

УДК 539:2

© 1990

## СИЛЫ ВЗАИМНОГО ЗАРЯЖЕНИЯ ПРИ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Э. Л. Наглев

Исследована температурная зависимость сил взаимного заряжения, возникающих в результате перехода электронов с одной малой частицы на другую. Они включают в себя как термодинамически равновесную часть, обусловленную выравниванием электрохимических потенциалов частиц различных размеров при переходе зарядов между ними, так и флуктуационную часть. Силы взаимного заряжения на достаточно больших расстояниях имеют кулоновскую асимптотику и потому могут существенно превосходить силы Ван-дер-Ваальса. Существенной их особенностью является непарный характер: силы взаимодействия между любой парой частиц зависят от размеров и положений всех частиц в ансамбле. При малой разнице размеров частиц флуктуационная часть является доминирующей. При высоких температурах они пропорциональны температуре. С ростом числа частиц в ансамбле флуктуационные силы между ними падают.

Проблема взаимодействия между малыми частицами представляет интерес прежде всего потому, что этим взаимодействием определяются процессы коагуляции малых частиц. Коагуляцией же определяется стабильность самых разнообразных систем малых частиц — их суспензий (например, магнитных жидкостей), островковых пленок (малых частиц, нанесенных на твердые подложки), малых частиц, находящихся в плазме или промышленных дымах. Вопрос о стабильности ансамблей малых частиц представляет интерес для широкого круга технических приложений, начиная от МГД и экологии и кончая микроэлектроникой.

Во многих случаях коагуляция неферромагнитных частиц определяется обычными силами Ван-дер-Ваальса. Однако имеются экспериментальные данные (например, [1]), указывающие на то, что в определенных условиях между металлическими малыми частицами действуют гораздо более мощные силы. Это ставит вопрос об отыскании иных механизмов коагуляции.

В настоящей работе обсуждается один из возможных механизмов ускоренной коагуляции малых частиц. Он основан на электростатических силах, которые возникают в результате переходов электронов с частицы на частицу, вызывающих взаимное заряжение частиц («силы взаимного заряжения»). Переходы электронов с частицы на частицу осуществляются туннельным способом или в результате обычного процесса электропроводности через среду, в которой находятся частицы.

При низких температурах причиной взаимного заряжения частиц является исключительно разброс частиц по размерам и формам, неизбежный в любом их ансамбле. Электронные переходы между частицами обусловлены различием фермиевских энергий  $\mu$  у частиц различных размеров, в результате чего возникает тенденция к выравниванию их электрохимических потенциалов путем перехода электронов с одной частицы на другую. При малых числах перешедших электронов строгое равенство друг другу электрохимических потенциалов частиц невозможно, но можно указать его квантовый аналог, определяющий эти числа, при которых свободная энергия системы минимальна. Такие силы на больших расстояниях

имеют кулоновскую асимптотику и потому гораздо более эффективны, чем силы Ван-дер-Ваальса.

В [2] возникновение сил взаимного заряжения связывалось с размерным сдвигом энергий Ферми-частиц из-за их сжатия под действием давления Лапласа, зависящего от радиуса частиц. (Более строго следовало бы говорить о деформации кристаллических частиц под действием поверхностного напряжения [3], а не натяжения, которому пропорционально давление Лапласа). Однако этот эффект очень мал и в реальных системах вряд ли может привести к взаимному заряжению частиц. Например, по формулам [2], где использовано условие равенства электрохимических потенциалов частиц, для частиц серебра в вакууме получилось бы максимальное число перешедших электронов 0.05, а с использованием квантового аналога (см. ниже (9)) этого равенства — точный нуль.

В [4] был предложен иной механизм сил взаимного заряжения. Они могут возникнуть из-за того, что в образцах конечных размеров электронный спектр квантуется и в высокотемпературной области размерное квантование проявляется через размерную зависимость сглаженной плотности уровней, приводящую к размерной зависимости  $\mu$ . Если считать электронный закон дисперсии простым квадратичным, то при произвольных линейных граничных условиях на электронную волновую функцию на поверхности

$$\psi + \lambda (d\psi/dn)|_S = 0,$$

$\mathbf{n}$  — вектор к нормали на поверхности. Для размерно-зависящей поправки  $\mu_S$  к энергии Ферми  $\mu_V$  массивного образца получается [5]

$$\mu_S = -\frac{S}{Vk_F} \left\{ \left[ \left( \mu_V + \frac{1}{2m\lambda^2} \right) \arctg k_F \lambda - \frac{\mu_V}{k_F \lambda} \right] - \frac{\pi \mu_V}{4} + \frac{\theta(-\lambda)}{2m\lambda^2} \right\} \equiv \gamma/R,$$

$$\mu_V = k_F^2/2m, \quad (1)$$

$S$ ,  $V$  — площадь поверхности и объем частицы;  $R$  — радиус в случае сферической формы;  $\theta(x) = 1$  при  $x \geq 0$  и нулю при  $x < 0$ . В (1) по сравнению с соответствующим выражением из [5] произведены некоторые упрощения и исправлена описка.

