

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Образование фрактальных структур в газовой фазе

Е.Ф. Михайлов, С.С. Власенко

Обсуждаются закономерности роста фрактальных кластеров в газовой фазе. Рассмотрено влияние температуры и ионизационного состояния среды на структуру образующихся агрегатов. Значительное внимание уделено анализу экспериментальных методов получения фрактальных кластеров. Показана роль заряженных частиц и электрических полей в характере роста фрактальных структур. На основе экспериментального материала проанализировано влияние геометрии фрактальных объектов на их аэродинамические, адсорбционные и конденсационные свойства.

PACS numbers: 36.40. + d, 47.53. + n, 61.43.Nv, 83.30.Nr

Содержание

1. Введение (263).
 2. Образование агрегатов при релаксации аэрозольной плазмы (264).
 - 2.1. Процессы конденсации в слабоионизованной плазме.
 - 2.2. Начальная стадия коагуляции. 2.3. Поздняя стадия коагуляции. Влияние электрического поля.
 3. Экспериментальные исследования динамики роста фрактальных агрегатов (271).
 - 3.1. Техника эксперимента. 3.2. Морфологический анализ аэрозольных кластеров. 3.3. Фрактальная размерность и структура растущих кластеров. 3.4. Скейлинг в процессе роста.
 4. Газодинамические и адсорбционные свойства фрактальных агрегатов. Влияние структуры (276).
 - 4.1. Принципы модификации структуры кластеров электрическим полем. 4.2. Газодинамика фрактальных кластеров и аэрогелей. 4.3. Адсорбция и капиллярная конденсация на фрактальных структурах.
 5. Заключение (282).
- Список литературы (282).

1. Введение

Применение концепции фрактальной геометрии в физике берет свое начало с фундаментальных работ Мандельброта [1], опубликованных в 70-х годах. С тех пор теория фрактальных систем успешно применяется для анализа структуры и свойств объектов, образованных в результате протекания неравновесных процессов. К числу таких объектов относятся фрактальные кластеры — струк-

туры, формирующиеся в результате коагуляции движущихся по определенному закону твердых частиц.

Обычно имеются в виду кластеры, состоящие из частиц нанометрового размера, хотя формально на размеры элементов накладывается единственное ограничение: они должны быть много меньше размеров агломерата. Например, отдельные скопления галактик во Вселенной также представляют собой фрактальные кластеры [2].

Фрактальный кластер является удобным объектом для построения численных моделей, позволяющих исследовать влияние условий роста на структуру образующегося агрегата. Компьютерные модели составили основу представлений об этих объектах. По моделям роста фрактальных кластеров существует обширная литература, в том числе обзорного характера [3, 4]. Вместе с тем в последние годы внимание исследователей в большей степени обращено к изучению свойств фрактальных агрегатов [5].

Интерес к фрактальным кластерам обусловлен по меньшей мере двумя причинами. Во-первых, фрактальный кластер, как оказалось, является весьма распространенным природным объектом. Так, установлено, что некоторые типы атмосферных аэрозолей (таких, как частицы дыма) и некоторые виды стратосферных аэрозолей являются фракталами. В связи с этим резко возрос интерес к изучению их оптических [6–9] и транспортных [10, 11] свойств, определяющих степень участия аэрозолей в атмосферных процессах.

Во-вторых, фрактальный кластер является основным структурообразующим элементом целого ряда макроскопических систем, возникающих в результате протекания физико-химических процессов и явлений, сходных с процессом роста фрактальных кластеров [12]. Среди этого класса объектов особый интерес в последнее время представляют аэрогели — макроскопические структуры, характеризующиеся чрезвычайно низкой плотностью, развитой структурой пор и высокой удельной поверхностью.

По своим свойствам аэрогели занимают промежуточное положение между газом и конденсированным

Е.Ф. Михайлов, С.С. Власенко. Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт физики 198904 С.-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 1
Тел. (812) 428-45-72
Факс (812) 428-72-40
E-mail: mikh@acro.phys.pu.ru

Статья поступила 30 июня 1994 г.,
после доработки 26 октября 1994 г.

телом и по сути представляют собой новое физическое состояние вещества [13]. Такие структуры обладают специфическим набором физико-химических свойств [14], привлекательным с точки зрения прикладного использования в современных технологиях.

К сожалению, сведения о структуре и свойствах фрактальных агрегатов базируются в основном на результатах теоретических моделей и имеют слабую экспериментальную поддержку. Главной причиной подобной ситуации является сложность и трудоемкость эксперимента.

Основные проблемы при разработке методики эксперимента состоят в том, что для получения достоверной структурозависимой информации о физико-химических свойствах необходимо найти способ, позволяющий синтезировать агрегаты с широким диапазоном структурных параметров, и, кроме того, создать надежную систему их диагностики.

Решение первой задачи возможно лишь на основе глубокого понимания процессов, ответственных за формирование структуры фрактальных агрегатов. Компьютерные модели роста кластеров, в которых рассматриваются предельные физические ситуации, служат лишь грубым ориентиром на пути к решению этой проблемы.

Основная причина несоответствия численных моделей реальному агрегационному эксперименту состоит в том, что в моделях роста заранее фиксируется характер процесса агрегации (кластер–кластер или кластер–частица), характер движения частиц или кластеров (прямолинейное или броуновское), вероятность коагуляции при взаимодействии, в то время как в опытах по генерации кластеров перечисленные характеристики роста постоянно изменяются.

В процессе эволюции газодисперсной системы начальное взаимодействие кластер–частица с прямолинейной траекторией (кинетический режим) на поздней стадии переходит в кластер–кластерное с броуновской траекторией движения, а на промежуточных этапах роста взаимодействие частиц носит смешанный характер, причем из-за флуктуаций плотности соотношения этих механизмов в разных точках пространства могут быть неодинаковыми.

Картина процесса в еще большей степени усложняется в результате процессов на поверхности ассоциируемых частиц, особенно если они несут заряд. В частности, перераспределение заряда между частицами автоматически влияет на характер коагуляции. Естественным следствием многообразия процессов, протекающих в реальной среде, является заметное отличие структурных параметров агрегатов от модельных, получаемых в компьютерных экспериментах.

Сказанное в известной степени определило подход к проблеме изучения свойств фрактальных агрегатов. Первый шаг в этом направлении состоял в изучении влияния условий генерации на структуру агрегатов. Анализ экспериментального материала показывает, что в газовой фазе структура формирующегося агрегата в значительной степени зависит от параметров начальной стадии процесса. С учетом этого удобно разделять методы получения фрактальных агрегатов на высокотемпературные и низкотемпературные.

Высокотемпературные методы, как правило, используются для испарения тугоплавких металлов. К ним

можно отнести метод электрического взрыва проволоки [15], лазерного испарения [16, 17] и дугового разряда [18, 19]. Низкотемпературные методы характеризуются более мягкими условиями возгонки исходного материала: с относительно низкой температурой плавления, не превышающей 1000 К [20].

Принципиальная особенность высокотемпературных методов возгонки состоит в том, что процесс испарения сопровождается образованием плотной плазмы вблизи поверхности с температурой несколько тысяч градусов и давлением единицы–десятки атмосфер. При релаксации такой системы из-за высокой начальной плотности числа первичных частиц процесс формирования фрактальных кластеров развивается чрезвычайно быстро: за времена, меньшие 10^{-2} с [13].

При этом попытки заметно увеличить характерные времена отдельных стадий процесса и сделать их доступными для прямых наблюдений не приводят к положительным результатам: плазменная система сохраняет устойчивое состояние в довольно узком диапазоне значений внешних параметров.

В силу этих обстоятельств о механизме образования кластеров в ионизированной среде приходится судить по структуре уже сформировавшихся агрегатов, привлекая для анализа некоторые теоретические оценки, в том числе основанные на данных численного моделирования. Анализ процесса роста фрактальных кластеров в слабоионизированной среде посвящен раздел 2 настоящего обзора.

С точки зрения техники эксперимента и возможности детального исследования отдельных стадий роста фрактальных кластеров в лучшем положении оказываются вещества с низкой температурой плавления. Для таких веществ высокое давление пара может быть создано при умеренных температурах, когда ионизация среды незначительна и не оказывает заметное влияние на эволюцию системы.

При этом удается сравнительно легко подобрать условия, при которых характерные времена отдельных стадий агрегации увеличиваются настолько, что позволяют существенно упростить методику эксперимента и проводить исследования на относительно несложном (в техническом отношении) оборудовании. Рассмотрению методики генерации и способам структурного анализа фрактальных кластеров посвящен раздел 3. Там же представлены некоторые экспериментальные результаты по динамике роста фракталов.

В разделе 4 приведены экспериментальные результаты по модификации структуры агрегатов электрическим полем. Одновременно рассмотрен эффект влияния структуры на их аэродинамические и адсорбционные свойства.

2. Образование агрегатов при релаксации аэрозольной плазмы

В реальном агрегационном эксперименте структура фрактальных кластеров во многом зависит от условий их получения. Эта зависимость прослеживается на всех этапах эволюции системы — от момента конденсации пара в первичные ядра до стадии образования больших агрегатов.

На ранней стадии роста существенное влияние на структуру образующихся агрегатов оказывает иониза-

ционное состояние среды, размер, форма и плотность числа первичных ядер. Если при этом процесс сборки кластеров протекает при относительно низких температурах, то дисперсная система становится восприимчивой к внешним полям. В частности, заметное влияние на структуру фрактальных кластеров оказывает электрическое поле.

Поскольку воздействие полем является наиболее простым и доступным на практике способом модификации структуры растущих агрегатов, то, наряду с описанием процессов эволюции остывающего пара, приводящих к образованию фрактальных кластеров, ниже мы рассмотрим эффекты, приводящие к их направленному росту под действием электрического поля.

2.1. Процессы конденсации в слабоионизированной плазме

Как уже отмечалось, наиболее часто в газовой фазе фрактальные кластеры получают путем высокотемпературного нагрева исходного материала. Существенно, что, независимо от способа подвода энергии к системе (электрический ток, химическая реакция горения), изначально образующаяся парогазовая среда представляет собой соответствующую высокотемпературную смесь, состоящую из атомов (или молекул) с примесью заряженных частиц.

Особенность эволюции такой системы при ее резком охлаждении состоит в том, что конденсация атомов и образование растущих микрочастиц происходит преимущественно на ионах. Поэтому скорость процесса и размер первичных ядер во многом определяется плотностью ионов. В связи с этим представляется целесообразным проследить за изменением ионизационного состояния среды в различные моменты охлаждения.

На ранней стадии процесса в системе поддерживается ионизационное равновесие, описываемое формулой Саха для плотности заряженных частиц. Однако по мере остывания плазмы время установления ионизационного равновесия возрастает и, следовательно, при некоторых условиях ионизационное равновесие нарушается. Это означает, что при охлаждении плотность заряженных частиц будет превышать равновесную.

Плотность электронов (или ионов) N_e определяется в рассматриваемом случае уравнением баланса [21]

$$\frac{dN_e}{dt} = k_r N_e (N_S^2 - N_e^2), \quad (1)$$

где N_S — равновесная плотность электронов, определяемая формулой Саха, k_r — константа скорости тройной рекомбинации электронов и ионов.

Уравнение (1) записано в предположении, что электроны и ионы образуются в результате ступенчатой ионизации атомов и гибнут в результате тройной рекомбинации. Равновесная плотность электронов N_S , так же как и температура плазмы, меняется со временем t . Зададим ее в виде $N_S(t) = N_S(0) \exp(-\gamma t/2)$.

Учитывая, что $N_S^2 \sim \exp(-I/k_B T)$ (где I — потенциал ионизации атома, T — температура плазмы, k_B — постоянная Больцмана), имеем

$$\gamma = \frac{I}{k_B T^2} \left| \frac{dT}{dt} \right|. \quad (2)$$

В результате уравнение (1) можно записать как

$$\frac{dN_e}{dt} = k_r N_e \left[N_S^2(0) \exp(-\gamma t) - N_e^2 \right]. \quad (3)$$

Асимптотическое решение этого уравнения в области, где равновесие сильно нарушено, таково (пренебрегаем процессом ионизации):

$$N_e = \left(2 \int_{t_0}^t k_r dt' \right)^{-1/2}. \quad (4)$$

Наша задача состоит в определении параметра t_0 . Для этого найдем асимптотическое решение уравнения (3), считая константу скорости рекомбинации k_r не зависящей от времени. Последнее оправдано, ибо зависимость $N_S(T)$ более резкая, чем $k_r(T)$.

Асимптотическое решение уравнения (3) представим в виде

$$\frac{1}{N_e^2(t)} = \frac{2k_r}{\gamma} \left[\gamma t - \ln \frac{2k_r N_S^2(0)}{\gamma} - C \right], \quad (5)$$

где C — постоянная Эйлера. Видно, что это решение не зависит от выбранного начального момента времени t_0 .

Сравнивая (5) с формулой (4), которая в данном случае имеет вид $N_e^{-2} = 2k_r(t - t_0)$, находим параметр t_0 :

$$\gamma t_0 = C + \ln \frac{2k_r N_S^2(0)}{\gamma}. \quad (6)$$

По сути это соотношение показывает, что в области нарушения ионизационного равновесия времена рекомбинации и изменения плотности плазмы одного порядка.

Получим асимптотическое выражение для плотности электронов (ионов). В рассматриваемой области параметров $k_r \sim T^{-9/2}$ [22]. На основании совокупности расчетов эту зависимость можно представить в виде [23]

$$k_r = 6,4 \cdot 10^{-22} [\text{см}^3 \text{с}^{-1}] \left(\frac{1000}{T} \right)^{9/2}, \quad (7)$$

где T — в кельвинах.

Полагая, что плазма расширяется адиабатически, имеем ($T \sim 1/R$)

$$\frac{dT}{dt} \sim \frac{dT}{dR} \sqrt{T} \sim T^{5/2},$$

где R — расстояние от пятна испарения. Тогда формула (4) принимает вид

$$\frac{1}{N_e^2} = 2 \int_{t_0}^t k_r \frac{dT}{dT/dt} = \frac{T k_r(T)}{3 dT/dt} \left[1 - \left(\frac{T}{T_i} \right)^6 \right], \quad (8)$$

где T — температура плазмы в рассматриваемой точке, а $T_i = T(t_0)$ — температура нижней границы области сильного нарушения ионизационного равновесия (где $N_S \ll N_e$), которая согласно (5) удовлетворяет уравнению

$$k_r(T_i) N_S^2(T_i) = \frac{e^{-c}}{2} \frac{I}{k_B T_i^2} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{T_i}. \quad (9)$$

В табл. 1 представлены результаты расчета, характеризующие ионизационное состояние медной плазмы. Последняя формируется за счет лазерного испарения атомов с поверхности. Предполагается, что 30 % мощности лазерного излучения тратится на создание медного пара и коэффициент аккомодации атомов меди к кластеру (при столкновении с его поверхностью) равен 0,2.

