

分形生长的实验

郁伯铭 姚凯伦

(华中理工大学物理系, 武汉 430074)

介绍了分形生长实验研究工作的两个典型实验装置和实验方法, 还介绍了实验研究的主要内容, 若干结果与分析, 以及对分形生长的机理探讨所获得的一些最新成果.

Abstract

Some experiments on fractal growth, including the experimental device and methods, are reported in this paper. The major experimental procedure, results and some new achievements obtained by exploring the mechanism of fractal growth are also described.

许多独立的小颗粒形成大集团的不可逆凝聚现象是自然界中到处可见的一个普遍现象, 例如胶态形成, 聚合物生长, 云层的形成, 结晶生长等. 如何控制物质的生长, 长期以来吸引了科学家们的极大兴趣. 尤其自从 Mandelbrot^[1] 提出了自然界的分形现象和 Witten 和 Sander^[2,3] 提出了有限扩散凝聚 (diffusion-limited aggregation, DLA) 的模型以来, 有关分形生长过程的实验研究, 数值模拟和理论研究日趋广泛和深入. 本文着重介绍一些分形生长的实验研究方面的工作.

在过去若干年里, 有关分形生长方面的实验研究工作主要集中于电化学金属沉积, 如锌电化学沉积、铜电化学沉积、类脂物结晶、非牛顿流体的实验和二流体实验等. 此外, 还研究了有序的枝状 (dendritic) 生长、无序 (即生长顶端分裂) 的分形生长以及从有序生长到无序生长的过渡 (渡越). 实验研究工作还包括生成二维和三维分形凝聚体. 界面生长速度和形态 (morphology) 也是一个活跃课题. 在拉普拉斯场和扩散场共同作用^[4] 下的分形生长以及生长界面的几何形态的 Hecker^[5,6] 效应研究使分形生长的实验研究进一步深入.

一、实验装置和实验方法

1. 二维分形生长的典型实验装置和实验方法

迄今所报道的各种分形生长的实验装置都比较简单. 图 1 为一种典型的在两维空间里形成分形生长的实验装置. 该圆形有机玻璃容器的直径 d_1 约为 20 cm, 高 h 约为 10 cm. 在容器内注以硫酸锌 ($ZnSO_4$) 或硫酸铜 ($CuSO_4$) 水溶液. 在圆形容器内再同心地放置一个锌环或铜环, 环的直径 d_2 约为 10 cm, 环的宽度约为 2.5 cm, 环的厚度薄到足以浸没在溶液里. 溶液的深度一般为 4 mm 左右. 该锌环或铜环接到电池的正极, 电池的负极接到一根碳棒如铅笔芯上, 铅笔芯的直径尽可能细, 如为 0.5 mm 左右, 芯的端部要削平, 然后把芯的端部放到容器中央并刚好与水溶液接触. 于是, 金属锌或铜的叶状生成物沿着水溶液从铅笔芯顶端朝着外部生长着, 形成复杂分叉的随机的分形结构, 如图 2 所示.

2. 三维分形生长的典型实验装置和实验方法

三维空间里生成分形凝聚体的一种装置如图 3 所示. 溶液被放进在一铜块上钻了一个直径为 7 mm 的洞里. 铜块作为阳极. 阴极为一直径为 12.5 μm 或 25 μm 的漆包线. 漆包线一端

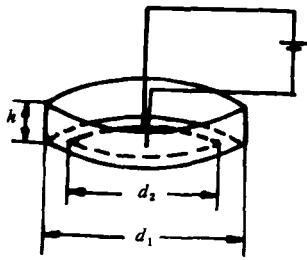


图1 二维分形生长的典型实验装置

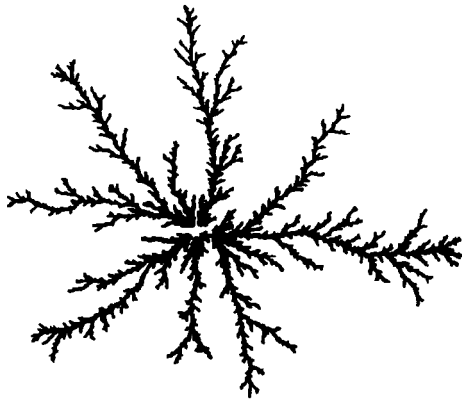


图2 电化学沉积实验获得的锌金属叶子^[7]

刮去漆后插入溶液里,该极接到电池负极.于是铜就沉积在垂直悬挂的阴极铜丝尖端上,形成枝状集团(cluster).

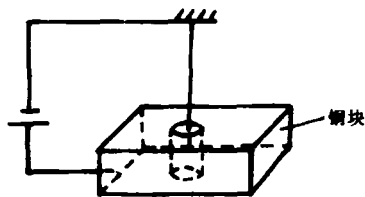


图3 三维分形生长实验装置

二、实验研究内容、结果和机理分析

1. 分形维数 D 的测量

较简单的测定分形生成物的分形维数

(fractal dimension) D 的方法是:把所研究的区域划分为一定尺寸 ϵ 的小格子如正方形小格子,然后计算生成物所占的格子数 $N(\epsilon)$. 改变格子的大小 ϵ ,又得到一个新的 $N(\epsilon)$ 值. 以此类推,最后就可以找到 $N(\epsilon)$ 与 ϵ 之间存在一定的标度关系:

$$N(\epsilon) \sim \epsilon^{-D},$$

式中 D 即为分形维数. 通常采用最小二乘法来求得 D . $N(\epsilon)$ 的数值常采用数字照相方法获得.

