

# 超微粒的分形聚集特性

王前 孙强

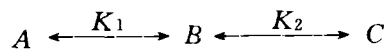
(西南师范大学物理系, 重庆 630715)

超微粒是指线度介于1—100nm之间的微粒子. 它普遍存在于自然界之中, 并和人类的生命活动密切相关, 如构成生命要素之一的核糖核酸蛋白质复合体(线度为15—20nm), 生物体内的各种病毒都是超微粒, 在我们饮用的水源和呼吸的空气中也有着大量的超微粒或超微粒的聚集体. 在基本粒子、原子核、原子、分子、块体物质、行星、恒星和银河系这一体系中, 超微粒处于微观物质和宏观物质的过渡区, 是物质运动和发展过程中的过渡态. 通过对这种物质形态的研究, 人们不仅希望能开发出各种新型的结构材料和功能材料, 而且希望能探索生命的起源和宇宙的演化. 在超微粒的研究中, 人们应用了分形理论这一新的方法论. 所谓分形是指具有标度不变性自相似结构的物质形态, 它介于有序和无序之间, 是物质运动发展过程中普遍存在的组织态. 因此, 把研究这种物质形态的理论(即分形理论)应用于超微粒的研究中, 不仅是自然的, 而且也是必然的. 在应用分形理论研究超微粒时, 人们把注意力主要集中在两个方面: 一是超微粒聚集体的分形特性, 二是用分形理论来研究超微粒的线度效应(size effect). 在本文中, 我们将讨论第一个问题.

超微粒聚集的分形特性研究开始于 Forrest 和 Witten 的工作<sup>[1]</sup>. 他们用惰性气体蒸发法制备超微粒, 通过电镜来观察粒子的聚集, 并摄下电镜照片, 用一张网格来覆盖, 从而把照片分成许多单胞. 每个单胞被占据的程度分成两类: 占有态(记为1)和空位态(记为0), 把这些数据输入计算机中, 由关联函数  $C(r) \propto r^{D-d}$  (表示在离某一占据点  $r$  处发现另一占据点的几率), 或由半径为  $R$  区域内的占据点数  $N \propto R^D$  求出分维  $D$ , 其中  $d$  为欧几里德空间

维度. 他们对 Fe, Zn, SiO<sub>2</sub> 的聚集进行了观察和分析, 结果表明聚集体的分维为  $1.7 \leq D \leq 1.9$ , 这与扩散限制集团聚集(DLCA)模型的结果( $D = 1.77 \pm 0.03$ )相近<sup>[2]</sup>. 从此以后, 人们便进行了大量的实验研究和理论分析, 结果表明超微粒的分形聚集具有以下特点和规律:

1. 聚集过程存在两个极限区域: 扩散限制集团聚集(DLCA, 快聚集,  $D = 1.75 \pm 0.05$ )和反应限制集团聚集(RLCA, 慢聚集,  $D = 2.1 \pm 0.05$ ). 聚集过程可分为两步: 一是碰撞过程, 二是粘聚过程. 全过程可表为



(分离体) (碰撞中的过渡态) (聚集体)  
 $K_1$  为碰撞率常数,  $K_2$  为粘聚率常数. 若  $K_2 \gg K_1$ , 则过程由  $A \rightarrow B$  支配, 它主要由粒子或集团的布朗扩散运动所决定, 故称为扩散限制聚集. 反之, 若  $K_1 \gg K_2$ , 过程由  $B \rightarrow C$  支配, 故称为反应限制聚集. 这两种聚集机制与粒子或集团之间的短程相互作用有关. 若存在排斥势垒, 则粒子或集团之间需经多次碰撞才能聚集即为慢聚集; 若存在吸引势则可产生快聚集, 如图1所示. 表1和表2给出了能用这两种机制描写的实际聚集过程.

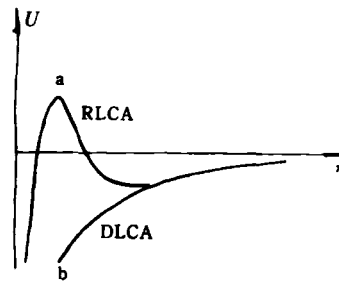


图1 短程相互作用与聚集机制

表1 属于DLCA的实际聚集过程

物质	制备方法	粒径 (nm)	介质	分维	参考文献
Al	真空蒸发法	8.4		1.75—1.85	[3]
Ti	激光蒸发法	20.0	气相	1.80	[4]
Fe	激光蒸发法	20.0	气相	1.80	[4]
Co	惰性气体蒸发法	<8.0	气相	1.75—1.90	[5]
Au	化学还原法	14.5	液相	1.75±0.05	[6]
Au	化学还原法	7.5	液相	1.75±0.05	[7]
Si	化学还原法	11.0	液相	1.75	[8]

