленное поперек оси цепочки диполей) в окрестности частицы n запишем

$$E_n^{ext} = 2\varepsilon^{-1} E \sin(2\pi \Omega t) \cos \varphi_n. \quad (3)$$

Аналогичные выражения для возмущающего поля можно записать и для окрестностей ячеек $n-1$ и $n+1$. При нахождении полей E_n , E_{n-1} и E_{n+1} предполагалось, что заряды на концах диполей n и $n-1$ могут иметь для $\omega_n \rightarrow \infty$ величину $Q_\infty = c_0 e \varepsilon_\infty$, а при $\omega_n \rightarrow 0$ — значение $Q_0 = c_0 e (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$. Считаем, что у всех частиц в цепочке $c_0 = \text{const}$ коэффициент пропорциональности β соответствует величине заряда на концах диполей, индуцируемого в поле с единичной напряженностью.

Выражение для кинетической энергии цепочки с зарядами массой $M_n = c_n m$, сосредоточенными на концах диполей, имеет вид

$$T_k = \frac{1}{2} \sum_n J_n \dot{\varphi}_n^2. \quad (4)$$

Здесь $J_n = c_n m r^2$ — момент инерции, c_n — количество нескомпенсированных зарядов (например, катионов или анионов) с массой m в оболочке ячейки n .

Допустим, что диссипативные силы находятся в линейной зависимости от угловой скорости движения зарядов. Тогда соответствующая диссипативная функция для цепочки с параметром диссипации ξ_n приобретет форму

$$D = \frac{1}{2} \sum_n c_n \xi_n r^2 \dot{\varphi}_n^2. \quad (5)$$

Силу взаимодействия внешнего поля с цепочкой осцилляторов можно записать в виде

$$F_n = 2\varepsilon^{-1} E \sin(2\pi\Omega t) \sum_n Q_n \cos \varphi_n, \quad (6)$$

где величина зарядов на концах диполей аддитивно зависит от локальных и внешних полей в соответствии с (2).

Используя уравнение Эйлера–Лагранжа [8,9] с учетом диссипации (5) и внешнего возбуждения (6), найдем для лагранжиана

$$L = T_k - U_{int}, \quad (7)$$

полагая, что переменные φ_n в один и тот же момент времени слабо различаются у соседних диполей, т.е. в континуальном приближении $\varphi_n - \varphi_{n-1} \sim \delta$, когда имеет место переход $na \rightarrow x$, $\varphi_n(t) \rightarrow \varphi(x, t)$, следующее нелинейное уравнение, напоминающее уравнение синус-Гордона [8,9]:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} + v_0^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \theta_0^2 \sin \varphi - \eta \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \gamma(x, t). \quad (8)$$

Вид параметров v_0 , η и $\gamma(x, t)$ полностью представлен в [8,9].

В результате найдем количество нескомпенсированных зарядов c_n на конце диполя n

$$c_n = Q_n^+ / e. \quad (9)$$

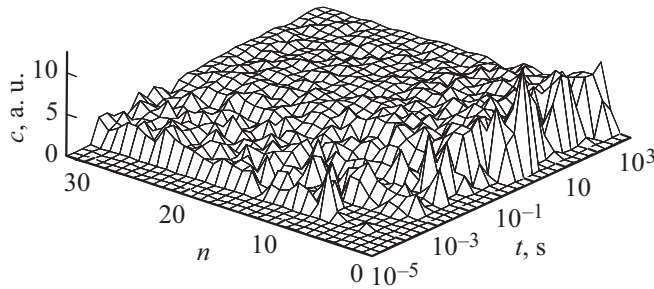


Рис. 2. Зависимости количества зарядов на концах неточечных диполей от длины цепочек и времени внешнего возбуждения на частоте $\Omega = 14$ Hz для радиуса диполей $r = 120$ nm при дистанциях $2a = r$ и напряженности внешних переменных полей $E = 10^{-4}$ V/m.

Будем варьировать размер диполей и дистанций между ними в цепочке для нахождения изменения количества нескомпенсированных зарядов (катионов или анионов) c_n массой m в оболочке на концах диполей. На рис. 1 $n = 3$ диполей с радиусами r в цепочке расположены на расстоянии a друг от друга. В данном исследовании количество n варьируется от 1 до 40. Граничные условия для цепочки осцилляторов длиной $l = 2na$ будут стандартными, как и для нашего предыдущего исследования [8]. Зададим основные параметры для модельных уравнений: напряженность внешнего поля $E = 10^{-4} - 10^{-5}$ V/m, радиусы диполей $r = 2 - 200$ nm, время релаксации связанных зарядов в оболочках $\tau = 1.6 \cdot 10^{-5}$ s, максимальное низкочастотное $\epsilon_s = 650$ и минимальное высокочастотное значение $\epsilon_\infty = 8$ диэлектрической проницаемости, количество зарядов на концах диполей, индуцируемых в поле с единичной напряженностью, $\beta = 1$, параметр диссипации $\xi = 10^{-10}$ и $m = 1.6 \cdot 10^{-27}$ kg.