При типичных значениях параметров размерно-зависящая часть  $\mu$ , даваемая (1), в несколько десятков раз превышает ту величину, которая получилась бы при учете только давления Лапласа. Поэтому взаимное заряжение частиц по механизму [4] возможно (см. ниже). Заметим, что ранее обсуждалась только возможность взаимного заряжения частиц разных размеров. Как следует из (1), этот эффект возможен и в случае частиц одинакового объема, но разной формы (и, следовательно, с разными  $S$ ). В [6] было доказано, что силы взаимного заряжения непарные, т. е. в ансамбле частиц взаимодействие между каждой парой частиц зависит не только от их размеров и положения, но и от размеров и положения остальных частиц. Это обусловлено тем, что заряд каждой частицы определяется параметрами всех остальных частиц в ансамбле. Естественно, что силы взаимного заряжения эффективны, если расстояние между частицами  $r$  мало по сравнению с радиусом экранирования  $r_{sc}$  в среде, где находятся частицы. При малых проводимостях среды  $\sigma$ , т. е. малых концентрациях носителей заряда в ней, неравенство  $r < r_{sc}$  выполняется в широком интервале  $r$ . Однако с уменьшением  $\sigma$  растет и время установления термодинамического равновесия между телами, если туннельные переходы между ними невозможны. Оценкой сверху для этого времени может служить максвелловское время релаксации  $\tau_M = \varepsilon/4\pi\sigma$ , где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды. По заданному  $\tau_M$ , т. е.  $\sigma$ , можно установить соответствующий ему радиус экранирования  $r_{sc} \sim (u\tau_M T/e)^{1/2}$ , где  $u$  — подвижность носителей в среде. Для разумных значений  $\tau_M$  необходимы  $\sigma^{-1} \leq 10^{10}$  Ом·см.

Слияние двух частиц, находящихся в жидкости, под действием сил взаимного заряжения без учета экранирования исследовано в [6], а с уче

том его — в [7]. Влиянию сил взаимного заряжения на коагуляцию может служить отношение времени  $t_i(r)$  до столкновения двух частиц, находившихся первоначально на расстоянии  $r$  друг от друга, к времени  $t_c(r)$  коагуляции Смолуховского—Фукса при концентрации частиц  $r^{-3}$  (оно определяется броуновским движением). При  $\lambda \rightarrow \infty$  в (1), радиусах частиц 150 и 100 Å,  $\mu_V=5$  эВ,  $T=300$  К и  $r=1000$  Å в воде  $t_i/t_c=0.01$ , т. е. частицы под действием сил взаимного заряжения сливаются на несколько порядков быстрее, чем при обычном механизме коагуляции.

К сожалению, экспериментальные данные [1] недостаточны, чтобы однозначно связать ускоренную на несколько порядков коагуляцию частиц серебра с силами взаимного заряжения: нужно еще доказать, что эти частицы заряжены. Однако имеются и прямые экспериментальные доказательства взаимного заряжения металлических частиц различных размеров, полученные путем электронно-микроскопических исследований островковых пленок [8]. Там удалось непосредственно построить эквипотенциалы в ансамбле частиц золота с различными размерами. Наличие таких данных делает особо актуальным дальнейшее теоретическое исследование сил взаимного заряжения, чему и посвящена настоящая работа.

В [4-7] считалось, что заряд на частице совпадает с его равновесным значением при  $T=0$ . При низких температурах такое приближение вполне удовлетворительно, но при высоких температурах могут стать существенными термические флуктуации зарядов. Они приводят к качественно новому эффекту: силы взаимного заряжения появляются и между идентичными частицами. При малой разности энергий Ферми частиц флуктуационные вклады в силы взаимного заряжения могут превзойти вклады от термодинамически средних зарядов. В дальнейшем первые будут называться флуктуационными,<sup>1</sup> а вторые — равновесными силами взаимного заряжения. Ниже будет исследована температурная зависимость сил взаимного заряжения.

