

知识介绍

纳米粒子聚集过程的计算机模拟

蒋 新

(浙江大学材料与化工学院, 浙江 杭州 310027)

摘要: 纳米粒子聚集形成的聚集体在结构上往往具有分形特性, 描述聚集过程的计算机模型可分为粒子聚集模型和团簇聚集模型, 前者适用于粒子在电极上的沉积过程, 后者在普通的气相法和液相法的纳米粒子制备领域中有更高的普适性。根据不同过程中的关键因素, 发展了扩散控制、反应控制、静电屏蔽、结构重排等模型。

关键词: 聚集模型; 分形; 纳米粒子

中图分类号: TQ01

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)07-0056-04

Aggregation simulation of nano-particles

JIANG Xin

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The structure of nano-particle aggregates can be described in terms of the concepts of fractal geometry. The basic computer models are divided into particle-cluster and cluster-cluster aggregation models. The former is suitable for aggregation on electrode surface and the latter has practical application in the ordinary nano-particles system in gas and liquid. Varieties of models, such as diffusion-limited, reaction-limited, electrostatic and restructured models, are proposed for special aggregation with different determining factors.

Key words: aggregation models; fractal; nano-particles

纳米粒子的表面能大, 表面活性高, 往往具有较强的聚集倾向。粒子的聚集过程以及形成的聚集体的结构对产品的应用性能及粉体的质量有着重要的影响。对聚集过程的研究方法之一就是应用计算机仿真模型进行模拟, 这些模拟已由最初的简单模型发展到能描述非平衡态、静电屏蔽、结构重排等较为复杂的聚集过程, 虽然与真实过程相比, 这些模型远非完善, 只能看作是一些简化的、极端的情况^[1-3], 但是它们为我们了解真实过程提供了理论指导。

已有的实验和模拟研究表明, 粒子聚集过程产生的聚集体具有分形结构, 结构上的分形特性又反作用于下一步的聚集行为, 因此通常称之为分形聚集过程。对大粒子而言, 这种结构不稳定, 极易被破坏; 而对纳米粒子而言, 一般的剪切力、重力不会对结构产生较强的破坏作用, 结构上的分形特性往往得以保存, 这种特性不但影响沉降、过滤、干燥等后

处理过程, 也决定粉体产品中的应用中的再分散性能。通过对聚集过程的研究, 掌握各因素的作用规律, 为控制聚集的进程和纳米产品结构提供了可能。

实际上, 用计算机模拟粒子的聚集生长过程的想法很早就已提出。1959年, Vold^[4] 提出一个弹道生长模型, 并产生了一个含有 2 000 个粒子的具有自仿射分形表面的聚集体。但真正大规模的模拟聚集生长过程, 只能是在计算机技术飞速发展的今天。在模拟中, 单个粒子聚集后形成的聚集体被称为团簇, 根据团簇与团簇之间能否聚集, 已有的模型可分为粒子聚集 (Particle-Cluster Aggregation) 模型和团簇聚集 (Cluster-Cluster Aggregation, CCA) 模型, 下面分别介绍。

1 粒子聚集模型

这类模型一般是以一个粒子为种子, 其他粒子

按一定规则逐渐吸附在种子上,使种子逐步长大,也称为种子模型^[5-6],这种模型在一次仿真模拟过程一般只产生一个聚集体。这类模型的代表有 Eden 模型和 DLA 模型。

1.1 Eden 模型

Eden 在 1961 年提出一个简单模型,虽然它不能产生分形结构,但被认为是聚集的基本模型。该模型起初是用来解释肿瘤的生长,后来发现它同样可用于其他的许多物理过程。

模型是在 d 维空间的网格上构造聚集体,若 2 个粒子占据网格上最邻近的两个结点,则认为它们连成一个聚集体。仿真开始时首先在网格上选择一个结点,表示该结点被一个种子粒子占据。然后根据一定的规律随机选择该结点周边最邻近结点中的一点,表示在该结点被一粒子占据,并与种子粒子构成团簇,以后再从新构成的团簇最邻近的结点中选择一点,用粒子占据该结点。重复上述步骤,团簇就逐渐长大,最终形成一个大的聚集体^[7]。

根据确定粒子团簇最邻近结点被选择的概率的方法,可以得到该模型的三个不同版本:一,所有最邻近的结点具有同样的概率被选择;二,其概率正比于其最邻近的结点已被占据的数目;三,先在已占据的结点中随机选择一点,再从该结点周围最邻近的未被占据的结点中随机选择一点。Eden 模型所形成的结构是最致密的,即使在表面附近有小的空洞,也会很快被占据,因而它产生的聚集体不具有分形特性。