Таблица 1. Параметры лазерной медной плазмы

Плотность потока излучения, Вт см ⁻²	10 ⁷	3 · 10 ⁶	10 ⁶
T ₀ , К	7340	5440	4440
N ₀ , см ⁻³	1,1 · 10 ²⁰	4,1 · 10 ¹⁹	1,6 · 10 ¹⁹
T ₁ , К	4910	3640	2950
N ₁ , см ⁻³	2,8 · 10 ¹⁹	1,0 · 10 ¹⁹	4,0 · 10 ¹⁸
p ₁ , атм	19	5,0	1,6
T _c , К	3270	2720	2360
N _c , см ⁻³	1,5 · 10 ¹⁹	6,4 · 10 ¹⁸	2,9 · 10 ¹⁸
T _i , К	5300	5000	4800
N _e , см ⁻³	2,1 · 10 ¹⁴	1,4 · 10 ¹⁴	1,0 · 10 ¹⁴
N _e /N _S	62	1200	17000
r ₀ , нм	17	12	7,3

При расчете рассмотрен вариант, когда давление буферного газа много меньше давления испаряемого вещества, так что плазменный пучок движется со звуковой скоростью. В этом случае температура одноатомного газа в пучке T₁ связана с температурой поверхности T₀ соотношением T₁ = 0,67 T₀, а плотность атомов в пучке N₁ с плотностью насыщенного пара N₀ — соотношением N₁ = 0,25 N₀ [21].

Плотность пара при температуре T₁ несколько ниже плотности насыщенного пара, поэтому конденсация начинается на некотором расстоянии от облучаемой поверхности, когда происходит расширение пучка и связанное с ним падение температуры до значения T_c, при котором плотность N₁ близка к значению плотности насыщенного пара N_c [24].

В табл. 1 приведены значения T_i, плотности электронов (ионов) N_e на линии насыщения, а также отношение этой плотности к ее равновесному значению N_S. Последнее характеризует степень нарушения ионизационного равновесия на линии насыщения.

Следующей стадией эволюции остывающей газоплазменной системы является конденсация. Сначала насыщенный пар практически мгновенно конденсируется на ионах, а затем образующиеся заряженные кластеры слипаются между собой. Рост частиц путем слияния и взаимной нейтрализации заряженных кластеров происходит до тех пор, пока их размер не достигнет величины порядка кулоновского радиуса r_{cul} = e²/k_BT.

В дальнейшем с увеличением радиуса частиц определяющими становятся прямые столкновения с газокинетическим сечением σ_{kin} = π(r₁ + r₂)², выравнивающие вероятность коагуляции одноименно и разноименно заряженных кластеров. Константа скорости этого процесса

$$k_{\text{kin}} = \left(\frac{8k_B T}{\pi} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{1/2} \pi (r_1 + r_2)^2. \quad (10)$$

Для функции распределения кластеров по массам f(m) ~ exp(-m/ᄡ), где ᄡ — средняя масса частиц в данный момент времени, после усреднения получаем

$$k_{\text{kin}} = 10 \frac{k_B T r_0}{\rho}, \quad (11)$$

где ρ — средняя плотность материала в конденсированной фазе, r₀ — средний радиус частиц.

Увеличение размера путем слияния в каплю суммарной массы происходит до тех пор, пока частицы остаются жидкими. В этом случае уравнение для средней массы частиц ᄡ имеет вид

$$\frac{d\bar{m}}{dt} = k_{\text{coag}} \bar{\rho},$$

где ᄡ — средняя плотность в объеме материала, входящего в конденсированную фазу, а k_{coag} — константа скорости коагуляции частиц.

Коагуляция частиц протекает в режиме прямых соударений, поэтому, используя (10) для константы скорости этого процесса, из уравнения (11) можно получить зависимость среднего радиуса частиц от времени:

$$r_0 = \left(\frac{k_B T \bar{\rho}^2 t^2}{4\rho^3} \right)^{1/5}. \quad (12)$$

В частности, в табл. 1 приведены значения r₀ для t = 10⁻⁴ с — времени, в течение которого частицы остаются жидкими. Радиус частиц 10–30 нм является типичным для ряда веществ (Pt, Fe, Ag), образующихся при атмосферном давлении в аргоне или гелии.

Переход атомов в конденсированное состояние в области температур выше 1000 К сопровождается интенсивной эмиссией электронов с поверхности, что на определенном этапе эволюции системы приводит к образованию многозарядных частиц.

Рассмотрим этот процесс более подробно, учитывая как эмиссию электронов, так и обратный процесс — рекомбинацию электронов с положительно заряженными частицами. В этом случае скорость изменения плотности электронов [25]

$$\frac{dN_e}{dt} = N \frac{AS}{e} T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right) - \alpha N_e N. \quad (13)$$

Здесь постоянная эмиссии Ричардсона A = 4πm_eek_B²/h³ (h — постоянная Планка), S — площадь поверхности эмитирующей частицы, φ — работа выхода, α — коэффициент рекомбинации, N — плотность заряженных частиц.

Для частиц со средним радиусом r₀ имеем S = 4πr₀². Кроме того, N_e = mN (m — заряд частицы в единицах заряда электрона), φ = φ₀ + me²/r₀ (член me²/r₀ учитывает увеличение работы выхода за счет заряда частицы). Принимая сечение процесса рекомбинации в первом приближении равным πr², получаем α = πr²⟨v⟩ (где ⟨v⟩ = (8k_BT/πm_e)^{1/2} — скорость электрона, m_e — его масса).

Подставляя в (13) выражения для S, N_e, α и φ, имеем

$$\frac{dN_e}{dt} = \pi r_0^2 \left[\frac{4AT^2}{e} \exp\left(-\frac{\varphi_0 + me^2/r_0}{k_B T}\right) - mN \left(\frac{8k_B T}{\pi m_e} \right)^{1/2} \right]. \quad (14)$$

Таблица 2. Ионизационное состояние плазмы, содержащей конденсированную фазу

C			Cu			MgO		
$T_c = 3980 \text{ K}, N_c = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$			$T_c = 3270 \text{ K}, N_c = 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$			$T_c = 3870 \text{ K}, N_c = 2,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$		
$r_0, \text{ нм}$	$(N_e/N)_{T_c}$	$T_p, \text{ K}$	$r_0, \text{ нм}$	$(N_e/N)_{T_c}$	$T_p, \text{ K}$	$r_0, \text{ нм}$	$(N_e/N)_{T_c}$	$T_p, \text{ K}$
5	3,13	2840	5	0,39	3051	5	4,36	2441
10	8,32	2582	10	1,57	2738	10	10,90	2191
20	21,44	2363	20	5,75	2480	20	26,77	1996
40	53,30	2176	40	18,22	2269	40	64,21	1824

При равновесии $dN_e/dt = 0$ и, следовательно,

$$4AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi_0 + m_0 e^2/r_0}{k_B T}\right) = em_0 N \left(\frac{8k_B T}{\pi m_e}\right)^{1/2}, \quad (15)$$

где m_0 — равновесный заряд частицы.

Уравнение (15) практически совпадает с соотношением, полученным из анализа равновесной ионизации частиц [26, 27], но учитывающим образование как положительных, так и отрицательных зарядов на дисперсных частицах:

$$\frac{N_e}{N} = \sigma^2 \ln \frac{K}{N_e} + \frac{1}{2}, \quad \sigma^2 = \frac{rk_B T}{e^2}. \quad (16)$$

Здесь $K = 2(2\pi m_e k_B T/h^2)^{3/2} \exp(-\varphi_0/k_B T)$ — константа равновесия для реакции однократной ионизации.

Для случая равновесной ионизации показано [26], что распределение зарядов по частицам совпадает с нормальной плотностью распределения:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(m - m_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (17)$$

где N_m — плотность числа частиц с зарядом m , σ — дисперсия.

В табл. 2 приведены рассчитанные из соотношения (16) параметры, которые характеризуют ионизационное состояние плазмы, содержащей конденсированную фазу в виде частиц углерода, меди и оксида магния. Из таблицы видно, что на стадии конденсации практически во всех случаях частицы с размером, превышающим 5 нм, имеют положительный заряд в несколько элементарных единиц.

Однако дальнейшее охлаждение системы приводит к поглощению свободных электронов частицами, и при температуре плазмы ниже T_p плотность распределения зарядов (17) становится почти симметричной относительно нулевого значения: $m_0 = (N_e/N)_{T_p} < 0, 1$, в силу чего плотности положительно и отрицательно заряженных частиц выравниваются.

Окончательный спектр распределения зарядов, формирующийся в области перехода частиц в твердое состояние, представлен в табл. 3.

Рассмотрим вопрос о времени достижения эмиссионного равновесия. С этой целью проинтегрируем выражение (14), предполагая, что $\varphi' = \varphi_0 + m_0 e^2/r$ и $m_{t=0} = 0$. В этом случае имеем

$$m = \frac{4\pi r^2 AT^2}{e} \exp\left(\frac{\varphi'}{k_B T} - \frac{1 - \exp(-\alpha N t)}{\alpha N}\right). \quad (18)$$

Таблица 3. Распределение аэродисперсных частиц плазмы по зарядам (в %) при температуре кристаллизации материала частиц ($r_0 = 15 \text{ нм}$)

Вещество	$T_{cr}, \text{ K}$	Число элементарных зарядов на частице							
		0	1	2	3	4	5	6	
C	3940	21,3	36,8	24,0	12,0	4,4	1,2	0,3	
Cu	1350	36,2	47,9	14,0	2,8	0,1	—	—	
MgO	3070	23,8	40,1	23,4	9,4	2,7	0,5	—	

Из (18) видно, что равновесие практически достигается за время $\tau = 1/\alpha N = m_0/N_e \pi r^2 \langle v_e \rangle$, причем τ является завышенной оценкой, так как при выбранном выражении для φ' скорость эмиссии минимальна.

При $T = 3000 \text{ K}$ для частиц с $r = 10^{-6} \text{ см}$ время $\tau = 10^{-6} \text{ с}$, т.е. равновесие успевает установиться, если время пребывания частиц в зоне конденсации по порядку величины выше указанного значения. В противном случае заряд частиц будет превышать равновесный.

2.2. Начальная стадия коагуляции

Важным следствием процесса релаксации пара в слабоионизованной среде является то, что частицы при переходе в твердое состояние по-прежнему сохраняют высокий заряд. В силу этого ранняя стадия коагуляции осуществляется в основном между заряженными частицами, что во многом предопределяет как механизм роста, так и структуру образующихся первичных кластеров.

Наглядное представление об основных закономерностях эволюции системы на ранней стадии агрегации дают результаты численных экспериментов по изучению систем твердых заряженных частиц с кулоновским потенциалом взаимодействия. В частности, расчеты, выполненные методом Монте-Карло, показывают, что в газовой фазе термодинамические характеристики ионной системы не являются гладкими функциями температуры и давления, а имеют особенности, указывающие на существование в соответствующих точках фазовых переходов.

Характерные зависимости, рассчитанные для внутренней энергии системы из 12 заряженных частиц с жестким ядром, представлены на рис. 1 [28]. Из рисунка видно, что на изохорах для большой плотности достаточно четко выделяются четыре участка гладкого, почти линейного поведения энергии, разделенных характерными ступеньками.

Анализ бинарных функций распределения и мгновенных конфигураций, отвечающих точкам на каждом из выделенных участков, позволил отождествить эти участки с различными типами структур. Высокотемпе-

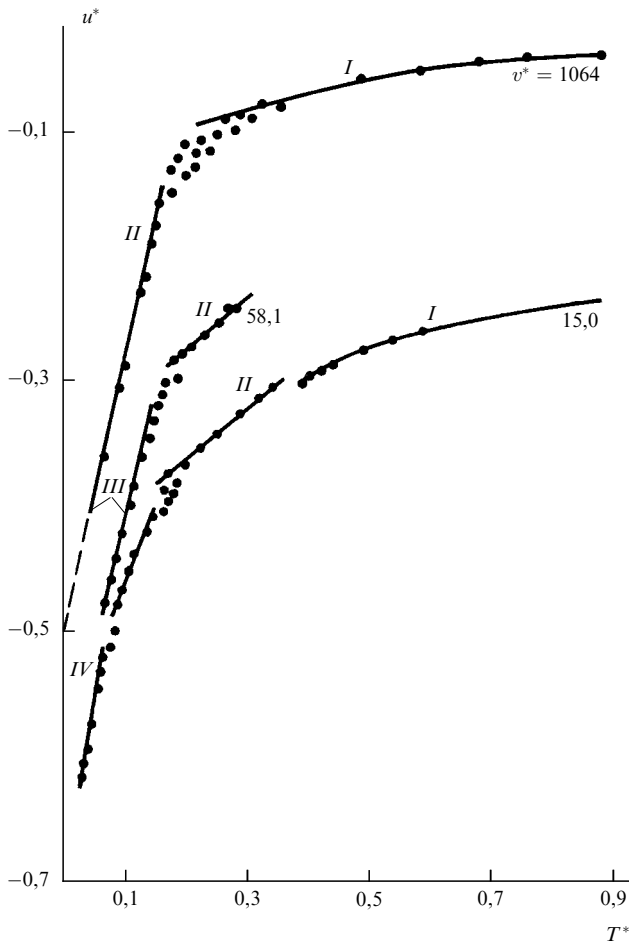


Рис. 1. Зависимость внутренней энергии u^* (в расчете на одну частицу) от температуры T^* при различных плотностях частиц в системе. Используются безразмерные величины: $u^* = u/\varepsilon$, $T^* = T/\varepsilon$ (где $\varepsilon = m^2/2r_0$), $v^* = v/(2r_0)^3$

ратурный участок I ($T^* > 0,38$) отвечает дебаевской области изолированных зарядов. Область температур II ($0,17 < T^* < 0,38$) связана с образованием ионных пар. Участок III ($0,08 < T^* < 0,17$) соответствует нарастающей тройным корреляциям и имеет тенденцию к образованию линейных ионных тройников.

Следующим шагом после образования тройников является не образование компактных ионных четверок, а наращивание длинных цепочек. При этом высокотемпературная часть участка IV ($0,05 < T^* < 0,08$) соответствует области образования цепочечных структур, а при $T^* < 0,05$ — сворачиванию цепочек в компактные структуры.

Это объясняется тем, что в системе разноименно заряженных частиц переход к компактным структурам не вызывает столь значительное понижение энергии, как в случае нейтральных частиц: при агрегации сближаются заряды не только противоположных, но и одинаковых знаков.

В то же время энтропийно цепочки более выгодны. Только при значительно более низкой температуре энергетический член свободной энергии $F = U - TS$ приобретает решающее значение и система переходит к компактной структуре. Расчеты, выполненные методом гармонического приближения [29], подтверждают этот вывод и показывают, что на фазовой диаграмме существует обширная область ($0,02 < T^* < 0,06$) термодинамической устойчивости цепочечных кластеров.

Кроме того, при анализе набора локально устойчивых конфигураций установлено, что цепочки являются характерным, но не единственно возможным примером цепочечной структуры: при увеличении размера агрегата энтропийно выгодным оказывается "сшивание" отдельных цепочек в разветвляющиеся структуры.

