

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАНУЛ

Д.А.Закгейм¹⁾, И.В.Рожанский, С.А.Гуревич

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН

194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 июня 1999 г.

Произведен расчет энергий электростатических взаимодействий в неупорядоченной монодисперсной системе металлических гранул. Расчет проводился в дипольном приближении для случая, когда частицы не могут рассматриваться как точечные заряды. Получены зависимости зарядовых энергий частиц от концентрации металлической фазы, а также зависимости энергии взаимодействия заряженных частиц от расстояний между ними.

PACS: 41.20.Cv, 77.84.Lf

В последнее время большое внимание уделяется исследованию композитных материалов (или гранулированных сред), содержащих металлические частицы малых размеров, случайным образом распределенные в диэлектрической матрице. В основе описания электрических свойств таких структур лежит понятие о зарядовой энергии, то есть электростатической энергии, необходимой для зарядки отдельной металлической частицы некоторым зарядом Q , обычно равным заряду одного электрона. Если эта энергия велика по сравнению с тепловой энергией kT , то именно она будет определять температурную и полевую зависимости электрической проводимости гранулированной среды [1–3].

Для количественного описания проводимости необходимо определить основное состояние системы металлических частиц и найти спектр ее возмущений, связанных с переходами электронов между частицами [2]. Для этого, в свою очередь, необходимо знать матрицу емкостных коэффициентов и коэффициентов электростатической индукции C_{ij} [4], связывающую энергию системы с ее зарядовым состоянием:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{ij}^{-1} Q_i Q_j. \quad (1)$$

Для вычисления диагональных элементов этой матрицы (емкостных коэффициентов) достаточно вычислить энергии зарядки E_{ci} каждой частицы в нейтральном окружении, в то время как недиагональные элементы (коэффициенты электростатической индукции) определяются из энергии зарядки V_{ij} пары частиц в нейтральном окружении.

В имеющихся теоретических работах для оценки энергий E_{ci} и V_{ij} обычно используется приближение среднего поля [1] либо кулоновское взаимодействие рассчитывается по формулам для точечных зарядов с использованием эффективной диэлектрической проницаемости [2, 5]. Однако оба эти приближения не являются достаточно обоснованными, в частности, само понятие эффективной диэлектрической

¹⁾ e-mail: mitya@quantum.ioffe.rssi.ru

проницаемости применимо лишь на расстояниях, больших по сравнению с масштабом неоднородности среды. Кроме того, в обоих подходах полностью игнорируется статистический разброс величин E_{ci} и V_{ij} , связанный со случайным характером взаимного расположения металлических частиц в среде.

В настоящей работе делается попытка более строгого вычисления энергий электростатических взаимодействий в системе заряженных металлических частиц в случае, когда размеры частиц сравнимы с расстояниями между ними и, следовательно, частицы не могут рассматриваться как точечные заряды.

В используемой численной модели гранулированная среда представляется набором металлических шаров заданного радиуса r , случайно расставленных в заданном объеме. Параметром такой расстановки является минимально допустимое расстояние между соседними шарами, Δ_{min} . Для численной реализации квазислучайной расстановки нами использовался следующий метод: первоначально шары расставлялись в правильную кубическую решетку, после чего каждому шару по случайному закону приписывалась начальная скорость и рассчитывалось движение всех шаров с учетом их соударений. Эффективный радиус шаров брался равным $r^{eff} = r + \Delta_{min}/2$, это гарантировало, что расстояние между шарами не может оказаться меньше Δ_{min} . Кроме того, все соударения считались полностью неупругими, то есть после каждого соударения скорость шара вновь считалась случайной. Расчет обрывался после того, как каждый шар испытывал большое число (несколько десятков) соударений, и полученная расстановка использовалась в дальнейшем как случайная реализация.