## 1. Расчет

Проводимый ниже расчет флуктуационных сил взаимного заряжения в ансамбле из  $N$  частиц предполагает, что электроны переходят только с частицы на частицу и потому их полное число на частицах сохраняется

$$\sum_{i=1}^N n_i = 0, \quad (2)$$

где  $n_i=0, \pm 1, \pm 2, \dots$  — число электронов, перешедших на частицу с номером  $i$  с остальных частиц ансамбля.

Однако электроны могут еще переходить с частиц в окружающую их среду. Последняя, вообще говоря, обладает конечной проводимостью, и потому ее собственные носители заряда тоже могут давать вклад в флуктуации заряда на частицах. Чтобы избавиться от связанных с этим осложнений, ниже будет считаться, что электроны в окружающей среде появляются только в результате термической ионизации частиц. Будем также считать работу выхода  $\Phi$  электронов из частиц в окружающую среду достаточно низкой для того, чтобы число этих электронов в среде было достаточным для релаксации заряда на частицах за физически разумное время. Вместе с тем для применимости (2) среднее число  $\mathcal{N}^{\text{ex}}$  термически возбужденных электронов и число электронов  $\mathcal{N}^{\text{ex}}$ , совершающих флуктуацион-

<sup>1</sup> Во избежание недоразумений необходимо подчеркнуть, что рассматриваемые здесь термические флуктуации с переносом заряда одного тела на другое не имеют отношения к флуктуациям, с которыми связаны силы Ван-дер-Ваальса. Последние представляют собой квантовые флуктуации и термические флуктуации без переноса заряда с тела на тело. Отсутствие переноса гарантируется тем, что эти тела считаются отделенными друг от друга вакуумной щелью.

ные переходы из частиц в среду и обратно, должны быть малы по сравнению с  $N$ . Эти числа выражаются следующим образом:

$$\mathcal{N}^{ex} = \sum_k f_k^{ex} = V N_{\text{эф}}^{ex} \exp(-\Phi/T), \quad (3)$$

$$f_k^{ex} = \exp[(\mu - \epsilon_k^{ex})/T], \quad N_{\text{эф}}^{ex} = (2\pi mT)^{3/2}/4\pi^2 h^3,$$

где  $\epsilon_k^{ex}$  — электронные энергии в среде,  $N_{\text{эф}}^{ex}$  — эффективная плотность уровней в ней,  $m$  — масса электрона,  $V$  — объем системы,

$$\mathcal{N}_f^{ex} = \left\{ \left( \sum_k n_k^{ex} \right)^2 - \left( \sum_k f_k^{ex} \right)^2 \right\}^{1/2} \simeq (\mathcal{N}^{ex})^{1/2}, \quad (3a)$$

где  $n_k^{ex}$  — число электронов в состоянии  $k$  внешней среды; черта сверху — символ термодинамического усреднения. При написании (3a) учтено соотношение  $\overline{(n_k^{ex})^2} \simeq f_k^{ex}$ . При  $\Phi = 4.3$  эВ и  $T = 300$  К  $\mathcal{N}^{ex}/V$  действительно ничтожно мало ( $\sim 10^{-50}$  см $^{-3}$ ).

Для решения поставленной в работе задачи следует найти вероятности  $W_N \{n_i\}$  чисел  $n_i$  лишних электронов на частицах. В соответствии с теорией флуктуаций они выражаются через свободные энергии  $F_N \{n_i\}$  ансамбля из  $N$  частиц соотношением

$$W_N \{n_i\} = Z_N^{-1} \exp(-F_N \{n_i\}/T), \quad Z_N = \sum_{\{n_i\}} W_N \{n_i\}. \quad (4)$$

Будем считать, что расстояния  $r_{ij}$  между частицами велики по сравнению с их радиусами  $R_i$ . При  $N > 2$  учет членов  $\sim r_{ij}/R_i$  и выше приводит к трудно обозримым выражениям, и потому ограничимся нулевым порядком по этим параметрам. Тогда для металлических частиц разложением  $F_N \{n_i\}$  по  $n_i$  получается

$$F_N = F_N^0 + \sum_{i=1}^N \left[ \mu_i n_i + \frac{e^2 n_i^2}{2\epsilon R_i} + \frac{1}{2} \left( \frac{d\mu_i}{d\mathcal{N}_i} \right) n_i^2 \right], \quad (5)$$

где  $\mathcal{N}_i$  — число электронов в частице  $i$ ;  $\mu_i$  — энергия Ферми этой частицы в электронейтральном состоянии.