较早的电化学沉积(ECD)实验^[7]采用的装置如图1所示,实验中只改变外加电压. 实验发现在小于某个电压 V_c 时,得到的沉积物与典型的 DLA 模型所获得的结果 ($D = 5/3$) 完全一致,如图2所示,其分形维度数 $D = 1.66 \pm 0.03$. 当外加电压 V 增加时, D 线性地增加,如图4所示. Yu 和 Yao^[8]在他们的计算机模拟中亦得到了与图4相吻合的结果.

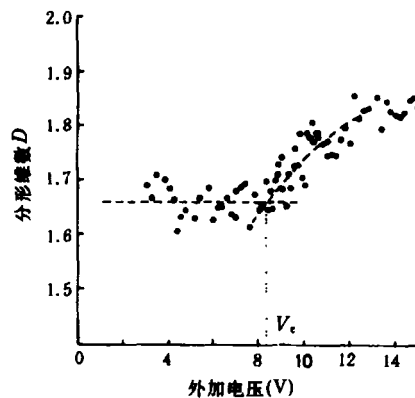


图4 分形维数 D 与外加电压的关系

Brady 和 Ball^[9]的三维铜沉积实验得到 $D = 2.43 \pm 0.03$, 这一结果与 DLA 三维模型所获得的结果也完全一致.

这些实验结果表明,在电化学沉积实验中,只要适当控制参数如外加电压,就可以得到与 DLA 模型类似的分形几何结构.

2. 结构形态(morphology)的研究

从图 4 中我们可以看到,当外加电压大于 V_c 时, D 随外加电压增加而迅速增加. 事实上,在大于 V_c 时,生成物的结构形态已发生了改变,进入了渡越区(crossover)或叫转变区(transition region). 在 Yu 和 Yao^[8]的计算机模拟中也发现了这一现象. Grier^[10]等人进行了更为精细的有关电化学沉积的结构形态的实验研究. 他们的实验结果归纳在图 5^[10]的相图上. 按图 5,生成物的结构形态分为三种,分别对应为 DLA 类、转变区和枝状区. 在低电压和低浓度区生成 DLA 一类的分形结构,如图 6(a)所示. 在高电压和高浓度时,生成物为枝状,如图 6(c)和(d)所示. 在转变区,生成物为致密结构,如图 6(b)所示.

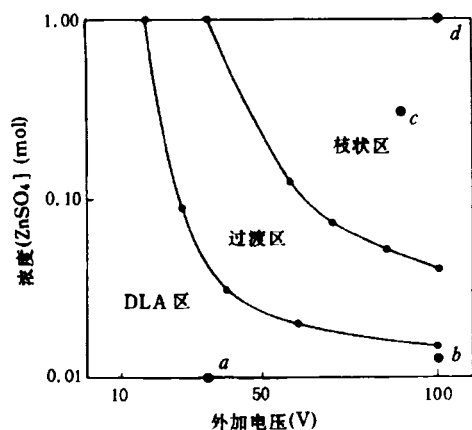


图 5 分形生成物的结构形态与浓度、外加电压的关系

那么为什么会得到各种不同的结构形态,其详细机理目前虽然尚不完全清楚,但还是可以给出某些解释.

Sawada^[11]等人认为沉积物表面薄层边界层厚度在静止状态约为 10 \AA ,在边界层外面,电势由 Laplace 方程确定(某些 DLA 模型也可以被看作是 Laplace 方程解的发生器). 边界层外面外层的质量传输速率简单地正比于电势梯度和被传输物质(如锌)的浓度. 他们还认为在边界层外面扩散输运可以被忽略,这是因为溶液为欧姆性质的. 他们还研究了流体的宏观流动,在中等浓度和电压时,流动仅限于边界层厚物理

度以内. 潜热的释放也是其中引起这种流动的一种机理. 所以在沉积物表面,离子输运可能涉及到扩散、主体对流流动(由电场引起的)和场驱动运动的混合作用. 这种复杂性使得企图寻找各种生长的定量模型成为不可能的事. 但认为在过渡区,当浓度改变时是适合于理论处理的^[11].

