

胶体系统中的非线性生长与聚集^{*}

万鹏 雷新亚 韦齐和 闵乃本

(南京大学固体微结构实验室,南京 210008)

周彩华

(南京大学化学系,南京 210008)

摘要 聚苯乙烯胶体可以在实验条件控制下成为不同的准二维分形聚集生长系统. 由于聚集机制的不同,聚集集团的形态和聚集过程的动力学表现出丰富多彩的特性. 这些生长模拟系统可以分别作为自相似分形生长、自仿射分形生长、渗流集团等多种非线性生长的实验体系.

关键词 非线性生长,胶体,聚集

胶体一般指分散粒子尺寸在 $1\mu\text{m}$ — $1\mu\text{m}$ 之间的分散体系. 在最近的 10 多年,胶体在凝聚态物理学的多个前沿领域中受到广泛关注,其中聚苯乙烯胶体作为一个准二维的聚集系统,用于模拟生长现象,是一个重要的研究方向.

在众多胶体中,选择聚苯乙烯首先在于它容易制备. 从化学合成的角度来说,聚苯乙烯胶体中的球形粒子容易长大到粒径 $1\mu\text{m}$ 的尺寸,这样才可以在光学显微镜下实时观察这些粒子的运动过程. 其次,聚苯乙烯胶体粒子的尺寸可以在化学合成的过程中加以控制,从而得到单分散性比较好即粒径比较均匀的系统,较好的单体单分散性是一般生长模拟系统所必需的. 同时,聚苯乙烯胶体粒子表面的电性质也可以在化学合成的过程中通过添加微量其他物质加以调整,这种电性质对聚集的机制会产生较大的影响.

比较典型的聚集实验系统有以下几种:

(1) 使经过离子交换处理的胶体粒子浮在 NaCl 稀溶液的表面上,粒子由于表面电荷的静电相互作用而排斥,处于做布朗运动的单体状态. 然后在 NaCl 的稀溶液中缓慢加入浓度较高的 CaCl_2 溶液,电解质溶液中的离子会中和胶体粒子表面的电荷,粒子间的排斥力消失,就会在溶液的表面张力作用下相互聚集. 显微镜下聚集的集团仿佛草茎漂浮在水面,具有

集团-集团反应限制聚集 (RLCA) 的特征. 对于这种准二维聚集过程的动力学和聚集集团的形态,Robinson 等人在实验方面做了很多的研究工作^[1].

(2) 把用水做分散介质的聚苯乙烯胶体处理成载玻片上很薄的液膜,由于自由表面的水的蒸发,胶体粒子在液膜与载玻片的接触角处迅速沉积,长成二维致密结构,就象吸水纸上的墨渍,迅速向前推进,它的向前推进的一维边界是一个看似平凡实则内涵丰富的研究对象^[2].

(3) 把水分散的聚苯乙烯胶体限制在两片薄玻璃中,玻璃的间距即液体的厚度约 $20\mu\text{m}$,两片玻璃的内表面涂有导电层. 由于与导电层的镜像相互作用,带负电的胶体粒子一般会在下玻璃表面处形成一个准二维体系,单体粒子能在这个平面内运动. 从两个导电层引出电极,加上一定频率的交流电压,胶体粒子会在这样的交流电场中发生二维聚集行为^[3,4]. 这里的聚集集团是形状各异的块状致密结构.

在这些实验系统中,由于引起聚集的作用力不同,聚集集团的形态和聚集的过程存在明显的差异. 但不论在什么样的实验系统中,聚集行为的研究应包括两方面的工作:其一是聚集机制的研究,即原来分散的单体是在什么样的

^{*} 1996 年 2 月 9 日收到初稿,1996 年 6 月 14 日收到修改稿.

吸引力作用下聚集的;其二是聚集集团的形态描述和整个聚集系统的动力学描述.