Выводы, основанные на результатах численного моделирования, во многом подтверждаются данными экспериментальных результатов. Для удобства их сравнения в табл. 4 представлены температурные интервалы различных типов структур в зависимости от заряда частиц.

Факт образования первичных двойников и тройников отчетливо прослеживается на микрофотографиях кластеров углерода, сделанных при большом увеличении. На рис. 2а хорошо видно, что первичными структурообразующими элементами кластера являются не одиночные ядра, а линейные ассоциаты, состоящие из двух-трех частиц, комбинации из которых на ранней стадии агрегации приводят к формированию как нитевидных, так и "сшитых" структур (рис. 2б).

Другим характерным примером, отражающим влияние ионизационного состояния системы на структуру формирующихся агрегатов, является сравнительный эксперимент по сжиганию магния в дуговом разряде и при обычных условиях в воздухе (рис. 3). В первом случае горение магния происходит в плазменном канале с температурой до 10 000 К; во втором случае температура горения не превышает температуры конденсации соответствующего оксида и составляет примерно 3000 К [30].

В дуговом разряде из-за нарушения ионизационного равновесия к моменту конденсации пара плотность числа первичных ионов значительно превышает равновесную, в силу чего при конденсации образуется большое число мелких частиц. Высокая начальная плотность частиц при фиксированном интервале температур значительно

Таблица 4. Температурные интервалы (в кельвинах) различных типов структур заряженных частиц, рассчитанные для твердых частиц при плотности 10^{15} см^{-3}

Тип структуры	Число элементарных зарядов на частице					
	1	2	3	4	5	6
Одиночные заряды	> 210	> 845	> 1900	> 3380	> 5290	> 7610
Ионные пары	95–210	380–845	850–1990	1510–3380	2360–5290	3400–7610
Тройники	45–95	180–380	400–850	710–1510	1110–2360	1600–3400
Цепочки	28–45	110–180	250–400	450–710	650–1110	1000–1600
Свернутые цепочки	< 45	< 110	< 250	< 450	< 650	< 1000

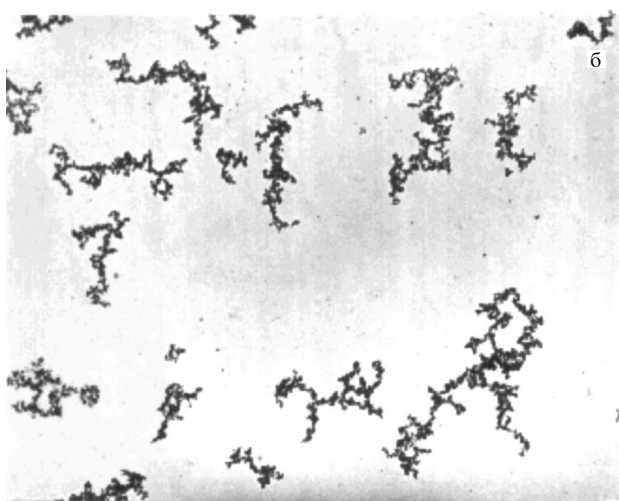
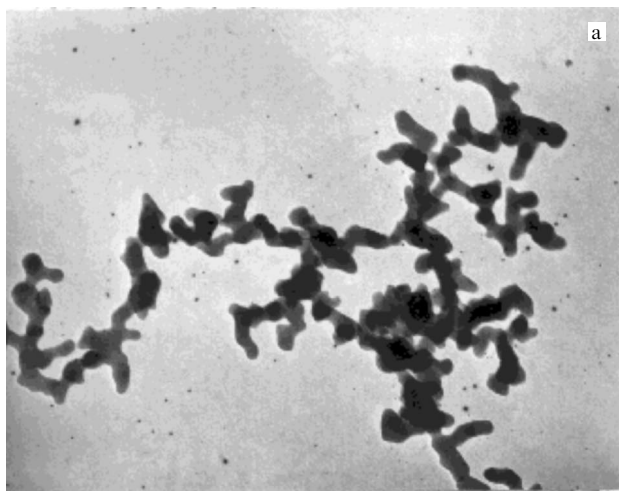


Рис. 2. Микрофотографии кластеров углерода: (а) фрагмент структуры агрегата (увеличение 70 000); (б) сшитые нитевидные структуры (увеличение 7000)

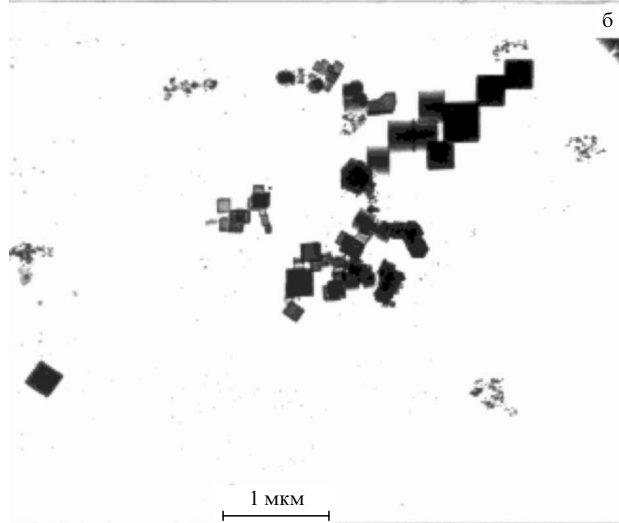
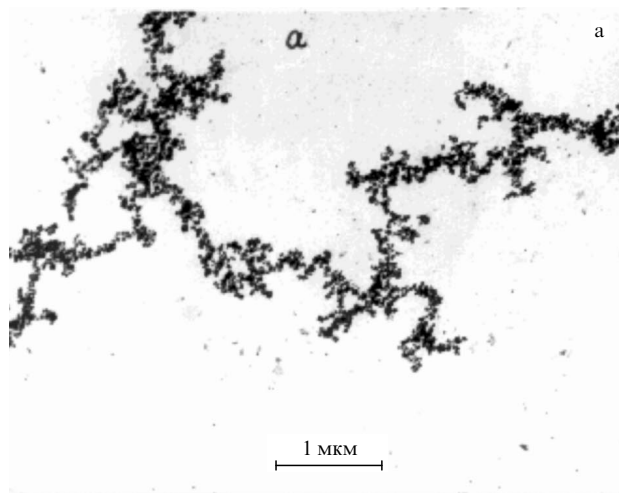


Рис. 3. Агрегаты оксида магния, полученные при горении магния: (а) в дуговом разряде; (б) в воздухе

понижает энергию образования цепочечных структур (см. рис. 1) и следовательно, увеличивает их относительную плотность.

Обратная картина наблюдается при горении магния в воздухе. В этом случае пар оксида магния конденсируется на относительно малом числе ионов, поэтому плотность числа частиц оказывается низкой и тенденция к образованию не столь ярко выражена. Дополнительным фактором, сдерживающим образование цепочек при горении магния в воздухе, является относительно высокий средний размер первичных частиц (около 0,2 мкм), при котором ориентирующий эффект коагуляции, обеспечиваемый кулоновскими силами взаимодействия, частично нивелируется диффузионным характером движения частиц.

Таким образом, на ранней стадии коагуляции частиц, которая, как правило, протекает в газокINETическом режиме, большое влияние на структуру первичных кластеров оказывает ионизационное состояние среды. При этом экспериментальные результаты и данные численного моделирования показывают, что тенденция к образованию цепочечных структур наиболее ярко проявляется в системах с высокой температурой, когда высока начальная плотность заряженных частиц.

При равной плотности цепочки будут возникать прежде всего у веществ с наиболее высокой температурой плавления, частицы которых при переходе в твердое состояние имеют более высокие значения зарядов. Такие условия характерны для плазменных сред, генерируемых при дуговом разряде или лазерном испарении тугоплавких материалов. Поэтому именно в этих системах наиболее часто встречаются цепочечные агрегаты как в виде линейных, так и в виде разветвляющихся структур.

2.3. Поздняя стадия коагуляции.

Влияние электрического поля

Дальнейший рост аэродисперсных частиц с образованием фрактальных кластеров происходит за счет объединения уже сформировавшихся небольших агрегатов в более крупные структуры, т.е. по механизму кластер-кластерной агрегации.

Данный процесс включает в себя два этапа, различающихся по физическим механизмам и, значит, по характерному времени: сближение частиц до их контакта (диффузия) и "связывание" столкнувшихся частиц в единое целое за счет межмолекулярного взаимодействия. В зависимости от соотношения характерных времен этих процессов различают, соответственно, две

модели кластер-кластерной агрегации: диффузионно-ограниченную агрегацию (ДОА) и реакционно-ограниченную агрегацию (РОА).

При РОА время "связывания" частиц много больше характерного времени их сближения, т.е. частицы сталкиваются несколько раз, прежде чем образуют единый агрегат. Это позволяет кластерам глубже проникать друг в друга, образуя более плотные объекты. Характерная фрактальная размерность таких агрегатов по данным [31, 32] составляет $D \approx 2,1$.

При ДОА, наоборот, время диффузии частиц друг к другу гораздо больше характерного времени из соединения, т.е. практически каждое столкновение частиц приводит к их агрегации. При этом глубина проникновения оказывается меньше, что приводит к формированию агрегатов с более низкой фрактальной размерностью: $D \approx 1,78$.

Какой именно тип агрегации реализуется на практике, зависит от свойств дисперсной системы: материала дисперсной фазы и дисперсионной среды, плотности числа частиц, их заряда, размера и т.д. Как следует из вышеизложенного, на начальной стадии агрегации, когда плотность мелких дисперсных частиц, а значит, и частота их столкновений велики, рост кластеров преимущественно происходит в условиях РОА. По мере формирования первичных агрегатов плотность числа частиц в системе падает и их дальнейший рост лимитируется уже скоростью диффузии агрегатов.

Большинство реальных агрегационных процессов имеет еще более сложный характер, так как они сопровождаются переориентацией отдельных частей внутри кластера (реструктурированием), разрушением уже образовавшихся связей, химическими реакциями на поверхности и т.д.

Важной особенностью кластер-кластерной агрегации является ее чувствительность к наличию внешних полей, что проявляется в анизотропии структуры сформировавшихся кластеров. Этот эффект обусловлен тем, что во внешнем поле кластеры ориентированы и агрегируют вдоль некоторого преимущественного направления.

Наиболее показательным в этом плане является электрическое поле, влияние которого на агрегацию кластеров исследовано экспериментально. В электрическом поле напряженностью E аэрозольные частицы поляризуются, причем для несферических частиц индуцированный дипольный момент зависит от ориентации частицы по отношению к напряженности электрического поля. Для сильно вытянутых аэрозолей (например, цепочек из первичных ядер) индуцированный дипольный момент можно найти в виде

$$p_{\text{ind}} = \kappa E \cos \theta, \quad (19)$$

где κ — поляризуемость аэрозоля (пропорциональная длине частицы), θ — угол между осью частицы и напряженностью электрического поля.

Кроме того, поскольку на начальной стадии коагуляции первичные агрегаты формируются, главным образом, из противоположно заряженных частиц, такие агрегаты могут обладать собственным дипольным моментом, направление которого приблизительно совпадает с осью самого агрегата. Взаимодействие индуцированного и собственного дипольных моментов с электрическим полем приводит к тому, что аэрозольные частицы стремятся приобрести наиболее выгодную в энергетиче-

ском плане ориентацию — вдоль линий напряженности поля.

Распределение частиц по ориентациям относительно электрического поля может быть получено с помощью закона Больцмана [33]:

$$f(\theta) \sim \exp\left(-\frac{(\kappa E \cos \theta + p_0) E \cos \theta}{k_B T}\right). \quad (20)$$

Очевидно, что с ростом напряженности поля доля ориентированных частиц возрастает.

Мерой ориентированности частиц в аэродисперсной системе может служить среднее по ансамблю значение косинуса угла θ . Значение $\overline{\cos \theta} = 0,5$ соответствует отсутствию упорядоченной ориентации частиц, значение $\cos \theta = 1$ — случаю полной ориентации частиц вдоль поля.

Расчеты показывают, что при комнатной температуре для вытянутых агрегатов длиной 0,1 мкм полная ориентация ($\overline{\cos \theta} \geq 0,9$) происходит в электрических полях напряженностью порядка 1 кВ см⁻¹, а для ориентации цепочек длиной 1 мкм достаточно 30 В см⁻¹. Поэтому практически данный эффект можно заметить только при не слишком высоких температурах. Иначе тепловое движение преобладает над ориентирующим эффектом электрического поля.

Другой аспект влияния электрического поля на коагуляцию связан с тем, что наличие нескомпенсированного заряда на частицах вызывает их направленный дрейф вдоль линий напряженности поля. Кроме того, при сближении поляризованных агрегатов на близкое расстояние начинает заметным образом проявляться эффект диполь-дипольного взаимодействия между ними, приводящий к ускорению процесса агрегации кластеров.

Сочетание указанных факторов приводит к образованию сильно анизотропных, вытянутых фрактальных кластеров, причем анизотропия наблюдается и во внутренней структуре агрегата. Характерный фрагмент такой структуры представлен на рис. 4.

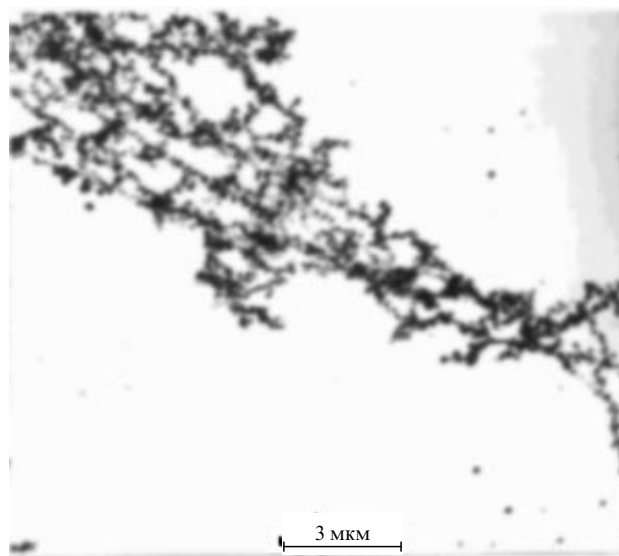


Рис. 4. Характерный фрагмент структуры анизотропного фрактального кластера углерода, выращенного в электрическом поле напряженностью 2,5 кВ см⁻¹

В сильных электрических полях (порядка 100 В см^{-1}) при наличии большой плотности исходных частиц направленная кластер-кластерная агрегация может приводить к образованию макроскопических структур — фрактальных нитей [13]. В образовании таких объектов электрическое поле играет принципиальную роль, причем, кроме указанных факторов, важное значение имеет уплотнение структуры кластера под действием электрического поля в соответствии с моделью реструктурирования [34].

Таким образом, фрактальные нити можно рассматривать как предельный результат направленной кластер-кластерной агрегации во внешнем поле. В изотропных условиях кластер-кластерная агрегация не имеет направленного характера и приводит к образованию изотропных разреженных агрегатов. В пределе она формирует единственный макроскопический кластер — аэрогель.