Характер откликов для гетерогенных систем в наноразмерной области наиболее интересен на частотах $\Omega_1 = 8$ Hz, $\Omega_2 = 14$ Hz и $\Omega_3 = 20$ Hz. Непертурбативное поведение модельной системы достигается при количестве диполей в цепочке порядка $n > 10$ (рис. 2) и на временах $t > 10^{-1}$ s.

Максимальное возбуждение в цепочках диполей в принципе достигается при наименьшей дистанции $2a = r$ между ними при любой интенсивности воздействия на них внешних электрических полей.

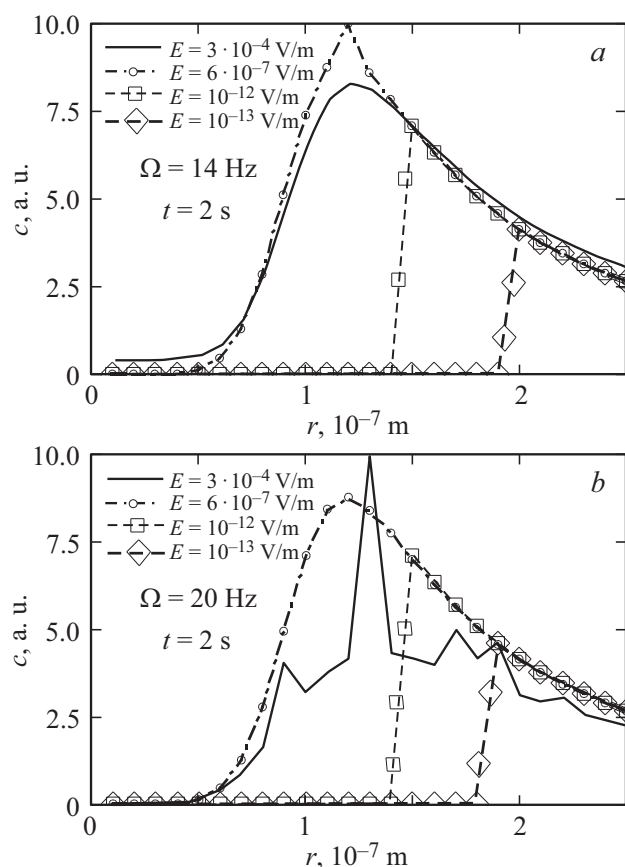


Рис. 3. Зависимости количества зарядов на концах неточечных диполей в цепочке длиной $n = 10$ для внешнего возбуждения на частоте $\Omega = 14$ (a,c) и 20 Hz (b) от радиусов диполей в диапазоне $r = 20\text{--}200$ nm при дистанциях $2a = r$ для четырех напряженностей внешних переменных полей (a,b) и различных времен действия полей (c).

Увеличение дистанции $2a > r$ приводит к сильному падению уровня возбуждения диполей в цепочках. Это представляется естественным из-за обратно пропорциональной дистанции силы связи между зарядами.

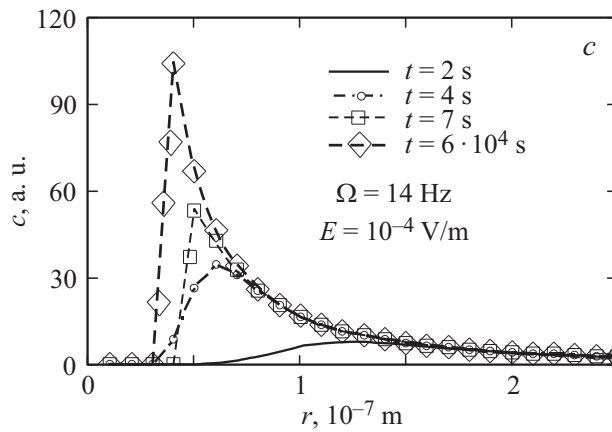


Рис. 3 (продолжение).