在交流电场导致的二维聚集系统中,我们根据聚集行为对电场频率的依赖特性,提出了一种新的聚集机制模型^[4],指出由于每个粒子外围双电层结构的差异,它们作为电偶极子的本征频率存在一个分布,当外加交流电场频率处于这个分布的中间时,本征频率高于外场频率的电偶极子与外场同向振荡,本征频率低于外场频率的电偶极子与外场反向振荡.这样,振荡方向相反的电偶极子之间就会产生吸引力.在这一基础上进行的计算机蒙特卡罗模拟,得到了与实验相符的结果,说明这样的实验系统确实可以用这一机制加以描述.正是根据这一新提出的作用机制,我们提出了一个新的聚集模型——成核限制聚集模型(NLA)^[4].

在各个实验系统中,在对粒子间的相互作用即聚集机制描述之后,第二方面的工作即整个系统的聚集形态和聚集动力学是一个更加重要而且丰富多彩的领域.它的重要性在于它的普遍性,这里的研究方法乃至结论可以在许多其他的生长系统中得到应用.研究表明,这些貌似简单的实验系统可以作为非线性生长的许多理论模型的实验体系.

Mandelbrot 把分形的概念引入物理学之后,自相似分形的形态和生长研究在 80 年代形成了蔚为壮观的热潮^[5],集团-集团反应限制聚集(RLCA)是除扩散限制聚集(DLA)外另一个重要的分形生长模型. Robinson 等人的研究表明,液体表面的聚苯乙烯微粒由于液体表面张力而聚集是一个很好的 RLCA 实验系统^[1].这方面相应的解析和计算机模拟工作也已相当深入^[6,7].

如果说自相似分形及生长的研究是分形生长研究大潮中的第一个浪头,自仿射分形及其生长动力学的研究就是随之而来的第二个浪头^[5].这方面的研究与动力学粗糙化问题相联系,涉及到众多的实际生长系统,引起了越来越广泛的关注.所谓自仿射分形集团是指这样的一些集团,它们本身是致密的,不具有自相似分

形的特征,但它们的边界不是平凡的,有所谓的局域分维.例如,自由表面胶体液膜在接触角处的粒子沉积生长集团,其边界不会是一条直线.我们的研究表明,这一生长过程可以用 Edwards-Wilkinson 方程描述^[8,9].理论预言,这样生长的自仿射分形集团边界起伏的幅度 w 与时间 t 以及衬底线度 L 存在标度关系 $w(L, t) = L f(\frac{t}{L^z})$, 并且 $\beta = 0.5$, $\gamma = 0.25$, β 和 γ 是两个标度指数.在这一实验系统中, $\beta = 0.5$, $\gamma = 0.24$, 与理论很好符合.这是当时这方面仅有的几个明确的实验结果之一^[2].

在交流电场导致聚集的体系中,由于单体粒子在集团边界有一调整过程,聚集的集团是致密的.但这种从一个种子生长出的集团与从一条线生长出的集团,其边界是否具有相同的自仿射分形特征,是一个尚无人涉足的领域.我们在这一实验系统中的工作和计算机模拟的研究结果表明,这种集团的边界仍然符合自仿射分形的特征,仍然可以用标度关系 $w(L, t) = L f(\frac{t}{L^z})$ 来描述,不同的是 β 不再是一个常数.这里由于生长几何的不同, β 会随集团的长大而增长,一个可能的关系是 $\beta \sim A \ln R + C$.这一工作从实验、解析、模拟 3 个方面把自仿射分形集团生长的研究从线几何的情形推广到了点几何^[10].

逾渗也是分形生长领域中的一个重要模型^[5].它原来是一个有趣的几何二级相变模型,我们尝试把它应用到交流电场下的二维聚集系统中,结果表明,尽管由于粒子间存在相互作用,渗流阈值有所下降,但二级相变临界指数仍然与逾渗模型一致^[11].这是一个相当有趣的结论,它在不同的二维生长体系中是否有普遍性仍是一个有待深入研究的领域.