3. Экспериментальные исследования динамики роста фрактальных агрегатов

3.1. Техника эксперимента

Эксперимент по генерации фрактальных кластеров, как отмечалось выше, обычно начинается с испарения тем или иным способом исходного материала. Затем пары вещества конденсируются, образуя первичные дисперсные частицы нанометрового диапазона, дальнейшая агрегация которых приводит к образованию аэродисперсных агрегатов большого размера. Структура этих агрегатов и составляет основной предмет дальнейшего исследования.

В соответствии с вышеизложенной схемой установка, использованная нами в экспериментах по выращиванию фрактальных кластеров [20], состоит из трех основных модулей: генератора частиц конденсационного типа, коагуляционной камеры и устройства отбора проб (рис. 5).

Основным элементом генератора являлся пассивный испаритель 1 с охлаждаемыми стенками. Нагрев исходного вещества осуществлялся излучением от стенок трубчатого нагревателя 2, а охлаждение — прокачкой газа (расход W_3) через полость испарителя. При входе в

генератор поток азота (W_1) смешивался с парами вещества.

Затем газовая смесь, нагретая до 1000 К , поступала в конденсационную камеру 3, где в результате перемешивания с потоком холодного газа (W_2) происходило резкое охлаждение пара до 400 К и его конденсация. При такой конструкции плотность числа первичных частиц на выходе из генератора можно было изменять в широких пределах, варьируя лишь температурой расплава. При этом спектр размеров образующихся частиц практически не изменялся и составлял $20\text{--}40 \text{ нм}$.

Агрегация частиц происходила в коагуляционной камере 4, представляющей собой медную изотермическую сферу объемом 20 л , соединенную с атмосферой через многослойный фильтр 5. Отсчет времени коагуляции начинался с момента заполнения объема до заданной плотности. Отбор агрегированных частиц на подложку 6 проводился с помощью термоосадителя 7.

Параметры генератора подбирались с таким расчетом, чтобы заполнить объем камеры до начальной плотности числа частиц (порядка 10^6 см^{-3}) за $2\text{--}3 \text{ мин}$. При такой плотности частиц характерное время роста составляло приблизительно $1,5 \text{ ч}$, что позволяло, отбирая пробы в различные промежутки времени, проследить за эволюцией системы с момента образования первичных агрегатов до стадии формирования кластеров микрометрового размера.

Наиболее часто в качестве исходного вещества для выращивания фракталов нами использовался иодид свинца (PbI_2). Это вещество сравнительно легко переводится в парообразное состояние, а кроме того, оно обеспечивает требуемую контрастность изображения объектов под электронным микроскопом.

Следует отметить, что электронная микроскопия является наиболее универсальным методом анализа структуры кластеров микрометрового и субмикрометрового диапазона. Статистическая обработка данных микроскопии позволяет получить широкий набор геометрических характеристик как для ансамбля агрегирующих частиц, так и для одиночного кластера.

Проводя такую обработку для объектов, отобранных в различные моменты времени, в итоге удается воссоздать детальную картину эволюции агрегирующей системы и выявить при этом механизмы, ответственные за формирование структуры фрактальных кластеров.

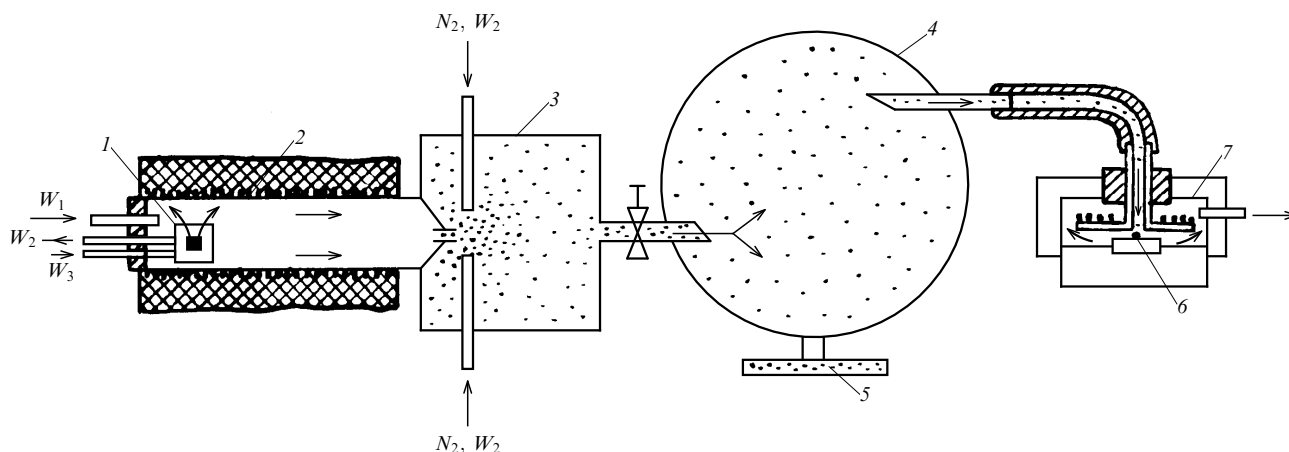


Рис. 5. Схема экспериментальной установки по выращиванию фрактальных кластеров. Обозначения поясняются в тексте

3.2. Морфологический анализ аэрозольных кластеров

Один из основных методов изучения фрактальных свойств реальных объектов заключается в геометрическом анализе их изображений. В зависимости от размера объекта его изображение можно получить либо непосредственно (фотографирование, видеозапись и т.д.) [35, 36], либо с помощью оптического [37] или электронного микроскопа [15]. При этом яркость той или иной точки изображения несет информацию о том, принадлежит ли она объекту или нет.

Дальнейший анализ изображения для получения фрактальных характеристик предполагает прежде всего его дискретизацию, т.е. все поле изображения (фотографии, телевизионного кадра и т.п.) разбивается на конечное число элементов и яркость изображения в пределах каждого элемента считается одинаковой.

Таким образом, исходное непрерывное изображение, определенное на плоскости, отображается на дискретное множество элементов, образующих в большинстве случаев прямоугольную сетку. Минимальный размер элемента изображения l_0 определяется разрешающей способностью соответствующей аппаратуры и, в свою очередь, определяет качество фрактального анализа.

Оптимальным является случай, когда размер элемента изображения l_0 соответствует размеру r первичных частиц, образующих агрегат, а размер кадра приблизительно соответствует размеру исследуемого агрегата. Кроме того, число дискретных элементов изображения должно быть достаточно большим (порядка 10^4), чтобы масштабную инвариантность кластера можно было проверить в широком диапазоне размеров.

На дискретизированном изображении выделяются области, соответствующие фрактальным кластерам, и дальнейшая обработка производится по стандартным алгоритмам в соответствии с теорией фрактальных систем.

Прежде всего для кластера можно определить его характерный размер — радиус гирации R_g , который представляет собой среднеквадратичное расстояние между элементами в кластере и является наиболее удобным параметром для изотропных частиц [38]:

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i,j=1}^N [(x_{1i} - x_{1j})^2 + (x_{2i} - x_{2j})^2], \quad (21)$$

где N — число элементов изображения, принадлежащих кластеру, \mathbf{r}_k — радиус-вектор k -го элемента кластера, x_{1k} и x_{2k} — декартовы координаты этого элемента.

В случае анизотропных агрегатов для количественного описания степени анизотропии следует определять все компоненты тензора инерции для кластера:

$$R_{mn}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N (x_{mi} - x_{mj})(x_{ni} - x_{nj}), \quad (22)$$

где $m, n = 1, 2$ (для плоского изображения).

Диагонализация тензора (22) дает главные радиусы гирации $R_1 \leq R_2$, отношение которых определяет сте-

пень анизотропии фрактального кластера [37, 39]

$$A = \frac{R_1^2}{R_2^2}. \quad (23)$$

Основное свойство фрактальных объектов — самоподобие их внутренней структуры количественно характеризуется фрактальной размерностью D , определяемой из соотношения [38]

$$N \sim R^D, \quad (24)$$

где N — число находящихся внутри сферы радиусом R первичных частиц, из которых состоит фрактальный агрегат. На практике подсчитывают число элементов изображения N_0 , принадлежащих кластеру и заключенных внутри квадрата размером $L \times L$, центр которого совпадает с центром масс кластера.

Если структура агрегата самоподобна, то графиком зависимости $N_0(L)$ в логарифмических координатах будет прямая линия. Ее наклон и определяет фрактальную размерность, которую часто называют массовой фрактальной размерностью:

$$D = \frac{d(\ln N_0(L))}{d(\ln L)}. \quad (25)$$

Однако закон подобия выполняется лишь на масштабах $l_0 \ll L \ll R_g$. Поэтому фрактальная размерность, определяемая формулой (25), во многом зависит от выбора границ фрактального участка.

Поскольку математически подобная задача является плохо обусловленной, то критерий минимальной погрешности определения D не может использоваться для оптимального выбора этого участка и, значит, данные по массовой фрактальной размерности могут содержать значительные погрешности. На этот факт, в частности, указывалось в [40], где предложено использовать понятие "клеточной" фрактальной размерности D_b , процедура расчета которой является более корректной.

Определение "клеточной" фрактальной размерности связано с покрытием данного фрактала множеством квадратов равного размера [41]. Число заполненных квадратов N_b связано с их размером ε по закону подобия:

$$N_b(\varepsilon) \sim \varepsilon^{D_b}. \quad (26)$$

Для строго самоподобного фрактала клеточная и массовая размерности совпадают, но сравнительные расчеты, выполненные для реальных фрактальных кластеров [42], показали, что клеточная фрактальная размерность отличается меньшим разбросом размеров, что делает ее более предпочтительной для характеристики фрактальных свойств агрегатов.

Таким способом может быть определена размерность для отдельного фрактального кластера. Если полагать, что структурные свойства кластеров в аэродисперсной системе одинаковы (поскольку они растут в одинаковых условиях), то на основании соотношения (24) можно перейти от отдельного кластера к закону подобия для всего ансамбля частиц в виде

$$N \sim R_g^{D_\beta}, \quad (27)$$

где N — число элементов в кластере размером R_g .

Для определения фрактальной размерности D_β необходимо найти радиус гирации R_g и N для большого числа агрегатов в системе. С одной стороны, исследуемые таким образом агрегаты должны содержать большое число первичных частиц (быть фрактальными агрегатами). С другой стороны, они должны иметь существенно разные размеры, чтобы по зависимости $\ln N(\ln R_g)$ можно было восстановить значение D_β достаточно надежно.

Эти требования к аэродисперсной системе являются в некоторой степени противоречивыми и могут быть удовлетворены лишь на поздних стадиях коагуляции, когда формируется широкое распределение кластеров по размерам.

Из вышеизложенного видно, что фрактальный анализ изображений требует достаточно большого объема вычислений, которые естественно выполнять на ЭВМ. К настоящему времени разработано большое количество аппаратных средств для решения главной технической проблемы — ввода изображения в компьютер. В основном это либо сканеры различных типов для ввода изображения с бумажных носителей [42] (фотографии и т.д.), либо так называемые фреймграбберы для ввода изображения с видеокамеры [37].

Дискретизация исходного изображения происходит непосредственно в процессе ввода его в память ЭВМ. Использование указанной аппаратуры позволяет автоматизировать процесс фрактального анализа и обрабатывать большой объем экспериментального материала.

3.3. Фрактальная размерность и структура растущих кластеров

Сложность и многоступенчатость коагуляционного роста кластеров, когда на разных этапах процесса действуют различные физические механизмы, в определенной степени диктуют методику изучения динамики этого явления. Опыт экспериментальных исследований показывает, что характерные особенности роста агрегатов наиболее отчетливо проявляются в том, как структурные параметры кластеров зависят от времени их роста.

Временной ход фрактальной размерности и радиуса гирации кластеров оказывается наиболее информативным для анализа релаксирующей аэродисперсной системы. Именно такая идеология исследований использовалась нами в экспериментах по выращиванию и изучению свойств фрактальных кластеров и аэрогелей, полученных на их основе. Некоторые результаты этих исследований являются предметом рассмотрения данного раздела.

По методике измерений, описанной в разделе 3.1, для кластеров PbI_2 нами получены зависимости фрактальных размерностей D_α и D_β от времени роста и начальной плотности числа частиц (рис. 6). Совместный анализ полученных зависимостей и электронно-микроскопических снимков агрегатов [20] позволяет отождествить наблюдаемые на графиках изменения значений D_α и D_β с изменением структуры растущих агрегатов. Так, в первые моменты времени, когда частицы еще не агрегированы, их проекция на плоскость дает значения $D \approx 2$.

Далее начинается агрегация частиц, которая на ранней стадии осуществляется преимущественно по механизму кластер-частица. При этом на графиках видно характерное общее уменьшение фрактальной

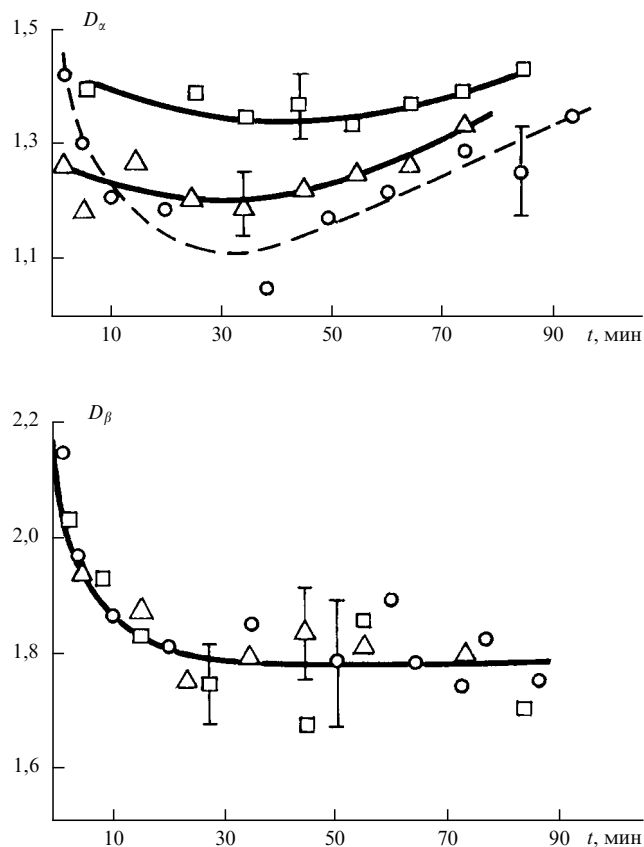


Рис. 6. Зависимость фрактальных размерностей D_α и D_β от времени коагуляции t при начальных плотностях частиц (в см⁻³): $4 \cdot 10^5$ (кружки), 10^6 (треугольнички), $2 \cdot 10^6$ (квадратики)

размерности, обусловленное формированием на этом этапе первичных кластеров с анизотропной структурой.

Для незаряженных частиц анизотропия роста прежде всего связывается с эффектом поляризуемости частиц перед столкновением [43], хотя исключить влияние зарядов в формировании таких структур, на наш взгляд, было бы не совсем оправданным, так как даже при комнатной температуре определенная их часть, согласно (17), заряжена.