Численные расчеты возбуждений представленных систем в зависимости от радиуса диполей и дистанции между ними позволили обнаружить существенные различия и в том, и в другом случае. На рис. 3, *a* показаны зависимости числа зарядов на концах диполей при длине цепочки $n = 10$ от времени внешнего возбуждения на частоте $\Omega = 14$ Hz в зависимости от радиусов диполей в диапазоне $r = 20\text{--}200$ nm при дистанциях $2a = r$ для четырех напряженностей внешних переменных полей. Видно, что при уменьшении радиусов r вплоть до $r = 120$ nm число зарядов на концах диполей в цепочке для любых напряженностей полей E существенно растет. Однако при достижении максимума возбуждения при $r = 120$ nm пиковое значение экстремума постепенно падает при $E = 3 \cdot 10^{-4}$ V/m, причем при уменьшении напряженности воздействующего поля максимум количества зарядов сдвигается к большим радиусам диполей, а падение левой ветви кривой становится все более резким. При этом все кривые на рис. 3, *a* получены для периода времени действия на цепочку $t = 2$ s. Характер изменения числа зарядов на концах диполей в цепочках при повышении частоты возбуждающего поля до $\Omega = 20$ Hz остается аналогичным (рис. 3, *b*), но с некоторыми вариациями кривой для $E = 3 \cdot 10^{-4}$ V/m.

Существенное изменение зависимости числа зарядов на концах диполей при изменении их радиусов в цепочках происходит при

росте времени внешнего возбуждения на частоте $\Omega = 14$ Hz (рис. 3, с). Видно, что даже при незначительном увеличении времени возбуждения наблюдается рост максимума числа зарядов на концах диполей, при $t = 6 \cdot 10^4$ s он достигает уровня, более чем на порядок превосходящего уровень для $t = 2$ s. Кроме того, имеет место сдвиг максимума возбуждения к меньшим радиусам диполей вплоть до $r = 20$ nm при $t = 6 \cdot 10^4$ s. Разумеется, при росте частоты внешнего возбуждения происходят некоторые изменения в характере откликов дипольных цепочек.

Таким образом, в работе показано, что зарядовые отклики неточечных диполей в цепочках (в наноразмерной области $r = 20\text{--}200$ nm) на гармоническое действие электрических полей (на уровне $E = 10^{-13}\text{--}10^{-4}$ V/m) в сверхнизком диапазоне частот $\Omega < 100$ Hz имеют сильную зависимость от размера диполей на минимальных дистанциях между ними. Очевидно, что такие зарядовые возбуждения в диполях смогут ускорять их самосборки в цепочки и укреплять их связность.

Список литературы

- [1] *Urbas A.M., Jacob Z., Dal Negro L., Engheta N., Boardman A.D., Egan P., Khanikaev A.B., Menon V., Ferrera M., Kinsey N., DeVault C., Kim J., Shalaev V., Boltasseva A., Valentine J., Pfeiffer C., Grbic A., Narimanov E., Zhu L.X., Fan S.H., Alu A., Poutrina E., Litchinitser N.M., Noginov M.A., MacDonald K.F., Plum E., Liu X.Y., Nealey P.F., Kagan C.R., Murray C.B., Pawlak D.A., Smolyaninov I.I., Smolyaninova V.N., Chanda D.* // J. Opt. 2016. V. 18. N 9. P. 093005(1–53).
- [2] *Shah A.A., Schultz B., Zhang W., Glotzer S.C., Solomon M.J.* // Nature Mater. 2015. V. 14. P. 117–124.
- [3] *Wells G.G., Matranga M.A., Newton C.J.P., Taphouse T.S., Baig S.A., Kitson S.C.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. N 3. P. 031107(1–5).
- [4] *Gröschel A.H., Müller A.H.E.* // Nanoscale. 2015. V. 7. N 6. P. 11841–11876.
- [5] *Blaaderen A., Dijkstra M., Roij R., Imhof A., Kamp M., Kwaadgras B.W., Vissers T., Liu B.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2013. V. 222. P. 2895–2909.
- [6] *Finlayson S.D., Bartlett P.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. N 3. P. 034905.
- [7] *Gartner T.E., Jayaraman A.* // Soft Matter. 2018. V. 14. N 3. P. 411–423.
- [8] *Fateev E.G.* // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. N 2. P. 021403 (1–10).
- [9] *Фатеев Е.Г.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 1. С. 92–105.
- [10] *Walker D.A., Kowalczyk B., de la Cruz M. O., Grzybowski B.A.* // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 1316–1344.