表2 属于RLCA的实际聚集过程

物质	制备方法	粒径 (nm)	介质	分维	参考文献
Co	惰性气体蒸发法	>8.0	气相	1.9—2.05	[5]
Au	化学还原法	7.5	液相	2.20	[9]
Au	化学还原法	7.5	液相	2.05±0.05	[7]
Si	化学还原法	2.7	液相	2.12±0.05	[10]
Si	化学还原法	11.0	液相	2.08±0.03	[8]
Si	化学还原法	7.0	液相	2.05±0.06	[11]

2. 聚集的分维随相互作用而变化: 粒子的聚集是粒子间相互作用的结果, 因此改变相互作用将会改变聚集行为. J. Liu 等人<sup>[12]</sup>在液相中将金的氯化物与柠檬酸钠反应, 得到平均粒径为 15nm 的球形金超微粒. 由于对带负电的柠檬酸盐离子的吸附, 金粒子带负电, 加入可溶于水的阳离子型表面活性剂来中和一部分负电荷, 从而改变粒子间的相互作用, 这种相互作用可用修正的 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论来描写. 实验表明, 当相互作用能  $E$  很大时, 聚集的分维  $D$  趋近于 1.74, 随着  $E$  的减小,  $D$  增加.

$D$  随  $E$  变化的这一特点也同样存在于磁性超微粒的聚集行为中. 磁性粒子之间的相互作用通常用磁偶极相互作用来表示. P. M. Mores 等人所作的模拟结果是<sup>[13]</sup>: 无偶极相互作用时, 聚集的分维  $D = 1.75 \pm 0.08$ , 存在偶极相互作用时,  $D = 1.35 \pm 0.08$ ; G. Helgesen 等人的研究表明<sup>[14]</sup>: 在弱耦合下,  $D = 1.52 \pm 0.05$ , 在强耦合下,  $D = 1.16 \pm 0.05$ ; B. X. Liu 等人研究了固体薄膜表面磁性超微粒

粒的分形聚集<sup>[15]</sup>, 通过对 Fe, Co, Ni, Cr 四种粒子聚集行为的比较, 发现聚集的分维  $D$  与粒子的有效磁子数  $m$  成线性关系

$$D = 1.72 - 0.041m,$$

$m$  越大, 磁相互作用就越强, 分维就越小. G. A. Niklasson 等人对用惰性气体蒸发法制备的 Co 超微粒的聚集研究表明<sup>[16]</sup>: 当粒径  $r_0$  小于 8nm 时,  $1.9 \leq D \leq 2.05$ , 当  $r_0 > 8\text{nm}$  时,  $1.75 \leq D \leq 1.9$ .  $r_0 = 8\text{nm}$  是 Co 粒子由铁磁性到超顺磁性转变的临界半径. 粒径小于临界半径时, 粒子呈超顺磁性, 这时的磁相互作用弱; 粒径大于临界半径时, 粒子呈铁磁性, 粒子间的磁相互作用增强. 因此, 磁性超微粒在分形聚集中所表现出来的这种粒径效应, 实际上是粒子间相互作用强弱变化的结果.

聚集的分维  $D$  随相互作用增加而减小这一特点, 可用可逆分形聚集的 SAK (Shin-Ak-say-Kikuchi) 模型<sup>[17]</sup>来说明. 与其他模型相比, 该模型所具有的一个主要特点是考虑到粒子间的相互作用对聚集过程的影响: 设最近邻粒子间的相互作用能为  $-E$ , 则粒子聚集到具有  $n$

个配位粒子位置上的几率为

$$1 - \frac{1}{\tau_R} \exp(-nE/kT),$$

或者说粒子从有  $n$  个配位粒子位置上裂解的几率为  $\frac{1}{\tau_R} \exp(-nE/kT)$ , 其中  $kT$  为热能,  $\tau_R$  为裂解时间常数. 计算机模拟结果表明:  $D$  随  $E$  的增加而减小, 这在定性上与实验观察结果是一致的.