В последующие моменты времени, по мере связывания мономеров в кластеры, агрегация кластер-частица заменяется кластер-кластерным механизмом сборки, что приводит к постепенному уменьшению анизотропии роста и, в конечном счете, к формированию относительно симметричных фрактальных структур с более высокими значениями D .

Следует заметить, что обычно фрактальная размерность определяется для больших агрегатов на масштабах, существенно превышающих размер первичных частиц. В этом диапазоне структура обладает свойством самоподобия, а ее фрактальная размерность совпадает с размерностью подобия [38]. В то же время основанную на формализме Хаусдорфа-Безиковича фрактальную размерность D с равным успехом можно определить и для систем, не обладающих таким свойством.

К числу последних относятся кластеры, образующиеся на ранней стадии роста и состоящие из нескольких десятков частиц. Для таких агрегатов, как мы смогли убедиться, фрактальная размерность по-прежнему оста-

ется весьма полезной величиной, так как служит количественной характеристикой того, как кластер заполняет занимаемое им пространство.

При сравнении зависимостей, представленных на рис. 6, обращает на себя внимание тот факт, что во всем экспериментально изученном диапазоне времени коагуляции абсолютные значения D_x и D_β не совпадают. Причина такого несовпадения главным образом обусловлена изменением структуры кластера вблизи его границы. В силу этого обстоятельства при сопоставлении размерностей D_x и D_β необходимо учитывать особенность роста фракталов на внешней границе.

Для учета этих особенностей в работах [44, 45] вводится понятие внешней активной зоны (глубины проникновения) Δr , собирающей все присоединяющиеся к кластеру новые мономеры. В случае гауссовой вероятности их присоединения связь между D_x и D_β записывается в виде [46]

$$D_x = D_\beta \left[1 + \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\Delta r}{R} \right]. \quad (28)$$

Выражение (28) было использовано нами для построения зависимости Δr от размера кластера R_g . Из рис. 7 видно, что глубина проникновения частиц увеличивается почти линейно с ростом размера кластеров. По-видимому, эта особенность роста агрегатов является характерной для ранней стадии коагуляции, где кластеры представляют собой сильно разреженные структуры.

Вводя соотношение $\Delta r \sim R^\gamma$, из данных на рис. 7 получаем $\gamma = 0,86-0,96$. Согласно [46] $\gamma = (d - D_x)/2$, где d — размерность пространства. Легко убедиться, что подстановка экспериментальных значений D_x в это выражение дает близкий результат.

Из рис. 7 также видно, что, начиная с некоторого значения R_g (которое зависит от плотности числа моно-

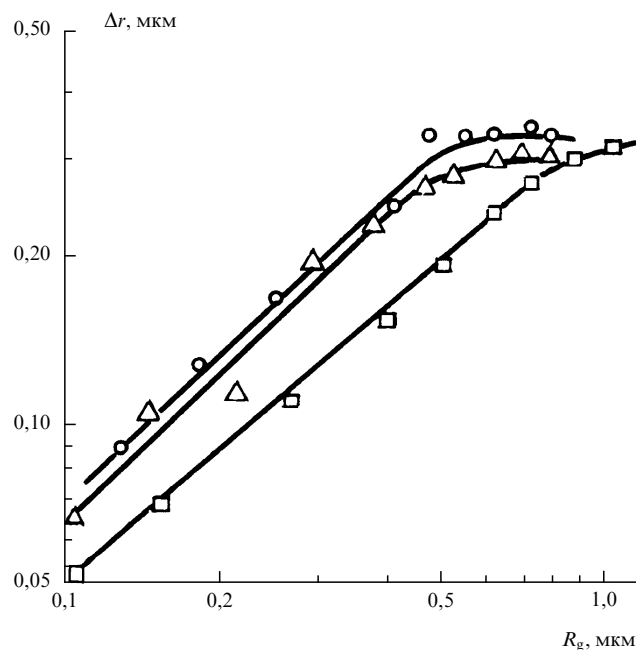


Рис. 7. Зависимость глубины проникновения от размера кластера. Обозначения те же, что и на рис. 6

меров), глубина проникновения перестает зависеть от размера кластера. Данной области размеров соответствует этап коагуляции, при котором основная масса первичных частиц оказывается связанной в кластеры. На этом этапе эволюции системы доминирующим становится режим кластер-кластерной агрегации, при котором вероятность взаимного проникновения кластеров резко уменьшается и, как следствие, рост активной зоны прекращается. Свидетельством тому является установившееся после 40 мин коагуляции значение фрактальной размерности $D_\beta = 1,75 \pm 0,08$, характерное для кластер-кластерной агрегации броуновских частиц [32].

3.4. Скейлинг в процессе роста

Процесс кластер-кластерной агрегации приводит не только к образованию самоподобных агрегатов, но и формирует скейлинговое (т.е. тоже самоподобное) распределение кластеров по размерам.

Динамику коагуляционного роста аэродисперсных агрегатов теоретически можно описать с помощью уравнения Смолуховского в дискретной форме [47], которое учитывает изменение функции распределения кластеров по размерам с течением времени. При этом в случае, если ядро уравнения коагуляции есть однородная функция своих аргументов, аэродисперсная система после некоторого переходного периода как бы "забывает" о своем первоначальном состоянии и эволюционирует к автомодельному спектру размеров частиц.

Согласно [48] функцию распределения агрегатов по размерам можно представить в скейлинговой форме:

$$C_s(t) \sim t^{-\omega} s^{-\tau} f\left(\frac{s}{t^z}\right), \quad (29)$$

где C_s — плотность числа кластеров, содержащих s первичных частиц, t — время коагуляции, $f(x)$ — некоторая универсальная функция, не зависящая от начального распределения и удовлетворяющая условиям

$$\begin{aligned} f(x) &\rightarrow 1, & x &\ll 1, \\ f(x) &\rightarrow 0, & x &\gg 1. \end{aligned}$$

Особенностью функции распределения $C_s(t)$ является наличие динамических скейлинговых показателей ω и z , добавленных к статическому показателю τ . Показатель ω описывает степенной спад плотности числа кластеров всех размеров со временем в процессе агрегации, а показатель z определяет рост среднего размера кластеров S в системе:

$$S(t) = \frac{\sum C_s(t) s^2}{\sum C_s(t) s} \sim t^z. \quad (30)$$

Скейлинговые показатели функции распределения (29) не являются независимыми. Для них выполняется соотношение подобия [48] в виде

$$\omega = (2 - \tau)z. \quad (31)$$

Экспериментальная проверка скейлинговых законов выполнена на примере аэрозоля иодида свинца с размером исходных частиц 20–40 нм. Начальная плотность числа аэрозолей в системе варьировалась в пределах $(0,4-1,8) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$. Данные измерений функции распределения кластеров по размерам в различные моменты времени после начала агрегации представлены на рис. 8.

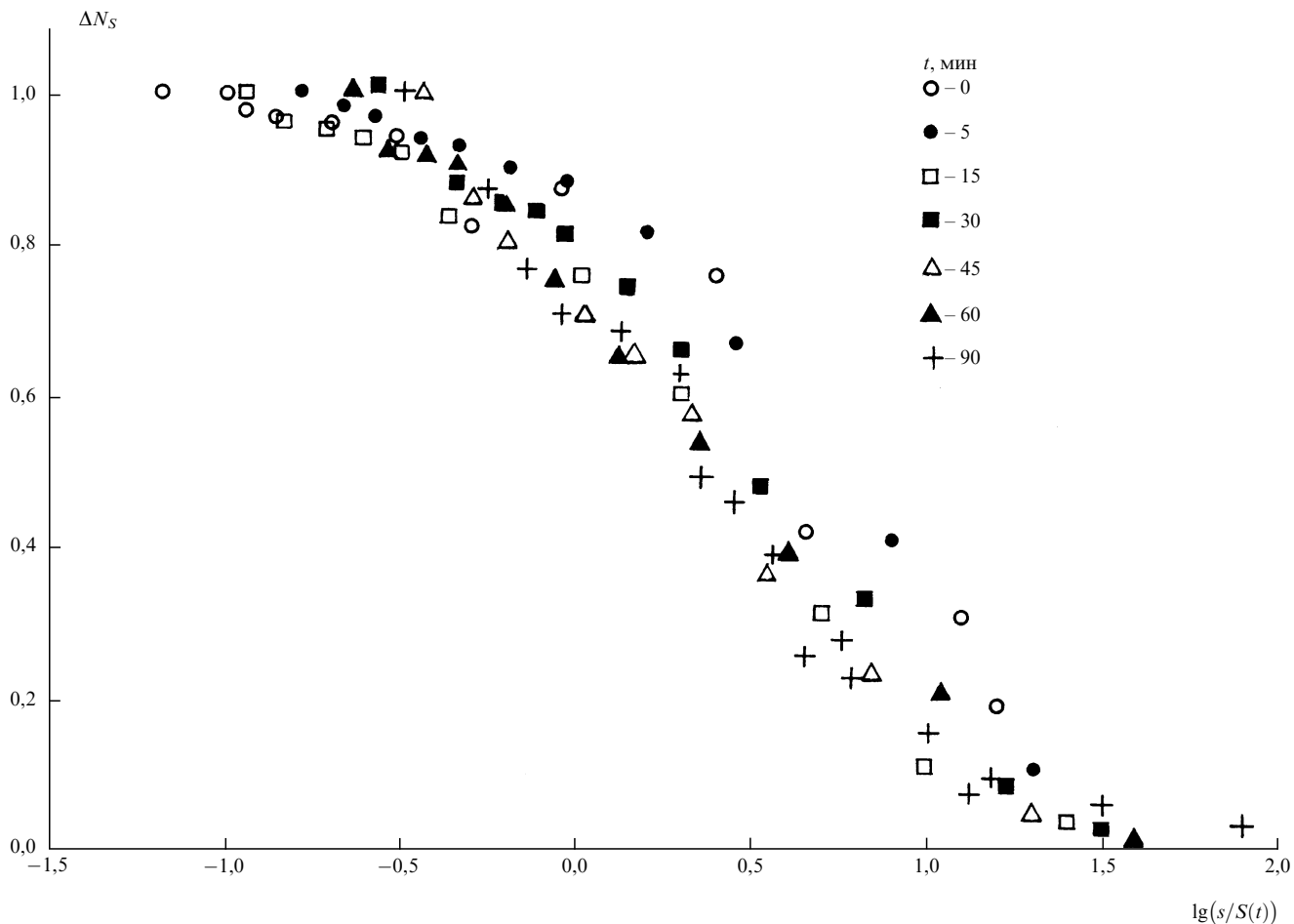


Рис. 8. Скейлинг-распределения по размерам кластеров PbI₂ в различные моменты времени после начала агрегации

На графике приведена зависимость интегральной плотности числа кластеров

$$\Delta N_s = \int_s^\infty f(x) dx$$

от их относительного размера $s/S(t)$. Видно, что для разных моментов времени экспериментальные точки ложатся приблизительно на одну кривую, что позволяет сделать вывод о масштабной инвариантности спектра размеров.

Для определения скейлинговых показателей по данным эксперимента необходимо конкретизировать вид автомодельной функции $f(x)$. Асимптотический анализ решения уравнения коагуляции для однородных ядер дает экспоненциальное поведение скейлинговой функции для больших x [49].

С учетом сказанного функцию распределения кластеров по размерам можно представить в виде

$$C_s(t) \sim t^{-\omega} s^{-\tau} \exp\left(-\frac{s}{S(t)}\right). \tag{32}$$

Используя экспериментальные значения $C_s(t)$ и $S(t)$, из (32) можно определить скейлинговые показатели ω , τ , z . Они оказались близкими для всех начальных плотностей числа частиц в системе: $\omega = 0,44 \pm 0,08$, $z = 1,1 \pm 0,3$, $\tau = 1,62 \pm 0,18$. Видно, что в пределах погрешности полученные значения скейлинговых показателей удовле-

творяют соотношению подобия (31), что подтверждает правомерность скейлинговой формы записи функции распределения кластеров по размерам.

Кроме того, тот факт, что аэродисперсная система имеет автомодельный спектр размеров, позволяет определить фрактальную размерность D_β . Действительно, из ее определения следует, что

$$S(t) \sim R_g^{D_\beta}. \tag{33}$$

Сравнивая это выражение с (30), в скейлинговом приближении имеем

$$R_g \sim t^{z/D_\beta}. \tag{34}$$

Следовательно, используя найденное значение скейлингового показателя z , по зависимости $R_g(t)$ можно рассчитать фрактальную размерность, которая в данном эксперименте составила $D_\beta = 1,7 \pm 0,3$.

Таким образом, экспериментально показано, что аэродисперсная система в процессе эволюции проявляет масштабную инвариантность, причем скейлинг наступает уже на ранней стадии коагуляции.

Определенные в экспериментах значения скейлинговых параметров удовлетворяют соотношению подобия (31), но в то же время существенно отличаются от полученных в результате машинного моделирования [50]. Это расхождение указывает на более сложный физический механизм реального процесса агрегации

частиц по сравнению с математическими моделями роста кластеров.

4. Газодинамические и адсорбционные свойства фрактальных агрегатов. Влияние структуры

4.1. Принципы модификации структуры кластеров электрическим полем

Теоретические оценки показывают, что фрактальные кластеры обладают интересным и необычным (по сравнению со сплошными частицами) набором физических свойств. Особенность их структуры проявляется, например, при моделировании оптических [51–53], аэродинамических [10, 11] и адсорбционных свойств [54, 55]. К сожалению, число экспериментальных работ, в том числе по указанным темам, крайне мало. Одна из основных причин, сдерживающих прогресс в проведении исследований такого рода, заключается в проблеме получения (из одного и того же вещества) агрегатов с различной фрактальной геометрией.

Вариантом ее решения является метод структурной модификации, основанный на действии сил поверхностного натяжения. Наиболее простой способ реализации этого метода состоит в прокачке газодисперсной системы через трубчатую печь, где при относительно высоких температурах за счет сил поверхностного натяжения происходит постепенное уплотнение структуры агрегатов, сопровождающееся увеличением фрактальной размерности. Так, в экспериментах с серебряными агрегатами при изменении температуры трубчатой печи от 290 до 390 К наблюдался рост значения D с 2,06 до 2,18 [56].

Аналогичный эффект влияния сил поверхностного натяжения на структуру кластеров проявляется в опытах по капиллярной конденсации водяного пара [8]. Фрактальные частицы сажи с начальной размерностью $D = 1,78$ под действием поверхностных сил конденсата (скапливающегося в порах) постепенно уплотняются. В пределе (при пересыщении 3 %) вода заполняет все поры. Образующаяся при этом капля сжимает частицу до состояния плотной глобулы с размерностью $D = 2,5$.

Другой подход к проблеме модификации структуры агрегатов основан на эффекте направленной коагуляции частиц в электрическом поле (см. раздел 2.3). Принципиальное отличие данного подхода от вышеизложенного состоит в том, что модификация структуры объекта достигается не путем его деформации в сторону уплотнения, а путем сборки, протекающей в контролируемых условиях.