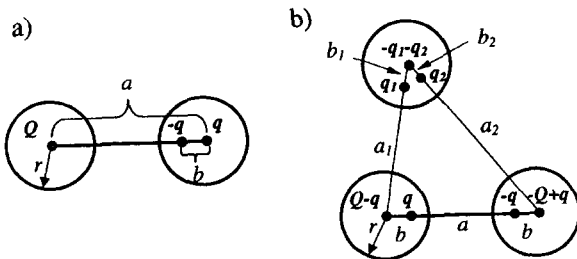


Рис.1. Метод изображений для двух (а) и трех (б) шаров: $b = r^2/a$, $b_1 = r^2/a_1$, $b_2 = r^2/a_2$, $q = Qb/r$, $q_1 = Qb_1/r$, $q_2 = Qb_2/r$

В нулевом приближении зарядовая энергия металлического шара равна $E_{c0} = Q^2/2\epsilon r$, где Q – заряд шара, r – его радиус и ϵ – диэлектрическая проницаемость окружающей среды. Коэффициент $1/\epsilon r$ имеет смысл обратной электрической емкости шара C^{-1} . В первом порядке дипольного разложения следует учесть поляризацию нейтральных шаров, окружающих данный заряженный шар. Для этого рассмотрим сначала имеющую аналитическое решение задачу об энергии взаимодействия двух металлических шаров, из которых один заряжен зарядом Q , а другой нейтрален. В первом приближении будем считать распределение заряда в заряженном шаре равномерным, а поляризацию нейтрального шара построим по методу изображений [4] (рис.1а). Электростатическую энергию такой системы будем вычислять как энергию электрического поля во всем пространстве вне шаров:

$$E = \int \frac{F(\mathbf{R})^2}{8\pi\epsilon} d^3\mathbf{R}, \quad (2)$$

где $F(\mathbf{R})$ – электрическое поле зарядов Q , q и $-q$ в вакууме (см. рис.1а). Интегрирование в (2) проводилось численно по методу Монте-Карло, и результат сравнивался с точным аналитическим решением (см., например, [6]). Результат этого сравнения приведен на рис.2. Из рисунка видно, что при расстоянии между шарами $a > 2r + r/4$ расхождение между первым дипольным приближением и точным решением составляет менее 5%.

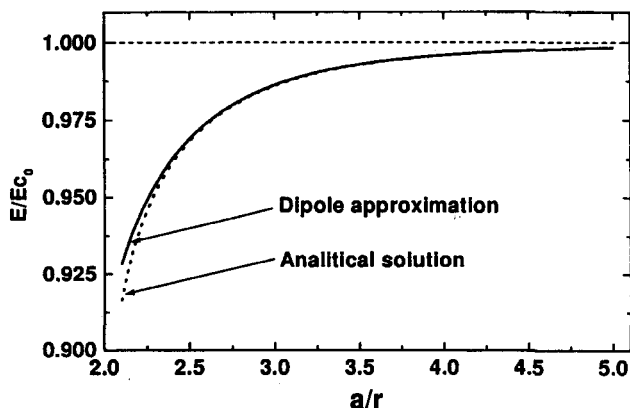


Рис.2. Энергия системы из двух шаров (заряженного и нейтрального), вычисленная в дипольном приближении (сплошная кривая) и по точной аналитической формуле (пунктирная кривая)

Для нахождения полной энергии системы, состоящей из одного заряженного шара i в окружении нейтральных (E_{ci}), вычислялись и суммировались все попарные дипольные поправки к энергии заряженного шара от каждого из нейтральных. При этом не учитывалось диполь-дипольное взаимодействие нейтральных шаров между собой, поскольку оно имеет следующий порядок малости. Вычисления проводились для системы из 1000 шаров, расставленных по методу, описанному выше, и усреднялись по всем шарам, находящимся на расстоянии более $L/4$ от границ системы, где L – размер системы. Кроме того, проводилось усреднение по 100 реализациям случайных расстановок.

На рис.3 приведены зависимости рассчитанной таким образом средней зарядовой энергии \bar{E}_c от объемной концентрации металлических шаров для различных параметров случайной расстановки Δ_{min} . Штриховой кривой показана та же зависимость для случая, когда шары расставлены в простую кубическую решетку. Кроме того, на том же рисунке приведены зависимости среднеквадратичного отклонения E_c от своего среднего значения для тех же параметров. На вставке к рис.3 в качестве примера показано распределение зарядовых энергий шаров для одного конкретного случая. Видно, что при достаточно больших концентрациях металлической фазы разброс значений E_c может составлять значительную часть от самой средней величины \bar{E}_c и, наряду со случайным потенциалом [2], служить источником диагонального беспорядка в гранулированной среде.