Для ансамбля из двух металлических частиц ниже будет использовано выражение, справедливое с точностью до членов второго порядка по  $R/r$  включительно. Для этого достаточно выразить электростатическую энергию этих частиц через их взаимную емкость  $C(r)$  [9]

$$F_2(n) = F_2^0 - An + Bn^2, \quad (6)$$

$$A = \mu_2 - \mu_1, \quad B = \frac{e^2}{2C} + \frac{1}{2} \frac{d\mu_1}{d\mathcal{N}_1} + \frac{1}{2} \frac{d\mu_2}{d\mathcal{N}_2},$$

$$C = \epsilon (1/R_1 + 1/R_2 - 2/r)^{-1}.$$

Напишем также выражение для свободной энергии двух полупроводниковых частиц в нулевом порядке по  $R/r$ . Нормально в частице с  $R \sim \sim 100$  Å среднее число собственных электронов проводимости мало по сравнению с единицей (1 электрон проводимости соответствует очень высокой их концентрации  $\sim 10^{17} \div 10^{18}$  см $^{-3}$ ). Поэтому инжекция в малую частицу собственного полупроводника даже одного электрона проводимости поднимает уровень Ферми от центра запрещенной зоны до дна зоны проводимости. Соответственно разложение свободной энергии по  $n$  для полупроводника теряет смысл. Зато, используя связь между термодинамическими потенциалами  $F$  и  $\Omega$ , можно написать

$$\begin{aligned} F_2 &= [\mu_1(n) (\mathcal{N}_1 + n) + \Omega_1] + [\mu_2(-n) (\mathcal{N}_2 - n) + \Omega_2] + E_0 \approx \\ &\approx n [\mu_1(n) - \mu_2(n)] + (E_1^0 + E_2^0) + E_0, \\ E_0 &= (e^2 n^2 / 2) (1/R_1 + 1/R_2) (1/\epsilon + 1/5\epsilon_0), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $\mathcal{N}_i^0$ ,  $E_i^0$  — число электронов в частице и энергия ее основного состояния при  $n_i=0$ .

Для энергии Ферми при малых заполнениях состояний электронов проводимости и дырок получается следующее выражение (отсчет энергии от потолка валентной зоны):

$$\mu(n) = E_g + T \ln \{n + [n^2 + p_{in}^2]^{1/2}\} - T \ln(2N_{ct}^0 V), \quad (8)$$

$$p_{in}^2 = V^2 N_{ct}^0 N_{gt}^0 \exp(-E_g/T),$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $N_{ct}^0$ ,  $N_{gt}^0$  — эффективные плотности электронных состояний в зоне проводимости и валентной зоне, определенные подобно (3);  $p_{in}$  — числа носителей тока в нейтральной частице.<sup>2</sup>

Кулоновский член  $E_Q$  в (7) написан в предположении, что радиус экранирования в полупроводнике  $\lambda^{-1}$  велик по сравнению с  $R$ . Впрочем, как это видно из сравнения (6) и (7), если даже это условие и не выполняется, из-за малости  $1/5\epsilon_0$  выражение (7) остается хорошей аппроксимацией для  $E_Q$ .

Из сравнения (1) и (8) сразу видно, почему должно происходить взаимное заряджение металлических частиц различных размеров, но почему оно не может происходить у полупроводниковых или изолирующих частиц. Энергия Ферми металлической частицы практически не изменяется при переходе на ее электрона, так как щель в ее энергетическом спектре отсутствует. Поэтому разность  $\mu_i(n) - \mu_j(-n)$  целиком определяется разностью радиусов этих частиц. У изоляторов же ввиду практического отсутствия собственных электронов  $\mu_i(n) - \mu_j(-n) \approx E_g$ , т. е. независимо от радиусов частиц переход электрона с одной на другую всегда термодинамически невыгоден. Качественно этот вывод подтверждается рассмотрением распределения заряда в двух пластинах разной толщины: для перехода заряда с одной на другую радиус экранирования в них должен быть мал по сравнению с их толщинами, что в изоляторах заведомо не выполняется.