При таком подходе структура агрегата оказывается сильно зависимой от формы первичных кластеров. В частности, кластеры нитевидной формы на заключи-

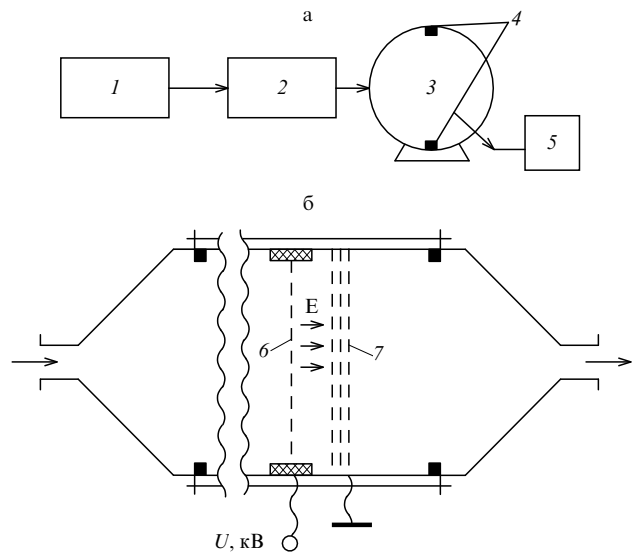


Рис. 9. Установка для получения фрактальных кластеров в электрическом поле: (а) функциональная блок-схема; (б) электродиффузионный сепаратор (показан один каскад сепаратора). Обозначения поясняются в тексте

тельном этапе эволюции системы приводят к образованию сильноразреженных структур с чрезвычайно низкой плотностью и значением $D \sim 1,3$ [57].

Рассмотрим более подробно вариант практической реализации метода направленного роста. На экспериментальной установке, использованной в наших исследованиях, основным модулем, позволяющим реализовать этот метод, является электродиффузионный сепаратор частиц 2 (рис. 9а), расположенный между генератором частиц 1 и коагуляционной камерой 3.

Собственно электродиффузионный сепаратор представляет собой модифицированный вариант диффузионной батареи сетчатого типа (рис. 9б). В каждый каскад батареи дополнительно устанавливается сетчатый электрод 6. Между электродом и пакетом сеток 7 (размер ячейки 1 мм) прикладывается напряжение U до 8 кВ. Оптимальное число каскадов и сеток в пакете подбирается опытным путем.

При прохождении аэродисперсной системы через каскады сепаратора частицы коагулируют преимущественно вдоль напряженности электрического поля E , образуя при этом первичные кластеры с ярко выраженной анизотропией формы. Неуспевшие проагрегировать одиночные ядра вследствие высокой диффузионной подвижности оседают на сетках сепаратора. В результате, выходящий из сепаратора поток оказывается обогащенным большим числом малых кластеров при незначительной примеси одиночных ядер (табл. 5). Дальнейшая

Таблица 5. Параметры первичных кластеров на выходе из электродиффузионного сепаратора

Напряженность поля E , кВ см ⁻¹	Число каскадов	Номера кривых на рис. 10	Средний линейный размер L_{\max} , мкм	Анизотропия формы L_{\max}/L_{\min}	Доля мономерных частиц	Начальная вероятность кластер-кластерной агрегации P_{c1-c1}
0	0	1	0,18	1,40	1,47	0,28
6	1	2	0,27	1,75	0,18	0,67
6	3	3	0,48	2,17	0,04	0,92

агрегация (преимущественно по механизму кластер–кластер) протекала в коагуляционной камере.

Производя отбор проб с помощью термоосадителя 5 (рис. 9а) из камеры в различные моменты времени, удается проследить за влиянием эффекта предварительной модификации на изменение структуры фрактальных кластеров в процессе роста. Значения фрактальной размерности D_x и радиуса гирации R_g в зависимости от параметров исходной дисперсной системы (табл. 5) представлены на рис. 10.

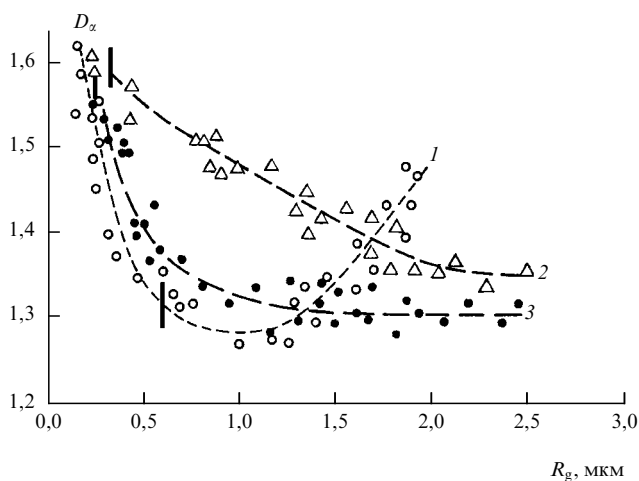


Рис. 10. Зависимость фрактальной размерности D_x от радиуса гирации R_g кластеров. Кривые 1–3 соответствуют параметрам дисперсной системы, приведенным в табл. 5. Вертикальные линии указывают на границы перехода системы в режим кластер-кластерной агрегации ($P_{cl-cl} = 1$)

Приведенные данные показывают, что фрактальная размерность, а следовательно, и структура кластеров в процессе их роста претерпевают изменение, причем в зависимости от характера этого изменения на графиках $D_x(R_g)$ можно выделить два различных участка.

На первом участке, в области малых размеров частиц, происходит общее для всех кривых уменьшение значения D_x , обусловленное формированием на ранней стадии роста структур с ярко выраженной анизотропией формы. На втором участке, при $R_g \geq 1,5$ мкм, отчетливо прослеживается влияние начальных параметров дисперсной фазы на структуру уже сформировавшихся агрегатов.

Как видно из рис. 10, при ассоциации частиц, модифицированных в сепараторе, вырастают сильно разреженные структуры с низкими значениями D_x , тогда как из немодифицированных частиц (кривая 1) образуются относительно компактные кластеры с более высокой фрактальной размерностью.

Характерно также, что в пределах экспериментально изученных времен коагуляции для модифицированных частиц, агрегирующих с высокими значениями P_{cl-cl} , удается обнаружить переход от масштабной инвариантности внутренней структуры отдельных кластеров ($D_x = f(R_g)$) к самоподобию всего ансамбля агрегирующих частиц ($D_x = \text{const}$). При этом, чем выше значения P_{cl-cl} , тем раньше система входит в автоматическую область.

4.2. Газодинамика фрактальных кластеров и аэрогелей

Наиболее наглядно эффект модификации структуры проявляется при изучении аэродинамических свойств агрегатов. Аэродинамические свойства определялись по данным измерений скорости гравитационного осаждения частиц.

Для определения скорости осаждения частиц в коагуляционной камере 3 устанавливались две подложки 4 (рис. 9а), предназначенные для отбора осевших частиц. Размещение дополнительной подложки в верхней части камеры продиктовано необходимостью учета искажений спектра размеров и плотности числа кластеров, возникающих за счет броуновской диффузии агрегатов на стенки камеры.

Из данных электронно-микроскопического анализа определялась функция распределения осевших частиц по размерам $n_g(L)$, которая аппроксимировалась с 10 %-ной погрешностью гамма-распределением. Скорость осаждения кластеров размером $L = L_{\text{max}}$ находилась из выражения

$$V(L) = \frac{n_g(L)}{n(L)\Delta t}, \quad (35)$$

где $n(L)$ — функция распределения частиц по размерам в коагуляционной камере, усредненная за время осаждения $\Delta t = 60$ мин.

Полученные результаты представлены на рис. 11а. Из рисунка видно, что фрактальные кластеры обладают высокой седиментационной устойчивостью, причем в области больших размеров наблюдается anomальная (по сравнению со стоксовой — кривая 4) зависимость скорости осаждения.

В действительности полученные данные отражают один из основных признаков, характеризующих фрактальный объект: средняя плотность кластера по мере его роста убывает по закону

$$\rho(R) \sim \rho_0 \left(\frac{r_0}{R} \right)^{3-D}, \quad (36)$$

где ρ_0 и r_0 — плотность и размер первичных ядер.

Следствием низкой плотности фрактальных кластеров является малое (по отношению к эквивалентному радиусу $R_{\text{eq}} = N^{1/3}r_0$) значение аэродинамического (стоксового) радиуса R_{aer} [57]. Из рис. 11б видно, что различие между R_{aer} и R_{eq} в большей степени проявляется для агрегатов, образованных при кластер-кластерной ассоциации модифицированных частиц (кривая 3).

Анализ аэродинамического поведения фрактальных кластеров в гравитационном и электрическом полях лежит в основе "in situ"-методов определения фрактальной размерности [58], основанных на соотношениях связи между плотностью, фрактальной размерностью кластера и его стандартными геометрическими характеристиками.

Так, эквивалентный и седиментационный радиусы кластера связаны между собой следующим образом [59]:

$$R_{\text{eq}} = R_s^{2D/3(D-1)}. \quad (37)$$

Используя это соотношение и определяя независимо R_{eq} (например, путем счетно-взвешивающего анализа) и R_s (по

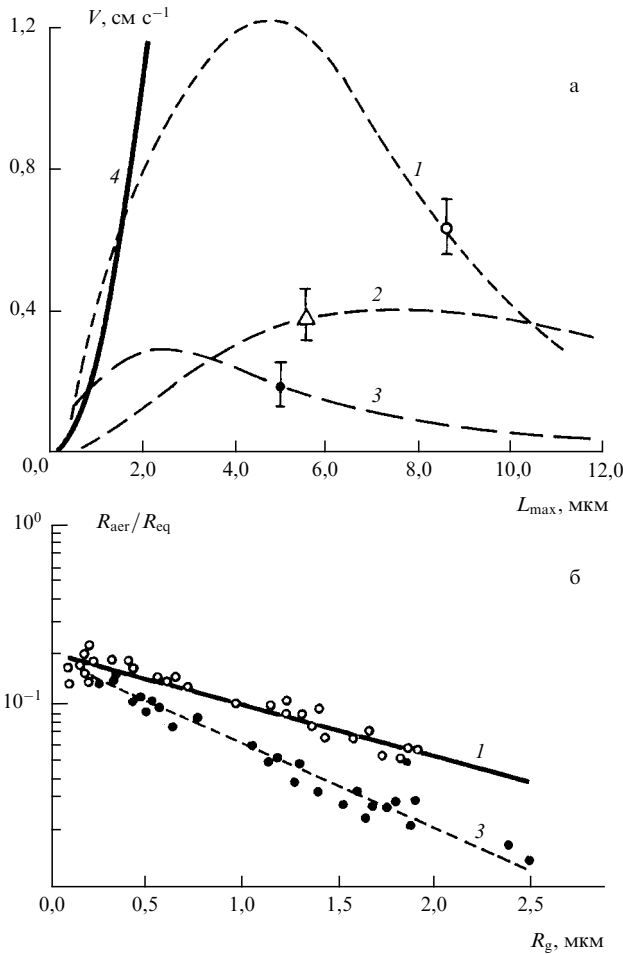


Рис. 11. Аэродинамические свойства фрактальных кластеров: (а) скорость гравитационного осаждения v в зависимости от линейного размера L_{\max} (кривая 4 рассчитана по формуле Стокса [33]); (б) приведенный аэродинамический радиус $R_{\text{аер}}/R_{\text{eq}}$ в зависимости от радиуса гирации R_g . Обозначения те же, что и на рис. 10

данным седиментационных измерений), можно рассчитать фрактальную размерность агрегата.

Однако формула (37) справедлива в приближении стоксового режима кластера в газовой среде, которое нельзя считать достаточно корректным. Хотя размеры самого агрегата, как правило, значительно превышают длину свободного пробега молекул в газе, диаметр исходных дисперсных частиц сравним, а часто и гораздо меньше этой величины.

В [60] показано, что в силу структурных особенностей фрактальных агрегатов сила сопротивления среды определяется рассеянием молекул газа на первичных элементах структуры. Соответствующая этому механизму рассеяния длина свободного пробега молекул λ_f при средней плотности числа частиц в кластере

$$n = \frac{(R/r_0)^D}{4\pi R_0^3/3} \quad (38)$$

определяется из соотношения

$$\lambda_f = \frac{1}{\pi r_0^2 n} \approx R \left(\frac{r_0}{R} \right)^{D-2}. \quad (39)$$

Согласно выражению (39) для фрактальных кластеров с $D < 2$ выполняется условие $\lambda_f > R$, позволяющее

рассматривать результирующую силу сопротивления как сумму сил сопротивления всех частиц в агрегате:

$$F = \frac{32}{3v_T} N r_0^{2-D} k_B T = \frac{8}{3} N r_0^{2-D} (2\pi m k_B T)^{1/2}, \quad (40)$$

где N — плотность числа молекул газа, v_T — их средняя тепловая скорость.

Условие применимости формулы Стокса для силы сопротивления движению агрегата имеет вид

$$\lambda \ll R, \quad \lambda_f \ll R, \quad (41)$$

где λ — длина свободного пробега молекул относительно столкновения друг с другом. Видно, что для фрактальных агрегатов, получаемых газозольным способом, условие (41) не выполняется, в силу чего формула Стокса и соотношение (37) для таких систем неприменимы.

Последний вывод наглядно иллюстрируют экспериментальные зависимости $v(L_{\max})$, показывающие сильное отличие от соответствующей кривой для стоксовых частиц (рис. 11а).

Молекулярно-кинетическая природа процессов переноса характерна и для макроскопических аэрогелеподобных структур. В частности, сопротивление Δp , создаваемое потоку газа j материалом аэрогеля в виде пластины, согласно [60] определяется соотношением

$$j = \frac{3\Delta p}{2l\rho S \bar{\rho} \sqrt{2mk_B T/\pi}}, \quad (42)$$

где ρ — плотность газа, l — толщина пластины, S и $\bar{\rho}$ — удельная поверхность и средняя плотность материала соответственно.

Выражение (42) представляет собой форму закона Дарси для высокопористых систем, удовлетворяющих условиям

$$\lambda \gg r_0, \quad l \gg R_c, \quad (43)$$

где R_c — характерный размер области, внутри которой система обладает фрактальными свойствами.

Аэрогели, полученные в результате релаксации аэрозольной плазмы, представляют собой сильно разреженные структуры в виде переплетенных тончайших нитей диаметром, сравнимым с размером образующих их первичных ядер (10–30 нм). По сравнению с другими волокнистыми материалами такие структуры отличаются высокой удельной поверхностью и малым аэродинамическим сопротивлением. Сочетание этих свойств обеспечивает эффективную фильтрацию газов от дисперсных примесей.

В качестве иллюстрации в табл. 6 приведены результаты сравнительного эксперимента по эффективности захвата частиц NaCl аэрогелем углерода и стандартным аэрозольным фильтром типа АФА-ВП. Последний изготовлен из перхлорвиниловых полимерных волокон. Эффективность захвата частиц оценивалась по коэффициенту проскока в виде отношения числа частиц, прошедших через фильтр, к исходному числу. Измеренные характеристики фильтров получены при линейной скорости потока 1,8 см с⁻¹.