Для вычисления в том же приближении энергии системы из двух заряженных шаров в окружении нейтральных, необходимо найти в дипольном приближении энергию системы из трех шаров, один из которых нейтрален, а два других заряжены, например, зарядами Q и $-Q$. Аналогично предыдущему рассмотрению, учтем поляризацию шаров по методу изображений (рис.1b) и будем вычислять энергию такой системы по формуле (2), где интегрирование проводится по всему пространству вне

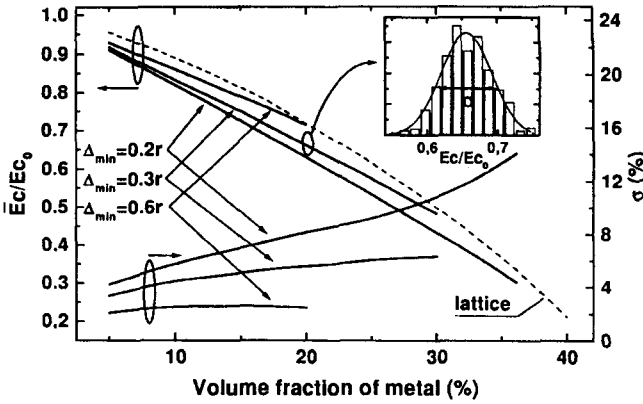


Рис.3. Зависимость среднего значения зарядовой энергии шара и ее среднеквадратичного отклонения σ от концентрации металлической фазы для различных параметров расстановки Δ_{min} и для кубической решетки гранул (штриховая кривая)

всех трех шаров. Вычтя из полученной таким образом энергии энергию системы, состоящей из двух изолированных заряженных шаров (положив $q_1 = 0, q_2 = 0$), получим поправку, связанную с поляризацией нейтрального шара. Для вычисления полной энергии системы, состоящей из двух заряженных шаров в окружении нейтральных, просуммируем поправки от всех нейтральных шаров, пренебрегая, как и ранее, диполь-дипольным взаимодействием нейтральных шаров между собой.

На рис.4 представлена зависимость рассчитанной таким образом энергии взаимодействия заряженных шаров от расстояния между ними как для случая притяжения (знаки зарядов противоположны), так и для случая отталкивания (знаки зарядов совпадают). Усреднение приведенных на рисунке кривых проводилось так же, как и в случае зарядовых энергий.

Из энергий зарядки произвольной пары шаров i и j зарядами одного (E^{++}) или противоположного (E^{+-}) знаков могут быть получены элементы обратной матрицы C_{ij}^{-1} согласно формулам [4]

$$E^{++} = \left(\frac{C_{ii}^{-1}}{2} + \frac{C_{jj}^{-1}}{2} + C_{ij}^{-1} \right) Q^2, \quad E^{+-} = \left(\frac{C_{ii}^{-1}}{2} + \frac{C_{jj}^{-1}}{2} - C_{ij}^{-1} \right) Q^2, \quad (3)$$

а полусумма энергий E^{++} и E^{+-} должна равняться сумме зарядовых энергий шаров i и j . Таким образом, мы имеем возможность двумя независимыми способами вычислить одну и ту же величину – сумму зарядовых энергий (или диагональных элементов обратной матрицы емкостей) для любой пары шаров. Сравнение результатов этих расчетов позволяет оценить точность вычислений. Сплошной жирной линией на рис.4 показана полусумма $(E^{++} + E^{+-})/2$, а тонкой линией – полусумма зарядовых энергий $(E_{ci} + E_{cj})/2$. Как видно из рисунка, расхождение между этими кривыми составляет $\sim 1\%$ для концентрации 10% и $\sim 2\%$ для концентрации 20%. Это расхождение, по порядку величины, представляет собой максимальную точность, которую можно получить в дипольном приближении. При увеличении концентрации шаров эта точность уменьшается, вследствие того, что, в среднем, большее число шаров оказывается на малом расстоянии друг от друга, где велика погрешность дипольного приближения (см. рис.2).