Согласно (4), (5), наиболее вероятны такие числа  $n_i^0$  лишних электронов на частицах, при которых свободная энергия системы минимальна. Эти числа определяются из условий, которые можно трактовать как квантовый аналог равенства электрохимических потенциалов

$$\pm \left[ \mu_i - \mu_j + \frac{e^2}{\epsilon} \left( \frac{n_i^0}{R_i} - \frac{n_j^0}{R_j} \right) \right] \geq \frac{e^2}{2\epsilon} \left( \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) \quad (9)$$

(член  $d\mu/d\mathcal{N}$  из-за малости отброшен; даже при  $R \sim 50 \text{ \AA}$  он  $\sim 10^{-4}$  эВ). При  $n_i^0 \gg 1$  (9) сводится к этому равенству, а при  $n_i^0 \sim 1$  в нем учтено, что числа  $n_i$  дискретны и потому электрохимические потенциалы частиц в условиях равновесия, вообще говоря, отличны друг от друга. При  $T \rightarrow 0$  реализуются только равновесные состояния с оптимальными числами  $n_i^0$  лишних электронов.

<sup>2</sup> Строго говоря, при расчете  $\mu$  полупроводниковой частицы следовало бы учесть пространственное квантование уровней. Но для проводимых ниже оценок в этом нет необходимости. Если произведение импульса Ферми  $k_F R$  на  $R$  велико, то уровень Ферми можно найти при помощи сглаженной плотности уровней, в которой квантование уровней проявляется через поверхностную поправку к неквантованной объемной плотности уровней. Первая из них имеет порядок  $(k_F R)^{-1}$  от второй [10]. При  $R=100 \text{ \AA}$  и  $n=10^{18} \text{ см}^{-3}$  величина  $k_F R \approx 3$ . Поэтому учет пространственного квантования не меняет порядка величины  $\mu$ , отсчитанной от экстремума соответствующей зоны. Но, что еще важнее, ниже нас интересует не сама кинетическая энергия электронов или дырок на уровне Ферми, а разность  $\mu(n) - \mu(-n)$ . Если полупроводник не узкощелевой, то эта кинетическая энергия заведомо мала по сравнению с шириной щели  $E_g$ . Поэтому при оценке  $\mu(n) - \mu(-n)$  можно вообще не учитывать кинетической энергии носителей — даже в нулевом приближении по  $(k_F R)^{-1}$ , игнорирующем пространственное квантование,  $\mu(n) - \mu(-n) \approx E_g$ .

Рассмотрим детальнее выражение (9) в случае системы, состоящей из двух частиц. Тогда с учетом (2) в обозначениях (6) наиболее вероятное число перешедших электронов дается выражением

$$n^0 = \left\{ \frac{A}{2B} \right\} + \frac{1}{2} \operatorname{sign} b, \quad b = \frac{A}{2B} - \left\{ \frac{A}{2B} \right\}, \quad \left\{ \frac{A}{2B} \right\} = \left[ \frac{A}{2B} \right] + \frac{1}{2}, \quad (10)$$

где  $[x]$  — целая часть числа  $x$ . Как следует из (10), с учетом того, что, согласно (1),  $\mu_s \geq \mu_v / K_F R$ , а  $\mu_v \sim 5 \div 10$  эВ, при  $R_1 \gg R_2$ , число  $n^0$  оказывается  $\sim \varepsilon$  и даже при  $\varepsilon = 1$  превышает единицу у Ag, Au и др.

Если считать в выражении (6) для  $C$  расстояние  $r$  между частицами конечным, то, согласно (10), при уменьшении  $r$ , когда величина  $b$ , возрастая, достигнет нуля, оптимальное число перешедших электронов возрастает на единицу. В частности, может оказаться, что при больших расстояниях между частицами их взаимное заряжение при  $T \rightarrow 0$  отсутствует, но оно появляется при их сближении.

Перейдем теперь к взаимному заряжению частиц и вызванным им силам при конечных температурах. Если экранирование отсутствует, то среднетермодинамическая сила взаимодействия между частицами

$$F_{ij} = \frac{e^2}{\varepsilon r_{ij}^2} \overline{n_i n_j}, \quad \overline{n_i n_j} = \bar{n}_i \bar{n}_j + \langle n_i n_j \rangle_f \quad (11)$$

складывается из равновесной силы  $F_{eq}$ , пропорциональной здесь квадрату среднего заряда  $n = \bar{n}_i = -\bar{n}_j$ , и флуктуационной силы  $F_f$ , пропорциональной среднеквадратичной флуктуации  $n_f^2$ . В случае двух частиц и равновесная, и флуктуационная сила притягивающие. Действительно, какого знака не появился бы равновесный или флуктуационный заряд у частицы, у другой частицы он всегда противоположного знака.