3. 聚集的分维随温度而变化: 温度是影响聚集过程的一个重要参数. 在聚集过程中, 温度越高, 粒子热运动动能就越大, 它就能深入到集团内部聚集, 产生较密集的结构, 使得分维增加. P. Tang 等人对 Si 粒子的聚集研究表明<sup>[18]</sup>:  $t = 50^\circ\text{C}$  时,  $D = 1.79 \pm 0.04$ ;  $t = 80^\circ\text{C}$  时,  $D = 1.82 \pm 0.02$ . 侯建国等人对 a-Ge/Au 双层膜中 Ge 和 Au 粒子的聚集研究表明<sup>[19]</sup>:  $D$  随退火温度  $t$  而变化,  $t = 100^\circ\text{C}$  时,  $D = 1.785 \pm 0.01$ ;  $t = 200^\circ\text{C}$  时,  $D = 1.808 \pm 0.08$ ;  $t = 300^\circ\text{C}$  时,  $D = 1.980 \pm 0.017$ .  $D$  随温度变化的这一特点与 SAK 模型的结论是一致的<sup>[17]</sup>: 对于给定的  $E$ ,  $D$  随温度的增加而增加.

4. 存在重构现象: 聚集的分维随时间而变化. 聚集过程是一个动态过程, 实验表明, 所形成的集团由松散的结构转变为局部密集的结构, 使得分维增加. 随着时间的演化, Si 粒子聚集的分维由 1.75 增加到 2.08 至 2.1<sup>[8]</sup>; Au 粒子聚集的分维由 1.75 增加到 2.4<sup>[9]</sup>. 为了解释重构现象, 人们提出了一些可逆分形聚集模型, 如 Kolb 模型<sup>[20]</sup>及 SAK 模型<sup>[17]</sup>. 研究表明: 后者比前者更普遍. SAK 模型指出, 聚集的分维随时间而增加.

5. 聚集行为要受介质特性的影响: 在气相和液相介质中, 粒子的聚集具有不同的特点: 第一、液相中的聚集体是在流体动力学特性区内形成的, 在此区域中, 集团的摩擦因子正比于集团的半径  $R$ , 故其扩散系数  $D_0 \propto 1/R$ . 但是在气相中, 集团在非流体动力学特性区内形

成, 其摩擦因子正比于集团半径的平方, 故其扩散系数  $D_0 \propto 1/R^2$ , 此时扩散对  $R$  大小的变化更敏感, 因此, 在气相中, 小集团是有效的扩散体. 第二, 在液相介质中, 集团之间通常存在着较大的库仑屏蔽势, 使得聚集几率减小; 而在气相介质中, 粒子的热能将能克服所具有的势垒, 从而具有较大的聚集几率. 这就使得粒子在液相介质中的聚集通常为慢聚集, 而在气相介质中的聚集通常为快聚集. 从表 1 和表 2 中, 我们也可以看出这一特点的存在.

超微粒的聚集是一个复杂的过程, 它要受多种因素的影响, 因此在分形聚集中所表现出来的特点和规律, 还需要人们作进一步的探讨和认识.

- [1] S. R. Forrest and A. H. Witten, *J. Phys. A*, **12** (1979), L109.
- [2] R. Jullien et al., *J. Phys. Lett.*, **45** (1984), L211; P. J. Meakin, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **102** (1984), 491.
- [3] G. A. Niklasson, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987), 258.
- [4] A. A. Lushnikov et al., *Sov. Phys-Dokl.*, **32** (1987), 45.
- [5] G. A. Niklasson, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1735.
- [6] D. A. Weitz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1433.
- [7] D. A. Weitz et al., *Phys. Rev. Lett.*, **54** (1985), 1416.
- [8] C. Aubert et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986), 738.
- [9] P. Dîmon et al., *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986), 596.
- [10] D. W. Schaefer et al., *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 2371.
- [11] J. E. Martin, *Phys. Rev. A*, **36** (1987), 3415.
- [12] J. Liu et al., *Phys. Rev. A*, **41** (1990) 3206.
- [13] P. M. Mores et al., *J. Phys. A*, **20** (1987), L975.
- [14] G. Helgesen, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1735.
- [15] B. X. Liu et al., *Phys. Rev. B*, **40** (1989), 7432.
- [16] G. A. Niklasson, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1735.
- [17] W. Y. Shin et al., *Phys. Rev. A* **36** (1987), 5051.
- [18] P. Tang et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **126** (1988), 304.
- [19] 侯建国、吴自勤, 物理学报, **37** (1988), 1735.
- [20] M. Kolb, *J. Phys. A*, **19** (1986), L263.