总之,在一定实验条件控制下的胶体聚集体系,根据其特定的聚集机制,可以作为分形生长领域中许多理论预言的实验检验系统,可以分别表现出自相似分形生长、自仿射分形生长以及逾渗集团的特征,它说明了在简单的实验

系统中物理思想的重要性,同时也说明了非线性生长理论在不同生长体系中应用的广泛性。

参 考 文 献

- [1] D. J. Robinson and J. C. Earnshaw , *Phys. Rev. A* , **46** (1992) ,2045 ,2055 ,2065 .
- [2] Q. H. Wei , C. H. Zhou and N. B. Ming , *J. Cryst. Growth* ,**130**(1993) ,447 .
- [3] Q. H. Wei ,X. H. Liu ,C. H. Zhou et al . , *Phys. Rev. E* , **48**(1993) ,2786 .
- [4] X. Y. Lei ,Q. H. Wei ,P. Wan et al . , *Phys. Rev. E* ,**52** (1995) ,5161 .
- [5] T. Vicsek ,*Fractal Growth Phenomena* ,Second Edition , World Scientific ,Singapore ,(1992) .
- [6] P. G.J. van Dongen and M. H. Ernst , *Phys. Rev. Lett .* , **54**(1985) ,1369 .
- [7] Mathias Thorn , *Phys. Rev. Lett .* ,**72**(1994) ,3622 .
- [8] S. F. Edwards and D. R. Wilkinson , *Proc. Roy. Soc. Lond. A* ,**381**(1982) ,17 .
- [9] M. Kardar ,G. Parisi and Y. C. Zhang , *Phys. Rev. Lett .* , **56**(1986) ,889 .
- E. Medina ,T. Hwa ,M. Kardar et al . , *Phys. Rev. A* ,**39** (1989) ,3053 .
- [10] P. Wan ,X. Y. Lei ,C. H. Zhou et al . ,(submitted to *Phys. Rev. E*) .
- [11] Q. H. Wei ,M. Han ,C. H. Zhou et al . , *Phys. Rev. E* , **49** (1994) ,4167 .

注入离子漂移管技术测量原子团簇结构 *

赵 利 朱 雷

(复旦大学物理系,上海 200433)

摘 要 团簇结构测量是团簇科学研究中的一个重要课题,文章对近几年发展的注入离子漂移管技术进行了详细介绍与分析,该技术是目前测量团簇结构近似程度最高的技术,已在 C, Si, Ge 及 Al 等原子团簇的结构研究中获得广泛应用,并取得了许多重要结果。

关键词 气相原子团簇,注入离子漂移管,团簇结构,异构体。

Abstract The recent developed injected ion drift tube technique, which can be used to assign particular cluster geometries or isomers, was described and analyzed. This technique has been applied to study the structural properties of carbon, silicon, germanium, and aluminium clusters. Some significant results were observed from these studies.

Key words gas phase atomic cluster, injected ion drift tube, cluster structures, isomers.

团簇科学研究在近十几年受到了广泛重视,通过对团簇的研究,人们可以了解块状物质在接近原子尺度时,其物理和化学性质随尺寸的变化,同时也可探讨团簇的独特性质及其潜在的应用特性。团簇的研究目前主要受如下两个因素的限制:其一,除个别情况(如 C_{60} , C_{70} 等富勒烯分子)外,宏观数量的单一尺寸的团簇无法产生;其二,测量团簇结构的技术很有限。在团簇研究中,获得包含几个原子以上的原子团

簇的结构信息非常困难。对于气相或基质内的原子团簇的特性研究,一种可选择的方法是采用配合体使团簇表面钝化,结合微结构分析技术。其优点是可进行宏观量测量,并可在空气中操作,其缺点是改变了团簇的内禀特性^[1]。

Bower 等人^[2]在几年前首先利用注入离子

* 国家自然科学基金资助项目。

1995年11月22日收到初稿,1996年7月24日收到修改稿。