Из табл. 6 видно, что при равном сопротивлении потоку аэрогелевые фильтры обладают более высокой эффективностью захвата. Однако наилучший результат

Таблица 6. Коэффициент проскока частиц NaCl

Тип фильтра	Δr , мм. вод. ст.	Размер частиц, мкм				
		0,05	0,1	0,2	0,5	1
Аэрогель углерода	6	0,04	0,12	0,22	0,17	< 0,02
АФА-ВП	6	0,09	0,22	0,30	0,16	< 0,02
Аэрогель углерода, нанесенный на фильтр АФА-ВП	8	0,04	0,05	0,07	0,10	< 0,02

по очистке газа достигается при модификации фильтра АФА-ВП аэрогелевым. Микроструктура образующегося при этом материала представлена на рис. 12.

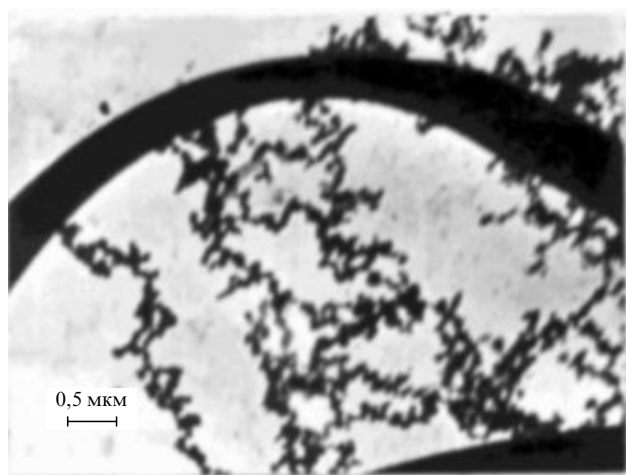


Рис. 12. Микроструктура волокон полимерного фильтра, модифицированного кластерами углерода нитевидной формы

Из микрофотографии хорошо видно, что нитевидные структуры углерода значительно увеличивают поверхность системы, тем самым повышая эффективность захвата частиц, главным образом за счет эффекта касания и электростатического притяжения [61]. При этом существенно, что в среднем трехкратное увеличение эффективности захвата частиц (в области размеров 0,1–0,5 мкм) сопровождается лишь незначительным увеличением сопротивления потоку.

4.3. Адсорбция и капиллярная конденсация на фрактальных структурах

В плане диагностики структуры фрактальных материалов определенный интерес представляют исследования их адсорбционных свойств, включая область капиллярной конденсации. Применительно к фрактальным кластерам, получаемым в газовой фазе, провести такого рода исследования на уровне отдельных микроскопических образований не представляется возможным.

Однако учитывая, что характерный размер адсорбируемых молекул существенно меньше размера первичных частиц, образующих кластер, можно заключить, что структурозависимая информация адсорбционных свойств сохранится и для ансамбля связанных кластеров. Такая макросистема из "замороженных" фрактальных кластеров представляет собой разновидность аэрогеля и является более удобным объектом с точки зрения техники эксперимента.

4.3.1. Исследование адсорбции на фрактальных структурах. Получение и концентрирование фрактальных агрегатов в виде аэрогеля PbI_2 осуществлялось непосредственно в электродиффузионном сепараторе (рис. 9б). С этой целью в качестве электрода во всех каскадах использовалась мелкоячеистая сетка с шагом 70 мкм.

Процесс роста кластеров в видоизмененном сепараторе во многом повторяет уже рассмотренные нами ранее (см. раздел 3.1) стадии формирования агрегатов. Исключение составляет конечный этап формирования агрегатов. Его особенность состоит в том, что при прохождении аэродисперсной системы сквозь сетчатый электрод с мелкой ячейкой вследствие поляризационного взаимодействия, а также в результате действия инерционных сил значительная часть частиц оседает на его поверхности, образуя гигантский макрокластер, равномерно покрывающий электрод в виде "шубы" толщиной несколько миллиметров.

На концах нитевидных образований агрегатов возникает эффект усиления напряженности электрического поля, благодаря которому новые кластеры из газовой фазы присоединяются к уже осевшим преимущественно вдоль этих направлений, образуя тем самым разреженную крупноячеистую структуру (см. ниже рис. 14).

Существенно, что при таком способе рост аэрогеля происходит как за счет присоединения первичных частиц, так и за счет уже сформировавшихся кластеров, причем последний механизм приводит к более быстрой экранировке внутренних слоев аэрогеля и, следовательно, к уменьшению его средней плотности.

Изменяя напряженность электрического поля, можно менять долю первичных частиц в аэродисперсной системе, а значит, и видоизменять структуру формируемого аэрогеля [62].

Частицы, не захваченные на первом электроде, поступают в следующий каскад, где процессы роста и осаждения повторяются. Полученный таким образом и извлеченный с поверхности электродов аэрогель представляет собой высокопористое вещество с насыпной плотностью 0,01–0,03 г см⁻³ в зависимости от напряженности электрического поля.

Для образцов аэрогеля PbI_2 определена удельная поверхность, которая рассчитывалась (согласно теории Брунауэра–Эммета–Тейлора [55, 63]) по измерениям адсорбции азота методом непрерывного потока на сорбтографе GHS (Япония).

Как и следовало ожидать, влияние электрического поля на процессы роста аэрогеля проявляется в формировании более разреженных структур, фрактальная размерность которых практически линейно убывает с ростом напряженности поля (рис. 13а). Существенно также, что аэрогели с разреженной структурой обладают и более развитой удельной поверхностью, о чем свидетельствует зависимость $S(D)$, представленная на рис. 13б.

Характер зависимости $S(D)$, а также анализ электронно-микроскопических изображений (рис. 14), позволяют заключить, что изменение удельной поверхности аэрогеля происходит главным образом за счет изменения среднего координационного числа ν в агрегате.

Действительно, удельная поверхность для системы неконтактирующих частиц определяется их суммарной поверхностью. В случае гладких монодисперсных сфер с радиусом r_0 и плотностью ρ_0 она определяется выражением

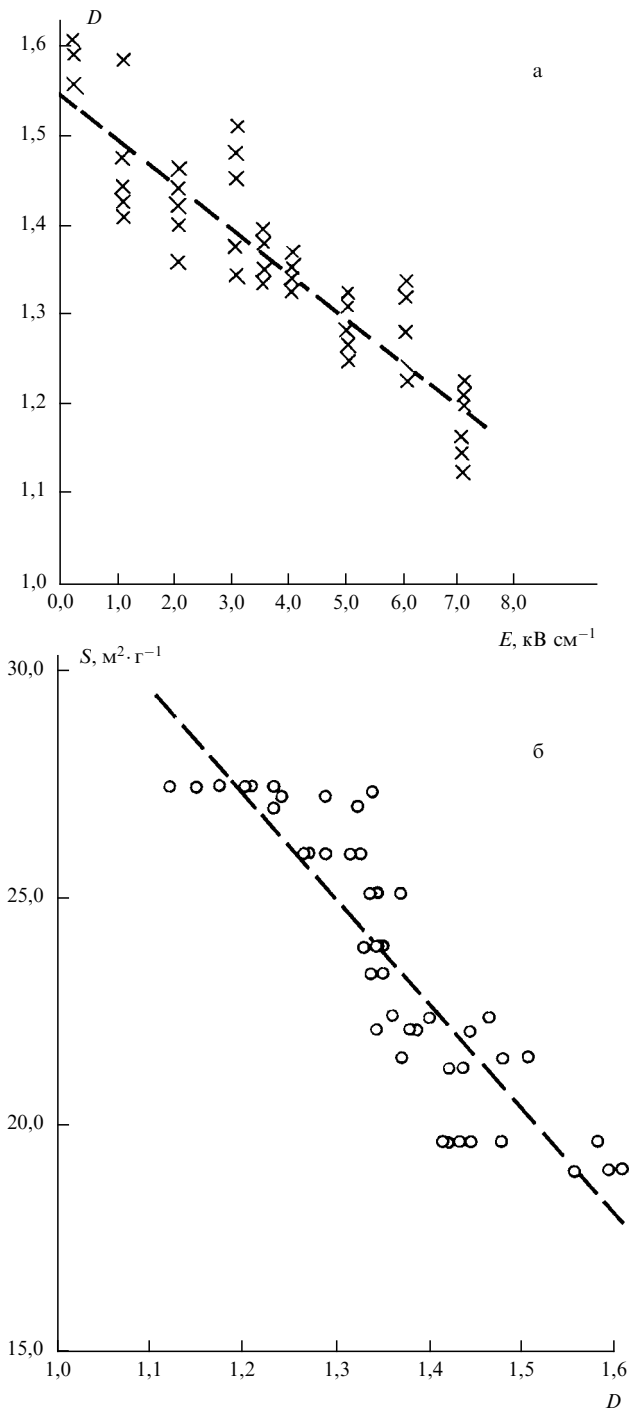


Рис. 13. Модификация структуры аэрогеля электрическим полем: (а) зависимость фрактальной размерности от напряженности поля; (б) зависимость удельной поверхности от фрактальной размерности

$$S_0 = \frac{3}{r_0 \rho_0}. \quad (44)$$

Процесс агрегации приводит к уменьшению поглощающей поверхности системы на величину, равную суммарной площади контактов между частицами. Таким образом, для удельной поверхности аэрогеля можно записать приближенное выражение в виде

$$S = S_0 \left(1 - \frac{S_{\text{cont}}}{S_{\text{part}}} v \right), \quad (45)$$

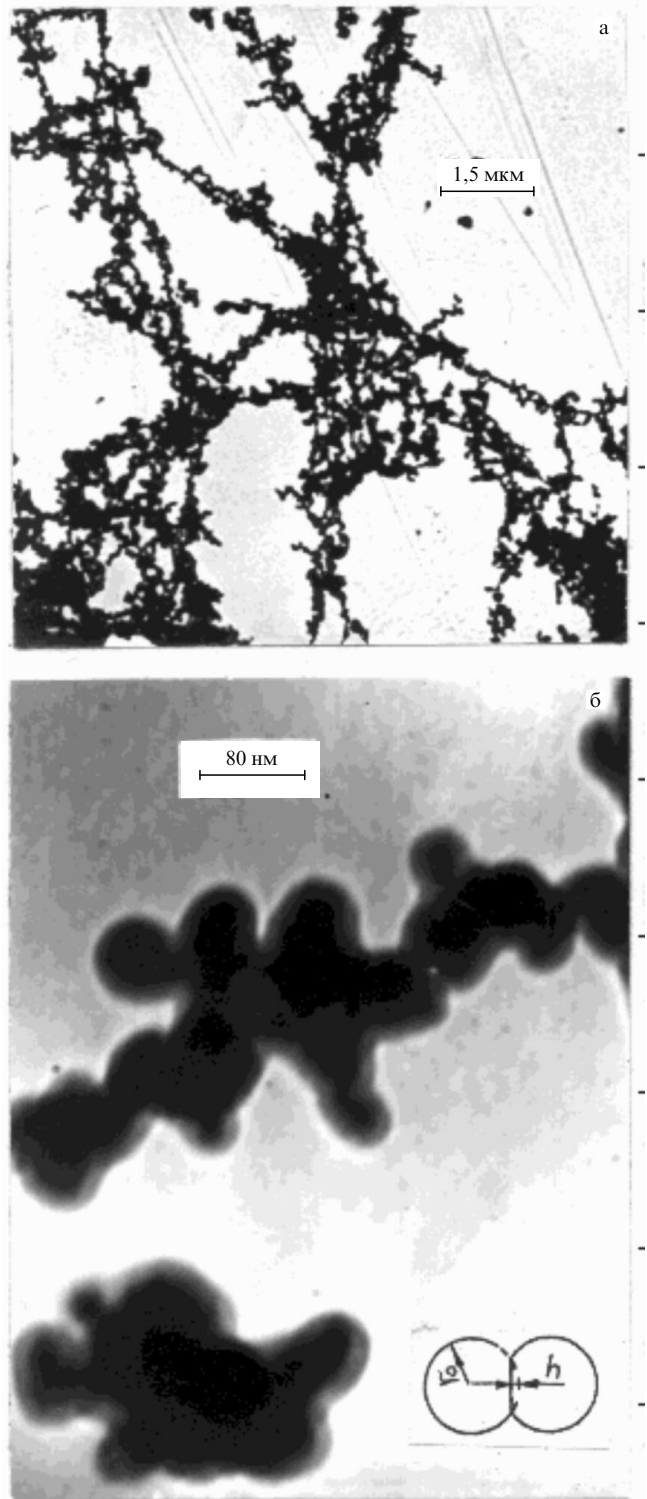


Рис. 14. Фрагмент структуры аэрогеля, полученного в электрическом поле напряженностью 12 kV cm^{-1} : (а) увеличение 10 000; (б) увеличение 260 000

где S_{part} — средняя площадь поверхности отдельной частицы, а S_{cont} — средняя площадь единичного контакта между частицами.

В рамках применимости формулы (45) зависимость удельной поверхности образца от его микроструктуры полностью обусловлена изменением среднего координационного числа v , которое связано с фрактальной

размерностью и радиусом гирации через соотношение $v \sim R_g^{2D-d}$ [9].

Соответствующие оценки показывают, что для кластеров со структурой типа связанных петель в первом приближении можно положить, что

$$v = \eta D, \quad (46)$$

причем $\eta \rightarrow 2$, если радиус кластера $R \rightarrow \infty$. Анализ микрофотографий позволяет оценить значение этого коэффициента для реальных объектов. В частности, для исследованных аэрогелей $\eta = 1,8 \pm 0,5$.

С учетом выражений (45), (46) связь между удельной поверхностью и фрактальной размерностью можно представить в виде зависимости

$$S = S_0 \left(1 - \frac{S_{\text{cont}}}{S_{\text{part}}} \eta D \right), \quad (47)$$

линейный характер которой находится в хорошем согласии с результатами измерений (рис. 13б).

Наилучшее сглаживание экспериментальных данных по формуле (47) достигается при $S_{\text{cont}}/S_{\text{part}} = 0,21$. Близкое значение для доли поверхностного контакта, равное $0,20 \pm 0,08$, получено по данным обработки микрофотографий, представленных на рис. 14, с использованием соотношения $S_{\text{cont}}/S_{\text{part}} = h/2r_0$, в котором предполагается, что зона контакта имеет форму сферического сегмента высотой h .

Из рис. 14 и выражений (46), (47) следует, что удельная поверхность неконтактирующих частиц ($v = 0$) в данном эксперименте $S_0 = 53 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, в то время как расчет по формуле (45) для среднего радиуса $r_0 = 18 \text{ нм}$ дает $S'_0 = 27 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Несоответствие этих значений, скорее всего, является результатом пренебрежения шероховатостью поверхности. Следовательно, отношение S_0/S'_0 , равное в данном случае 1,95, может служить мерой шероховатости первичных ядер.