Пунктирные кривые на рис.4 описывают зависимость от расстояния усредненной энергии системы, содержащей два заряженных шара, в случае, когда электростати-

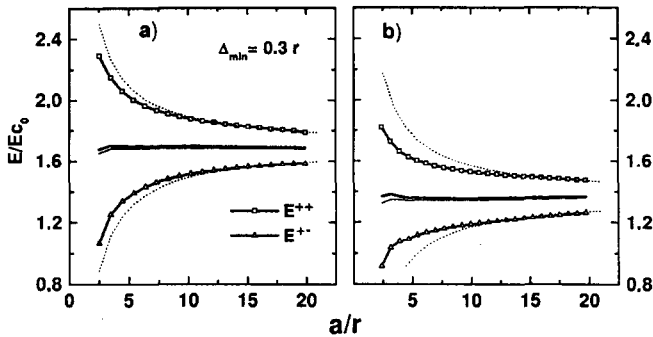


Рис.4. Зависимость электростатической энергии системы из двух одноименно (E^{++}) и разноименно (E^{+-}) заряженных шаров в окружении нейтральных шаров от расстояния между шарами для объемной концентрации металлической фазы 10%(а) и 20%(б)

ческое взаимодействие этих шаров рассматривается как взаимодействие точечных зарядов:

$$V^{point} = 2E_{c0} \left(\frac{\bar{E}_c}{E_{c0}} \pm \frac{1}{a} \right) \quad (4)$$

Видно, что при достаточно больших расстояниях между шарами ($a > 15 \cdot r$) формула (4) хорошо описывает ход расчетных зависимостей. Важной особенностью асимптотической зависимости (4) является то, что ее часть, описывающая взаимодействие между шарами, не содержит зависящей от концентрации эффективной диэлектрической проницаемости, то есть кулоновское взаимодействие на больших расстояниях спадает так же, как и в чистом диэлектрике, не содержащем металлических включений.

Таким образом, в настоящей работе получены зависимости основных электростатических энергетических параметров неупорядоченной гранулированной среды от концентрации металлической фазы. Расчет проводился в дипольном приближении в пренебрежении диполь-дипольным взаимодействием. Полученные энергетические параметры, такие как зарядовая энергия отдельной гранулы и энергия электростатического взаимодействия пары заряженных гранул, позволяют найти матрицу емкостных коэффициентов и коэффициентов электростатической индукции системы, что, в свою очередь, позволяет определить электростатическую энергию произвольного распределения зарядов по металлическим гранулам по формуле (1).

Результаты расчета показали, что средняя зарядовая энергия гранулы при фиксированной концентрации металлической фазы зависит от геометрических параметров распределения гранул в диэлектрической матрице и что, при достаточно больших концентрациях, статистический разброс этой энергии может составлять несколько десятков процентов от ее величины. Показано также, что кулоновское взаимодействие между двумя заряженными гранулами на больших расстояниях малочувствительно к наличию остальных гранул и, тем самым, не зависит от концентрации металлической фазы. Однако на малых расстояниях имеет место экранирование кулоновского взаимодействия, тем более существенное, чем выше концентрация металлической фазы.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку исследований Российскому фонду фундаментальных исследований (грант РФФИ 98-02-18210), Программе "Физика твердотельных наноструктур" МН РФ (гранты 97-2014 и 97-1035), European Research Office of the US Army under Contract 68171-98-M-5654.

-
1. B.Abeles, P.Sheng, M.D.Coutts, and Y.Arie, *Adv. Physics*, **24**, 407 (1975).
 2. E.Cuevas, M.Ortuno, J.Ruiz, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1871 (1993).
 3. P.Sheng, *Philosophical Magazine*, **B65**, 357 (1992).
 4. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, *Теоретическая физика*, т.VIII, М.: Наука, 1982.
 5. L.C.Shen, C.Liu, J.Korringa, and K.J.Dunn *J. of Appl. Phys.*, **67**, 7071 (1990).
 6. В.В.Батыгин, И.Н.Топтыгин, *Сборник задач по электродинамике*, М.: Наука, 1970, с.53.