Рассмотрим сначала низкотемпературный случай и допустим, что заметную величину наряду с  $W(n^0)$  могут еще иметь лишь  $W(n^0 + 1)$  или  $W(n^0 - 1)$ ; остальные же вероятности  $W(n)$  малы (так обстоит дело при малых  $b$ ). Тогда из (4)–(6) получается ( $\tau = T/2B \ll 1$ )

$$\bar{n} = n^0 + 2 \exp(-1/2\tau) \operatorname{sh} \left[ \left( \frac{1}{2} - |b| \right) / \tau \right] \left\{ 1 + 2 \exp(-1/2\tau) \times \right. \\ \left. \times \operatorname{ch} \left[ \left( \frac{1}{2} - |b| \right) / \tau \right] \right\}^{-1} \operatorname{sign} b, \quad (12)$$

$$n_f^2 = 2 \exp(-1/2\tau) \operatorname{ch} \left[ \left( \frac{1}{2} - |b| \right) / \tau \right] \left\{ 1 + 2 \exp(-1/2\tau) \operatorname{ch} \left[ \left( \frac{1}{2} - |b| \right) / \tau \right] \right\}^{-2}. \quad (13)$$

В противоположном пределе  $\tau \gg 1$ , который может реализоваться при высоких  $\varepsilon$ , замена суммирования интегрированием в (4), (6) приводит к результатам

$$\bar{n} = A/2B = |\mu_2 - \mu_1| (1/R_1 + 1/R_2 - 2/r)^{-1} e^{-2}, \quad (14)$$

$$n_f^2 = \varepsilon T (1/R_1 + 1/R_2 - 2/r)^{-1} e^{-2}. \quad (15)$$

Прежде всего из (12)–(15) видно, что равновесные силы взаимного заряжения отличны от нуля лишь при  $\mu_1 \neq \mu_2$ . В отличие от них флуктуационные силы отличны от нуля и при  $\mu_1 = \mu_2$ . При высоких температурах они вообще не зависят от энергий Ферми. При низких температурах такая зависимость существует через параметр  $b$ , зависящий от  $\mu_1 - \mu_2$ . Она носит осциллирующий характер с периодом  $2B$ . Если  $b = 0$ , то при всех низких температурах  $\bar{n} = n^0 + 1/2$ , а  $n_f^2 = 1/4$ . При  $|b| = 1/2$  выполнено точное равенство  $\bar{n} = n^0$  или  $n^0 + 1$ , а  $n_f^2$  экспоненциально мало. Таким образом, при  $\tau \ll 1$  зависимость флуктуационных сил взаимного заряжения от  $\mu_1 - \mu_2$  оказывается чрезвычайно сильной. Пользуясь (1), получаем следующее

выражение для относительной радиусов частиц, при котором термические флуктуации достигают максимума при  $r \rightarrow \infty$ :

$$\rho = \frac{R_1}{R_2} = [1 - l(n^0)] [1 + l(n^0)]^{-1}, \quad l(n^0) = \frac{e^2}{\epsilon |\gamma|} \left( n^0 + \frac{1}{2} \right) < 1. \quad (16)$$

Естественно, температурная зависимость взаимного заряжения наиболее существенна при малых  $n^0$ . Если  $n^0 = 0$ , то вблизи «резонанса»  $b = 0$ , согласно (11)–(13), при подъеме температуры до  $|b| \leq \tau \ll 1$  между частицами возникают силы взаимного притяжения такие, как если бы частицы несли на себе заряд  $\pm e/\sqrt{2}$ . В высокотемпературной области  $\tau \gg 1$  этот заряд, согласно (14), (15), гораздо больше и доминирующий вклад в него вносит флуктуационная часть. При этом в отличие от низких температур при высоких температурах флуктуационные силы взаимного заряжения, хотя они и электростатического происхождения, не зависят ни от заряда электрона, ни от  $\epsilon$ .