Таким образом, данные измерений удельной поверхности и морфологического анализа частиц позволяют заключить, что основными факторами, определяющими поверхность аэрогеля, являются суммарная площадь контакта и шероховатость первичных ядер. При этом шероховатость является константой поверхности и определяется условиями генерации первичных частиц, тогда как суммарная площадь контакта — переменная величина, зависящая от среднего координационного числа i , в конечном счете, от фрактальной структуры аэрогеля.

4.3.2. Капиллярная конденсация. Структура мезопор.

Изучение особенностей капиллярной конденсации проводилось на аэрогелях Vi_2O_3 [64], полученных по методике, аналогичной рассмотренной выше. Исключение составляет начальный этап генерации первичных частиц.

В качестве исходного вещества для получения первичных частиц служил металлический висмут, пар которого при смешении с потоком воздуха при температуре 1140 К окислялся до формы соответствующего оксида, а затем при резком охлаждении конденсировался в первичные ядра размером $20 \pm 8 \text{ нм}$. В зависимости от напряженности поля в электростатическом коагуляторе (модификаторе) получались аэрогели с различными структурными характеристиками.

Исследование капиллярной конденсации на полученных образцах проводилось методом равновесного элюирования [65] с использованием бензола в качестве адсорбата. Из уравнения Кельвина [66] и изотерм адсорбции восстанавливались функции распределения объема пор по значениям эффективных радиусов.

Характерные спектры для трех значений фрактальной размерности D изображены на рис. 15а. Из рисунка видно, что с уменьшением значения D исходный спектр трансформируется в систему с многомодовым распределением пор, причем расстояние между модами увеличивается. Совместный анализ спектров и микрофотографий позволяет заключить, что наблюдаемые закономерности связаны с изменением фрактальной структуры аэрогеля.

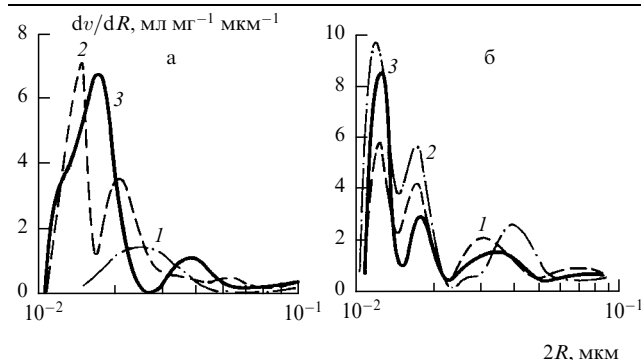


Рис. 15. Распределение объема пор по значениям эффективных радиусов: (а) при средних значениях фрактальной размерности D , равных 1,60 (1), 1,57 (2), 1,50 (3); (б) при давлениях на образец (в кПа) 0,013 (1), 12,6 (2), 122,6 (3)

Действительно, в зависимости от напряженности поля в модификаторе первичные кластеры формируются из структурных элементов различной длины. С ростом напряженности поля доля первичных нитевидных структур в спектре размеров увеличивается. Поэтому спектр пор в макроагрегате, составленном из этих элементов, смещается в область больших размеров, а число мод в нем постепенно сокращается (рис. 15а, кривая 3).

Попытка осуществить контролируемое смещение спектра пор в область малых размеров предпринята нами в эксперименте по деформации структуры аэрогеля. Возможные механизмы, приводящие к уплотнению структуры фрактального агрегата, рассмотрены в [67].

Существенно, что процесс реструктурирования является длительным и имеет характерные времена от 1 ч до нескольких суток. Чтобы ускорить этот процесс и придать ему управляемый характер, исходный образец помещался в центрифугу и в течение 5 мин выдерживался под нагрузкой, задаваемой угловой скоростью центрифуги. Характерные спектры пор для образцов аэрогеля, полученных таким образом, представлены на рис. 15б.

Из рисунка видно, что влияние нагрузки на поры различных размеров не одинаково. Наиболее отчетливо оно прослеживается для пор в области 8 нм и выше. При этом первоначально с ростом давления относительное содержание таких пор увеличивается (кривая 2), что обусловлено разрушением более крупных, а следовательно, и менее устойчивых пор.

Дальнейшее увеличение нагрузки на образец приводит к обратной зависимости (кривая 3). При таких нагрузках перераспределение в спектре происходит за счет деформации первичных ядер. Проявление этого эффекта хорошо видно для больших пор (более 8 нм) и менее заметно для мелких (с размером около 5 нм), образованных из двух-трех частиц.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что фрактальные структуры, полученные газофазным методом и состоящие из слабосвязанных частиц нанометрового диапазона, могут быть модифицированы с помощью внешних полей. При этом экспериментальные данные по адсорбции в области капиллярной конденсации позволяют определить изменение пористости объекта.

В результате внешнего воздействия на материал спектр распределения его пор по эффективным радиусам смещается в область меньших размеров. В целом рассмотренные способы воздействия на структуру создают предпосылки для целенаправленного изменения адсорбционных характеристик аэродисперсных объектов.

5. Заключение

Дисперсная система в условиях, когда коагуляция является доминирующим механизмом ее релаксации, эволюционирует с образованием фрактальных кластеров — самоподобных агрегатов большого числа первичных частиц. Эти объекты можно рассматривать как некоторое промежуточное состояние вещества при переходе от неконденсированной фазы к конденсированной. Возникновение подобных структур представляет собой достаточно распространенное явление и наблюдается во многих физических, химических и биологических процессах.

Интерес к изучению фрактальных структур в газовой фазе постоянно растет. В последние годы он во многом обусловлен результатами теоретических и экспериментальных исследований по моделированию шаровой молнии. Есть основания полагать, что именно фрактальная структура плазмодов (например, инициируемых эрозионным разрядом) лежит в основе уникальных физических свойств этих долгоживущих и энергоемких плазменных образований, приближающихся по своим свойствам к природным шаровым молниям.

Тема фрактальных структур ставит перед исследователями много интересных задач, к числу которых относится проблема взаимосвязи размерности и свойств системы. В физике конденсированного состояния эта проблема активно изучалась на примере тонких пленок. Уже в 70-х годах было убедительно показано, что с точки зрения их свойств размерность не является топологической константой. Напротив, одни и те же объекты в разных случаях демонстрируют свойства как двухмерных, так и трехмерных систем. Возникшее в результате новое направление "физика пониженной размерности" существенно расширило наши представления о природе процессов в таких системах и тем самым обеспечило практический выход на целый ряд проблем материаловедения.

В физике фрактальных систем концепция размерность-свойства приобретает еще большую значимость, так как в данном случае она выступает в роли основного

методологического инструмента. Именно с этих позиций мы и пытались представить результаты экспериментальных исследований, обращая главное внимание на связь фрактальной размерности с аэродинамическими или сорбционными свойствами объекта.

Представляется, что дальнейший прогресс в изучении свойств фрактальных агрегатов неразрывно связан с решением комплекса задач по генерации фрактальных кластеров с заданным морфологическим строением. Из материала, приведенного в обзоре, следует, что универсального подхода к решению этих задач не существует. В каждом конкретном случае методика получения образцов различна и зависит от целого ряда факторов, учитывающих как природу исходного материала, так и методы его перевода в конденсированную фазу. Однако нет сомнения в том, что дальнейшее развитие техники и методики эксперимента позволит получить новые данные, отражающие специфику физико-химических свойств фрактальных агрегатов, исследование которых представляет собой одно из перспективных направлений современной физики.

Список литературы

1. Mandelbrot B B *Fractals: Form, chance and dimension* (San Francisco: Freeman, 1977)
2. Coleman P H, Pietronero L H *Phys. Rep.* **213** 311 (1992)
3. Meakin P *Phase transitions and critical phenomena* (L.: Academic Press, 1988)
4. Vicsek T *Fractal growth phenomena* (Singapore: World Scientific, 1989, 1991)
5. Смирнов Б М *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991)
6. Berry M V, Percival I C *Opt. Acta* **33** 577 (1986)
7. Pearson A, Anderson R W *J. Am. Phys. Soc.* **48** 5865 (1993)
8. Colbeck I, Appleby L, Hardman E J *J. Aerosol. Sci.* **21** 327 (1990)
9. Meakin P *Rev. Geophys.* **29** 317 (1991)
10. Wiltzius P *Phys. Rev. Lett.* **58** 710 (1987)
11. Chen Z-Y, Meakin P *Phys. Rev. Lett.* **59** 2121 (1987)
12. *Fractals in physics* (Eds L Pietronero, E Tosatti) (Amsterdam: North-Holland, 1988)
13. Лушников А А и др. *УФН* **161** (2) 113 (1991)
14. Смирнов Б М *УФН* **152** 133 (1987)
15. Forrest S R, Witten T A *J. Phys. A* **12** 109 (1979)
16. Лушников А А, Пахомов А В, Черняев Г А *ДАН СССР* **292** 86 (1987)
17. Lushnikov A A, Maksimenko V V, Pakhomov A V *J. Aerosol. Sci.* **20** 165 (1989)
18. Matsumoto O, Oonuma H, Uyama H *J. Electrochem. Soc.* **139** L8 (1992)
19. Ugarte D *Chem. Phys. Lett.* **198** 595 (1992)
20. Михайлов Е Ф, Власенко С С *Хим. физ.* **9** 1580 (1990)
21. Смирнов Б М *ТВТ* **29** 418 (1991)
22. Биберман Л М, Воробьев В С, Якубов И Т *Кинетика низкотемпературной плазмы* (М.: Наука, 1982)
23. Смирнов Б М *ТВТ* **24** 239 (1986)
24. *Справочник по неорганическим соединениям* (Ред. А.Н. Ефимов) (М.: Химия, 1983)
25. Аршинов А А, Мусин А К *ДАН СССР* **118** 461 (1958)
26. Аршинов А А, Мусин А К *ДАН СССР* **120** 747 (1958)
27. Einbinder H J *Chem. Phys.* **26** 948 (1957)
28. Воронцов-Вельяминов П Н, Шевкунов С В *Физ. плазмы* **4** 1354 (1978)
29. Шевкунов С В, Воронцов-Вельяминов П Н *Хим. физ.* **12** 83 (1993)
30. Лукин А Я, Степанов А М *ФГВ* **19** (4) 45 (1983)
31. Brown W D, Ball R C *J. Phys. A* **18** L517 (1985)
32. Meakin P, Family F *Phys. Rev. A* **36** 5498 (1987)
33. Фукс Н А *Механика аэрозолей* (М.: Изд-во АН СССР, 1955)
34. Jullien R, Meakin P *J. Colloid Interface Sci.* **124** 265 (1989)

35. Нитман И, Даккор Ж, Стенли Х, в кн. [12] с. 266
36. Аллен А, Клуатр М, в кн. [12] с. 395
37. Robison D J, Earnshaw J C *Phys. Rev. A* **46** 2045 (1992)
38. Федер Е *Фракталы* (М.: Мир, 1991)
39. Botet R, Jullien R J. *Phys. (Paris)* **46** 1543 (1985)
40. Liebovitch L S, Toth T *Phys. Lett. A* **141** 386 (1989)
41. Мандельброт Б, в кн. [12] с. 9
42. Михайлов Е Ф, Власенко С С *Хим. физ.* **10** 1017 (1991)
43. Смирнов Б М *Проблемы шаровой молнии* (М.: Наука, 1988)
44. Туркевич Л А, Шер Г, в кн. [12] с. 310
45. Плишке М, Рац З, в кн. [12] с.301
46. Смирнов Б М *УФН* **149** 177 (1986)
47. Волощук В М *Кинетическая теория коагуляции* (Л.: Гидрометеоздат, 1984)
48. Vicsek T, Family F *Phys. Rev. Lett.* **52** 1669 (1984)
49. Эрнст М, в кн. [12] с. 339
50. Jullien R, Botet R, Kolb M *Phys. Rev. Lett.* **51** 1123 (1983)
51. Максименко В В, Крикунов В А, Лушников А А *ЖЭТФ* **102** 1571 (1992)
52. Максименко В В, Крикунов В А, Лушников А А *ЖЭТФ* **103** 1010 (1993)
53. Максименко В В, Крикунов В А, Лушников А А *Письма в ЖЭТФ* **57** 204 (1993)
54. Pfeifer P, Anvir D J. *Chem. Phys.* **79** 3566 (1983)
55. Pfeifer P, Obert M, Cole M W *Fractal in the nature sciences* (Princeton: Princeton University Press, 1989)
56. Schmidt-Ott A J. *Aerosol. Sci.* **19** 553 (1988)
57. Михайлов Е Ф, Власенко С С *Хим. физ.* **11** 571 (1992)
58. Емен Е П, Новоселова А Э, Полуэктов П П *УФН* **164** 1 (1994)
59. Magill J J. *Aerosol. Sci.* **21** S165 (1990)
60. Smirnov B M *Physics Scripta* **49** 615 (1994)
61. Hinds W C *Aerosol technology* (N. Y. : John Wiley & Sons, 1982)
62. Михайлов Е Ф, Власенко С С, Рышкевич Т И *Хим. физ.* **11** 996 (1992)
63. Брунауэр С *Адсорбция газов и паров* (М.: ИЛ, 1948)
64. Михайлов Е Ф, Власенко С С, Рышкевич Т И *Хим. физ.* **12** 1159 (1993)
65. Кельцев Н В *Основы адсорбционной техники* (М.: Химия, 1984)
66. Грег С, Синг Х *Адсорбция, удельная поверхность и пористость* (М.: Мир, 1984)
67. Meakin P, Jullien R J. *Colloid Interface Sci.* **127** 265 (1989)

THE GENERATION OF FRACTAL STRUCTURES IN GASEOUS PHASE

E.F. Mikhailov, S.S. Vlasenko

Physic Research Institute, St. Petersburg State University
ul. Ulyanovskaya 1, 198904 Petrodvorets, St. Petersburg
Tel. (7-812) 428-45 72
Fax (7-812) 428-72 40
E-mail: mikh@acro.phys.pu.ru

Peculiarities of the fractal cluster growth in the gaseous phase are analyzed. The action of thermal and ionized particles on the structure of forming aggregates is considered. The special attention is paid to the analysis of experimental methods of generation of fractal clusters. The role of charges and electric fields in the growth of fractal structures is demonstrated. The influence of fractal objects geometry on their aerodynamic, absorption and kinetic parameters is analysed on the basis of experimental data.

PACS numbers: 36.40.+d, 47.53.+n, 61.43.Hv, 83.30.Nr

Bibliography — 67 references

Received 30 June 1994, revised 26 October 1994

Просим подписчиков прислать заполненный бланк в МП "ЦЕНТРЭКС"

✂ -----

Ф. И. О.
или
Организация
АДРЕС ДОСТАВКИ (с почтовым индексом)
.....
Тел. (дом.) Тел. (служ.)
Факс E-mail
Профессия
Место работы
Должность.....
Ученая степень Звание
Область научных интересов.....
..... (Пишите, пожалуйста, разборчиво!)

ЛИСТ ПОДПИСЧИКА
журнала "Успехи физических наук"
(Подписка на 1995 год)

Дата платежа
Название банка
(номер почтового отделения).....
Номер кассового аппарата
Номер квитанции.....
С какого времени являетесь подписчиком
журнала "УФН"
.....