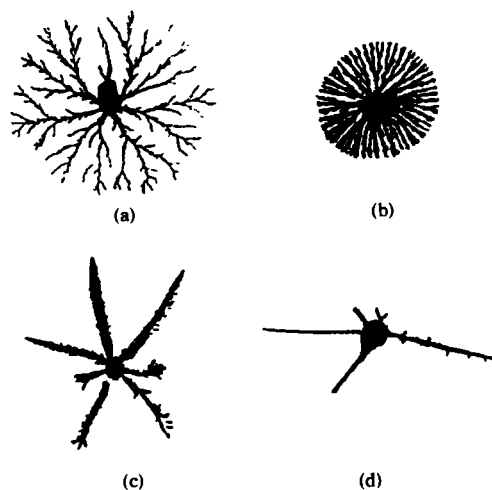


图 6 不同外加电压和浓度下得到的电化学沉积物^[10]

Garir^[4]等人在致密分叉结构生长的电化学沉积实验中区分了 Laplace 场和扩散场的作用. 他们认为生长的外形是受 Laplace 场控制的,而其微观结构形态是扩散控制生长的特征. 他们把这种分叉大小长度尺度假设为这两种场相互作用的结果. 有关其详细的理论处理,请参阅他们的文献^[4].

Grier^[10]用电子显微镜和 X 射线衍射仪考察了渡越区沉积物的微观结构,认为其生长模型的结构差别要延续到最小的长度尺度,对流扰动不大可能影响到微观的尺度. 在这些尺度上,这种结构是受粒子扩散控制的.

我们感兴趣的是物质微观结构的各向异性与宏观形态的关系. 用来表示这种联系的一种方法是用边界条件来表示粒子粘着在各种结晶表面上的不同速率. 由于不同方向上的生长速率之差正比于迎面来的电流. 预料异性依赖于较大的控制参数(例如大电压),这就是说如

大电压会增强生成物的各向异性,如图 6(c)和(d)所示。

图 5 和图 6 总结了微观结构和宏观形态的关系。我们可以得出以下结论:

(a)在低驱动力下为无序分形生长,其生长物顶端常发生分裂;

(b)在高驱动力下,为各向异性的枝状生长;

(c)在中等大小的驱动力下,生长进入渡越区,为致密生长。

3. 生成速度的研究

对各种分形结构形态的生长速度的研究也是实验物理学家们普遍感兴趣的课题之一。速度的测量是当生长物远离中心为 1.5cm 时开始进行。实验结果表明:在低浓度时,生长速度近似与电压无关;在高浓度时,生长速度与电压有强烈的非线性关系,此时当电压较低时生长特别慢,生成物粗略地为分形结构;但是当电压增加时,生长速度特别快;在枝状生长区,生长速度与电压成良好的线性关系。

4. 界面速度和 Hecker 效应研究

最近的实验^[5,6]研究了几乎在每一个实验中都存在的渡越区界面生长速度和 Hecker 效应。这种研究进一步揭示了对生长机理的认识。他们的实验、数值和理论研究结果表明这些渡越区是由于在生长开始时离开溶解中的阳极的带电杂质,而后撞击到沉积体上形成的。在生长中的沉积物的前方,由于杂质的到来,改变了生长条件。

由前面的介绍,在低生长速度时,得到 DLA 一类的结构,但其与 DLA 的严格相似性仍然是有争议的。在高速生长时,得到致密分叉结构。后者或者得到致密径向结构或者得到致密平行结构,取决于所采用的容器是圆形的还是矩形的。此外,观察到了一个令人迷惑的效应,叫做 Hecker 效应,即在致密生长期间,可以观察到令人惊奇的结构变化,这种效应首先由 Hecker 获得证据。这种效应是这样的:为获得致密平行生长,当接通大电压(或大电流)时,可

以首先看到顶端具有光滑包络面的直线型分叉生长。这种包络面平行于矩形几何的电极,在圆形几何中平行于圆形电极。开始时生产沉积物具有不变的形态如颜色、粗糙度以及分叉等。突然地,生长发生了变化,顶端似乎进入了一个不同化学条件的区域即渡越区(或叫做转变区)。在这个转变区之后,生长具有另外的不变状态,不同于转变区前的状态。其差别可以是颜色、粗糙度、分叉数目或形状等。

在这样的实验中,似乎沉积物朝向阳极移动,沉积物如何可能会“感觉”到远方的电极,这是问题的核心。Fleury^[6]等人认为来自阳极的两种扰动,即与阴离子的迁移率相匹配的阳离子杂质流和质子流是存在这种转变的原因。这些扰动携带了阳极形状的信息,该信息就出现在生长中的沉积体上。对于致密生长,他们把沉积看作是一个平面前进的等势区;然后,金属沉积的生长速度必定就是从受阴极丝侵犯的区域撤离下来的阳离子的速度。然而迄今关于阳离子的撤离和分叉形成之间的因果关系的细节还没有被认识。其他的机理,如电子对流或氢气的析出,可能会阻止带电层的形成。更为详细的讨论可参见文献[5]和文献[6]。

- [1] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, San Francisco, Freeman, (1982).
- [2] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47** (1981), 1400.
- [3] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. B*, **27** (1983), 5686.
- [4] P. Garik et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1989), 2703.
- [5] J. R. Melrose et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 3009.
- [6] V. Fleury et al., *Phys. Rev. A*, **43**(1991), 6908.
- [7] M. Matsushita et al., *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 286.
- [8] B. Yu and K. L. Yao, *Phys. Rev. A*, **41**(1990), 5564.
- [9] R. M. Brady and R. C. Ball, *Nature*, **309**(1984), 225.
- [10] D. Grier et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 1264.
- [11] Y. Sawada et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 1260.