1.2 DLA 模型

扩散控制聚集 (Diffusion Limited Aggregation, DLA) 模型是 Witten 和 Sander^[8] 在 1981 年提出的。模型在二维网格上的仿真过程如下:在原点放置一种子粒子,以它为圆心,半径为 r_a 作一释放圆,再以 $r_b \gg r_a$ 作一吸收圆。从释放圆上随机选择一个结点,释放一个粒子,该粒子的每一步行走均从其 4 个邻近的结点中随机选择一个,粒子移动到该结点,当它到达种子粒子的最邻近结点,则被认为吸附在种子粒子上,成为构成团簇的一个粒子;若它行走远离中心的吸收圆上,该粒子就被放弃。然后继续从释放圆上产生新粒子,进行下一轮行走。通常可以把聚集体上离圆心最远的粒子与圆心距离加 5 作为 r_a 。中心团簇不断生长,最后得到一个聚集体,聚集体具有分形特性。该模拟过程也可在三维、甚至高维空间中进行,在不同维数空间得到的聚集体的分形维见表 1。

表 1 各种模型得到的聚集体的分形维的比较

维数	DLA	DLCA	RLCA	层状 RLCA
2	1.70	1.43	1.53	1.59
3	2.53	1.75	1.94	2.11

模型的非网格版本稍有不同,首先认为粒子为一定大小的球;其次不要求粒子一定处于网格的结点上,粒子可以向空间任一方向移动。仿真时,被释放的粒子每次在任一方向移动一个粒子直径的距离,然后检查是否与其他粒子重叠,不重叠则继续移动;若重叠,则退回到恰好与重叠粒子接触的位置,并粘附于此。DLA 模型也可以考虑粘附概率不为 1 的情况,即粒子并非一碰撞就粘附在一起,而是具有一定概率离开此结点继续运动。

DLA 模型研究的方便之处是可以平均场理论预测聚集体分形维 D_f 与模拟空间的维数 d 之间的关系:

$$D_f = \frac{d^2 + 1}{d + 1}$$

可以看出,不论是 Eden 模型,还是 DLA 模型,都存在一个中心的种子粒子,其他粒子都聚集在以它为基础形成的团簇上,这与一般的纳米粒子的聚集过程不同,而与带电粒子在电极上的聚集过程相类似。

2 团簇聚集模型

在这类模型中,体系中的所有粒子都在同时运动,相互之间都能聚集^[9]。纳米粒子在流体介质中扩散聚集过程往往采用这类模型描述,如空气中铁粒子的聚集和水溶液中的金溶胶聚集均是这种类型的聚集。团簇聚集模型直接对应于自然界的真实过程,它对各种物理、化学作用交错进行的复杂凝聚过程是比较成功的理论模式,例如胶体溶液中溶胶—凝胶转变,胶体粒子生长,雾滴、烟尘以及粒子的生长演化等过程,都可以通过在一定极限条件下给出的简单的团簇聚集模型来近似描述。

团簇聚集过程的计算机模型可以按不同的方式分类。如按粒子的运动轨迹分为弹道型和 Brownian 型;按粒子是否在网格上分为网格模型和非网格模型。而对实际过程有较强指导意义的是根据粒子碰撞后的粘附概率,分为扩散控制团簇聚集 (Diffusion Limited Cluster-Cluster Aggregation, DLCCA) 模型^[10] 和反应控制团簇聚集 (Reaction Limited Cluster-Cluster Aggregation, RLCCA) 模型,下面以二维网格空间中的

模拟过程为例对它们作简单介绍。

2.1 扩散控制团簇聚集模型

扩散控制团簇聚集是指粒子或粒子团簇一旦碰撞,就永久地聚集在一起,并保持相对位置的确定。该聚集过程在网格上的计算机仿真过程如下:用网格上的结点表示粒子,当粒子占据网格上相邻的结点时,就被认为聚集在一起;为减少有限体积的效应,采用周期性边界条件;初始, $N_0 = \rho L^d$ 个粒子被随机放置在网格结点上, d 为空间维数, $\rho \ll 1$, 表示体系中粒子的密度(粒子数与网格结点数的比值)。然后按一定规则,每一步随机选择一个粒子或团簇,使之在一随机选择的方向上移动一格,检查它是否与其他团簇相邻,若属于不同团簇的两个或更多的粒子占据相邻的结点,则认为这些团簇不可逆地粘附在一起,形成一个大的团簇,并一起运动。然后再随机选择一个粒子或团簇,进行下一步。随着时间增加,粒子团簇的数目减少,平均尺寸变大,体系中出现随机分叉的聚集体。