Согласно (11)–(15), силы взаимного заряжения в нулевом приближении по  $R/r$  зависят от  $r$  по закону Кулона и потому могут быть гораздо мощнее обычных сил Ван-дер-Ваальса, которые для электронейтральных металлических частиц даются формулой Казимира [11]

$$F_W \approx 10\hbar c R^6 / r^8. \quad (17)$$

При заряде каждой частицы, равном электронному, и  $\epsilon = 1$  сила (17) меньше кулоновской начиная с  $r = 3R$ . С учетом членов высшего порядка по  $R/r$  равновесные силы, как это непосредственно видно из (14), (15), растут быстрее флуктуационных. При  $\tau \ll 1$  первые скачком возрастают, когда при уменьшении  $r$  достигается значение  $b$ , равное нулю. Вторые же при этом значении  $r$  проходят через максимум, обнаруживая тем самым осциллирующую зависимость от  $r$ . При больших  $r$  расстояниях между последовательными максимумами  $F_f$ , согласно (1), (6), (13), даются выражением

$$\Delta r = |e^2 r^2 (1 + \rho)^2 / 2\epsilon \gamma R_1 (1 - \rho)|, \quad \rho = R_1 / R_2.$$

В принципе аналогичные изменения  $F_{e\gamma}$  и  $F_f$  могут происходить и при фиксированных  $r$  и  $\rho$ , если изменяется степень покрытия металлических частиц адсорбированными атомами или молекулами. При этом меняются граничные условия на поверхности, а следовательно, и параметры  $\lambda$  и  $\gamma$  в (1). «Резонансная» величина  $\gamma$  равна

$$\gamma = \frac{e^2 (1 + \rho)}{\epsilon |1 - \rho|} \left( n^0 + \frac{1}{2} \right).$$

Следует заметить, что параметр  $\gamma$ , как и степень покрытия поверхности адатомами, зависит от температуры, что означает дополнительный механизм температурной зависимости сил взаимного заряжения.

### 3. Силы взаимного заряжения в больших системах

В системах, состоящих более чем из двух частиц, проявляется кооперативный характер сил взаимного заряжения: силы взаимодействия между любой парой частиц зависят от параметров и положений всех частиц в ансамбле. Для равновесных сил это было установлено в [6] с использованием условия равенства электрохимических потенциалов всех частиц в ансамбле. При малых зарядах частиц вместо этого условия следует использовать его квантовый аналог (9), что не меняет качественно сделанного выше утверждения. В [6] непарный характер равновесных сил был показан на примере системы с числом частиц  $M$ , равным 3. Ниже такое рассмотрение будет проведено для произвольного числа  $M$  в нулевом порядке по  $R/r$ . Будет также считаться, что можно пользоваться условием равенства электро-

химических потенциалов, соответствующим (9). Тогда из этого условия следует

$$n_j = \varepsilon R_j \sum_{k=1}^M R_k (\mu_k - \mu_j) \left( e^2 \sum_{k=1}^M R_k \right)^{-1}. \quad (18)$$

Будем считать, что размеры частиц  $R_k$  распределены равномерно в интервале  $[R-x, R+x]$ . Тогда из (18) с учетом (2) получается для величин, усредненных по распределению частиц

$$\langle n_i^2 \rangle = -(M-1) \langle n_i n_j \rangle = \gamma^2 x^2 \varepsilon^2 / 3 e^4 R^2. \quad (19)$$

Как следует из (19), при  $M \rightarrow \infty$  средний заряд взаимного заряжения  $\langle n_i^2 \rangle^{1/2}$  на частице остается конечным, а при больших  $\varepsilon$  и достаточно большим. Однако равновесные силы взаимного заряжения, усредненные по размерам частиц, будучи пропорциональны  $\langle n_i n_j \rangle$ , при  $M \rightarrow \infty$  стремятся к нулю. Физический смысл этого результата весьма прост: если при  $M=2$  частицы имеют заряды противоположного знака, то при  $M > 2$ , кроме таких пар частиц, неизбежно имеются и пары частиц с зарядами одинаковых знаков. С ростом  $M$  их относительная доля возрастает, и при  $M \rightarrow \infty$  числа пар отталкивающихся и притягивающихся друг к другу частиц выравниваются. Но это не означает исчезновения сил взаимного заряжения в данной паре частиц при  $M \rightarrow \infty$ . Действительно, средний квадрат силы  $\langle F_{ij}^2 \rangle$  пропорционален  $\langle n_i^2 n_j^2 \rangle$ , а эта величина с учетом того, что, согласно (18), вклад частицы  $i$  в заряд частицы  $j$  имеет порядок  $1/M$ , в главном порядке по  $1/M$  равна  $\langle n_i^2 \rangle^2$ .