模型的最简单版本是所有的粒子团簇有同样被选中的概率,这在真实过程中对应于粒子团簇的扩散系数与其质量无关。这样得到的聚集体的分形维与所处空间的维数 d 的关系见表 1,其值远小于 DLA 模型的值,该数值与实验结果吻合得很好。

一般认为团簇的扩散系数取决于它的尺寸和形状,如假设扩散系数 D_s 和团簇半径 r 的关系为:

$$D_s = \alpha \cdot r^\gamma$$

式中, α 是常数, γ 称为扩散指数,表示团簇几何形状的影响。如对分形聚集体可认为: $\gamma \approx -1/D$, 因为团簇的运动性反比于它的水力学半径。当 $\gamma = 0$, 对应于质量无关的扩散系数。

对于 $\gamma \neq 0$, 一种选择团簇的方法是,先产生一个 $0 \sim 1$ 间均匀分布的随机数 r , 表示只有满足 $r < D_s/D_{smax}$ 的团簇才能移动, D_{smax} 是体系中团簇的最大扩散系数,再在满足条件的团簇中随机选择一个,使之移动。

对于扩散指数 γ 研究得到很有意义的结果。两维的仿真模拟结果显示:当 $\gamma < 1$ 时,分形维近似不变, $D \approx 1.45$ 。然而,当 $\gamma \gg 1$ 且浓度较低时,模型得到的聚集体与 DLA 模型的聚集体相近,因为此时实际上只有一个粒子团簇(最大的)能够移动,它逐渐吃掉其余的单个粒子,此时得到的分形维也与 DLA 模型相近。

2.2 反应控制团簇聚集模型

在反应控制团簇聚集过程中,团簇间需经过多

次碰撞后,才能粘附在一起。按照产生聚集体的方式,仿真模型可分为两类^[5,11]。

一类与网格扩散控制团簇聚集模型相似,只是当粒子占据相邻的结点时,它们粘附在一起的概率不是 1,而是趋向于 0。如果 $P_s \approx 0$, 意味着两个团簇能形成的所有构型都有同样被产生的概率,该模型相当于粒子聚集模型中的 Eden 模型。对于 Eden 模型,分形维 $D = d$, 而对 RLCCA 模型,由于团簇的空间位阻效应,产生的聚集体并不紧密。

另一类模型是基于这样的想法:既然反应控制时所有的构型形成的概率相同,那么只需从所有可能的构型中选择一个即可。模型的仿真方法如下:从 N_0 个粒子构成的团簇序列中,随机选择两个粒子,若两个粒子属于同一个团簇,则重新选择;若它们分属两个团簇,就把两个团簇放置在网格上,使选中的两个粒子处于相邻的结点上;若两个团簇不重叠,则形成一个新的大团簇,再放回序列中;若两个团簇重叠,则不形成新的团簇,把两个团簇分别放回序列中。重复上述步骤。

用上述团簇的选择方法,所有尺寸的团簇均能聚集,得到的粒径分布是多分散的。另外也可假设只有同样大小的团簇才能聚集,仿真过程如下:从 $N_0 = 2^n$ 个粒子开始,每次选择两个形成二聚体,直到所有的粒子都变为二聚体,然后同样把二聚体再变为四聚体,并继续下去。这样得到的粒径分布是单分散,也称为层状模型(hierarchical model)。有趣的是两者得到的聚集体的分形维不尽相同,如表 1 所示。

对比 RLCCA 模型和 DLCCA 模型,可以看出 RLCCA 形成的聚集体的分形维大于 DLCCA,说明聚集体比较致密。这是由于在 DLCCA 中,团簇一碰撞即聚集,因而团簇外层的粒子与其他粒子连接的可能性比内部的粒子大得多,形成的聚集体结构比较松散,分形维小。而在 RLCCA 中,小团簇进入大团簇内部的可能性较大,填充了大团簇的内部孔隙,增加了分形维。

DLCCA 和 RLCCA 模型可以用像 DLA 模型的方法,转化非网格版本,与 DLA 相似,仿真结果显示所产生的聚集体的结构和分形维基本不变。但在非网格模型中,模拟过程的参数,如扩散系数、平均步长等,与纳米粒子聚集过程中的实际参数直接对应,模型更贴近于真实过程。图 1 是笔者用非网格模型模拟三维空间的聚集过程得到的聚集体的结构图。



图 1 DLCA 模型产生的聚集体的结构

2.3 团簇聚集模型的其他版本

真实体系的纳米粒子聚集过程比前述模型复杂得多,包含多种物理和化学过程,如各种长程和短程作用力,包括 Vander Waals 力、静电屏蔽作用、空间立构效应等、离子和其他物质的吸附和脱附、化学键的形成、粒子间的桥联等,另外还有粒子大小不一,形状各异,组成不同等产生的影响,以及聚集体内部的结构重排和化学键的断裂等。在一个模型中包括所有这些因素影响是不可想象的,现在的一般做法是抓住一个或几个主要因素,对上述的 CCA 模型稍做修改^[12-14],使之在一些方面能够更接近真实的物理过程。

非平衡的定态 CCA 模型就是这样一个模型。仿真过程与 DLCCA 模型基本相同,只是在每个单位时间中,一定数量粒子被加入体系中随机选择的点上,而团簇一旦大于某一尺寸,就被移出体系,也可根据团簇的尺寸决定它的移出概率。当时间足够长时,单位体积中的团簇总数和粒子总数均趋近于定值,体系中的粒径分布接近一平衡分布。定态条件 CCA 有许多应用领域,如在大气中,小的烟雾粒子不断加入,碰撞聚集,聚集体在重力沉降作用下,逐渐

消失。在连续流程的搅拌釜中也存在类似过程。同时该模型也具有重要的理论价值,因为它类似于近平衡的动态体系中的临界现象。

另外还有允许连接键断裂的可逆 CCA 模型,它最终也导致与时间无关的平衡粒径分布,所产生的聚集体的分形维略大于不可逆 CCA 模型。其他一些模型,如结构重排模型、极化模型和磁矩模型,描述了特定体系的纳米粒子聚集过程,并能对一些实验现象作出解释。

纳米粒子的聚集过程是一个复杂的化学物理过程,仅仅依靠模型和模拟是难以把握特定体系的聚集过程。在实验研究和理论分析的基础上,掌握过程的关键因素,进行针对性的模拟研究,才能为认识过程本质提供依据。

参考文献

- [1] Jullien R, Hasmy A, Anglaret E. [J]. J Sol-Gel Sci Techn, 1997, 8: 819 - 824.
- [2] Yang G X, Biswas P. [J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 211: 142 - 150.
- [3] 蒋新, 陈甘棠. [J]. 化工学报, 1999, 50(3): 337 - 342.
- [4] Vold M J. [J]. J Colloid Sci, 1959, 14(2): 168 - 174.
- [5] Meakin P. [J]. J Sol-Gel Sci Techn, 1999, 15: 97 - 117.
- [6] 吴锋民, 等. [J]. 物理学报, 1998, 47(4): 542 - 550.
- [7] Jullien R, Botet R. [J]. J Phys, 1985, A18(12): 2279 - 2287.
- [8] Witten T A, Sander L M. [J]. Phys Rev Lett, 1981, 47(19): 1400 - 1401.
- [9] Sutherland D N. [J]. J Colloid Interface Sci, 1967, 25(3): 373 - 380.
- [10] Kolb M, Botet R, Jullien R. [J]. Phys Rev Lett, 1983, 51(13): 1123 - 1126.
- [11] Meakin P, Family F. [J]. Phys Rev, 1988, A38(4): 2110 - 2123.
- [12] Gimel J C, Nicolai T, Durand D. [J]. J Sol-Gel Sci Techn, 1999, 15: 129 - 126.
- [13] Ohno K, Kawazoe Y. [J]. Comput Theor Polym Sci, 2000, 10(3 - 4): 269 - 274.
- [14] Hasmy A. [J]. J Sol-Gel Sci Techn, 1999, 15: 137 - 146. ■

《现代化工》网站介绍

《现代化工》网站网址为: <http://www.xdhg.cn>, <http://xdhg.periodicals.net.cn> 和 <http://xdhg.chinajournal.net.cn>, 欢迎广大读者访问。从网上,您可以查到近年《现代化工》文章目录,了解对稿件的要求及投稿注意事项,也可以在网上了解我们的广告联系办法、期刊订阅方法,以及近期授权和申请的中国化工专利。另外,如果您对本刊有什么建议和意见,也可以在网上留言。