Покажем теперь, что и флуктуационные силы непарные. При обсуждении их кооперативного характера ограничимся случаем одинаковых частиц. Тогда для температурных средних с учетом (2), (4), (5) справедливо соотношение

$$\bar{n}^2 = -(M-1) \overline{n_i n_j} = -\frac{T}{M} \frac{d}{dB} \ln Z, \quad B = e^2 / \varepsilon R. \quad (20)$$

Из (20) следует, что при самых низких температурах  $M^2 \exp(-B/T) \ll 1$

$$\overline{n_i n_j} = -2 \exp(-B/T). \quad (21)$$

При более высоких температурах, когда  $M^2 \gg \exp(B/T) \gg 1$ , основной вклад в  $Z$  дает член с  $M/2$  состояниями, заполненными на  $\pm 1$

$$\overline{n_i n_j} \approx -1/2 (M-1). \quad (22)$$

Наконец, при  $T \gg B$  статистическая сумма  $Z \approx (\pi T/B)^{(M-1)/2}$ , так что

$$\overline{n_i n_j} = -T/2MB. \quad (23)$$

Хотя результаты (20)–(23) формально сходны с результатом (19), физический смысл их иной. Исчезновение средней силы при  $M \rightarrow \infty$  в (19) происходит в результате усреднения по всем разбиениям ансамбля частиц на пары. Сила же взаимодействия между частицами из одной и той же пары остается конечной и при  $M \rightarrow \infty$ , причем ее знак при фиксированных положениях частиц не изменяется во времени. Согласно же (20), при  $M \rightarrow \infty$  обращается в нуль сила взаимодействия между любыми двумя частицами, будучи усреднена по температуре, или, что то же самое, по времени. В каждый момент эта сила отлична от нуля, будучи пропорциональна  $\bar{n}^2$ . Однако ее знак флуктуирует, и потому при  $M \rightarrow \infty$  любые две частицы столько же времени притягиваются друг к другу, сколько и отталкиваются (при конечных  $M$  они в основном притягиваются друг к другу).

Если частицы не эквивалентны друг другу, то флуктуационные и равновесные силы сосуществуют друг с другом. Тогда в высокотемпературном пределе

$$(n_1 n_2)_f = -\varepsilon T \{ e^2 (R_1^{-1} R_2^{-1} + R_1^{-1} R_3^{-1} + R_2^{-1} R_3^{-1}) R_3 \}^{-1}. \quad (24)$$



Как видно из (24), флуктуационная сила, действующая между частицами 1 и 2, действительно зависит не только от  $R_1$  и  $R_2$ , но и от  $R_3$ , т. е. она непарная. Это сила, притягивающая независимо от этих радиусов, в то время, как согласно (18), равновесная сила может быть и отталкивающей (например, если частицы 1 и 2 эквивалентны друг другу, но не эквивалентны частице 3). В последнем случае при возрастании температуры суммарная сила взаимного заряжения может менять знак.

#### Список литературы

- [1] Burtscher H., Schmidt-Ott A. // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 48. N 25. P. 1734—1737.
- [2] Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М., 1977. С. 264.
- [3] Herring C. *The physics of powder metallurgy*. N. Y., 1951. 404 p.
- [4] Нагаев Э. Л. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 5. С. 1438—1448.
- [5] Григорьева Л. К., Лидоренко Н. С., Нагаев Э. Л., Чижик С. П. // *ДАН СССР*. 1987. Т. 294. № 6. С. 1398—1403; *Поверхность*. 1987. № 8. С. 131—141.
- [6] Григорьева Л. К., Лидоренко Н. С., Нагаев Э. Л., Чижик С. П. // *ЖЭТФ*. 1986. Т. 91. № 3 (9). С. 1050—1060.
- [7] Крецишина Л. Т., Нагаев Э. Л. // *Коллоид. журн.* 1988. Т. 50. № 6. С. 1105—1110.
- [8] Борзяк П. Г., Горбань С. А., Григорьева Л. К., Нагаев Э. Л., Непийко С. А., Чижик С. П. // *ЖЭТФ*. 1990. Т. 97. № 2. С. 623—633.
- [9] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред*. М., 1982.
- [10] Balian R., Bloch C. // *Ann. Phys.* 1970. V. 60. N 2. P. 401—451.
- [11] Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. *Физическая кинетика*. М., 1979. 527 с.

ВНИИТ НПО «Квант»  
Москва

Поступило в Редакцию  
20 февраля 1989 г.

В окончательной редакции  
11 апреля 1990 г.