

Фрактальные структуры в дисперсных системах

В.И.Ролдугин

*Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308*

Рассмотрены фрактальные структуры, встречающиеся в дисперсных системах. Описаны теоретические модели процессов формирования фрактальных агрегатов и кинетика коагуляции, наблюдаемая в ансамблях таких агрегатов. Обсуждены свойства фрактальных пленок, выращенных на подложках, и протравленных материалов. Изложены основы мультифрактального анализа коллоидных систем и связанной с ним термодинамики фрактальных агрегатов.

Библиография — 380 ссылок.

Оглавление

I. Введение	931
II. Фрактальные агрегаты	932
III. Кинетика коагуляции фрактальных агрегатов	938
IV. Мультифрактальный анализ фрактальных агрегатов	942
V. Фрактальные гели и эмульсии	945
VI. Двумерные фрактальные структуры	948
VII. Вязкие пальцы	950
VIII. Фрактальные пленки	952

I. Введение

Начиная с 1980-х годов, исследователи стали широко использовать представления о фрактальных структурах или просто фракталах. Фрактальными называют объекты, характеризующиеся дробной (fractal) размерностью. Объекты с дробной геометрической размерностью в математике начали изучать еще в начале XX в., однако они практически не рассматривались в физико-химических исследованиях. Интерес к фрактальным структурам у физикохимиков возник после появления монографий Мандельброта,^{1,2} в которых было наглядно показано, что значительная часть природных систем может быть отнесена к категории фракталов.

Основное свойство фрактальных структур — самоподобие: такие структуры выглядят одинаково в разных пространственных масштабах, и по виду отдельного фрагмента можно сделать заключение о строении всего объекта. Этим свойством обладают многие обычные структуры, поэтому для фракталов принципиальным является второе свойство: изменение их характеристик (масса, плотность, площадь поверхности, модуль упругости и т.д.) с изменением размера фрактального объекта или пространственного масштаба, в котором этот объект рассматривают, имеет степенную зависимость, в которой показатель степени — дробное число. Иначе говоря, для таких объектов ряд соотношений, уста-

новленных для привычных одно-, дву- или трехмерных систем, сохраняется в предположении, что их геометрическая размерность не является целым числом.

Использование представлений о фракталах позволило значительно повысить уровень понимания как структурной организации различных физико-химических систем, так и закономерностей протекания в них разнообразных процессов. Одновременно с этим были пересмотрены многие установленные ранее закономерности изменения физико-химических параметров в зависимости от изменения пространственно-временных характеристик.

Новый взгляд на структурную организацию привычных объектов стимулировал постановку оригинальных экспериментов, а также развитие принципиально новых теоретических моделей. Это вызвало широкий поток исследований, направленных на поиск, создание и изучение структур с фрактальными свойствами. Следует отметить, что значительная доля этих исследований касалась типичных объектов коллоидной химии — агрегатов частиц, пористых тел, композиционных материалов и негладких поверхностей. Неслучайно в первых обзорах и монографиях, посвященных фрактальным структурам, рассматривались преимущественно фрактальные агрегаты.

Несмотря на значительное число публикаций, посвященных фрактальным объектам,^{3–23} многие вопросы, относящиеся к свойствам коллоидных фрактальных структур, не рассмотрены. К тому же за последние десять лет в периодической литературе накоплен богатый материал по изучению фрактальных характеристик различных коллоидных систем, и представляется целесообразным его обобщить.

Основное внимание в данном обзоре уделено работам, появившимся в 1990-е годы и позже, а также небольшому числу работ, опубликованных в 1980-е годы, в которых были получены основополагающие результаты. Их использование

В.И.Ролдугин. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией физикохимии коллоидных систем ИФХ РАН. Телефон: (095)955–4647, e-mail: roldugin@phycr.ac.ru
Область научных интересов: поверхностные явления, коллоидные системы, кинетическая теория, неравновесная термодинамика.

Дата поступления 25 февраля 2003 г.

было необходимо для придания целостности излагаемому ниже материалу.

Структура обзора видна из представленного содержания, поэтому останавливаться на ней не будем. Отметим лишь, что многие вопросы, относящиеся к описанию и экспериментальному исследованию физико-химических свойств фрактальных агрегатов и их дисперсий, не будут рассмотрены в этой работе, мы ограничились анализом в основном теоретических моделей роста и геометрических характеристик фрактальных агрегатов.

Представляется целесообразным с самого начала дать определение фрактальной размерности, которое неявно будет использоваться ниже. Дело в том, что существует несколько разных способов введения фрактальной размерности, причем с точки зрения математика не все они эквивалентны. Ознакомиться с тонкостями, связанными с определением фрактальных размерностей, интересующийся читатель может, например в книге¹³. Мы будем считать, что фрактальная размерность любого физического объекта может быть найдена с помощью соотношения[†]

$$d_f = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln N(\delta)}{\ln(1/\delta)},$$

где N — число кубиков (сфер) размером δ , полностью покрывающих данный объект (так называемый ячеечный метод определения фрактальной размерности). Это соотношение означает, что при конкретном расчете d_f надо подсчитать, сколько кубиков данного размера нужно для покрытия объекта, и оценить предел, к которому стремится отношение указанных логарифмов при уменьшении размера кубиков. Для плоских фрактальных объектов можно использовать вместо кубиков квадраты (круги). Это соотношение, адаптированное к конкретным системам, наиболее часто используют при нахождении фрактальной размерности физико-химических объектов. Некоторые модификации данного соотношения приведены ниже. Заранее оговоримся, что мы не будем обсуждать вопросы, связанные с возможным расхождением значений фрактальных размерностей, определенных разными соотношениями, поскольку они не представляют особого интереса для физикохимиков. Отметим также, что развитие теории фракталов вызвало необходимость введения разнообразных фрактальных размерностей, характеризующих те или иные физико-химические свойства объектов. Некоторые из фрактальных размерностей будут введены ниже в процессе изложения материала.

II. Фрактальные агрегаты

Агрегаты коллоидных частиц — одни из первых объектов, к описанию которых были привлечены представления фрактальной геометрии. Пионерские исследования фрактальных кластеров достаточно полно отражены в обзорах^{7,8,12}. Рассмотрим основные этапы развития представлений о фракталах.

Интерес к фрактальным агрегатам возник после появления двух основных работ^{24,25}. Авторы исследовали агрегаты высокодисперсных частиц железа, которые были получены при взрывном испарении проволок, нагреваемых током. Анализ показал,²⁴ что эти агрегаты можно отнести к фрактальным структурам, а методом численного эксперимента для модели диффузионно-контролируемого роста агрегата из одиночных частиц было установлено,²⁵ что в таком про-

цессе формируются агрегаты, имеющие признаки фрактала. В последующих работах было показано, что агрегаты с фрактальной структурой могут быть получены в численном эксперименте для различных моделей роста^{26,27} в разнообразных коллоидных системах.^{28–37} Затем начался лавинообразный рост исследований по формированию и изучению фрактальных структур агрегатов коллоидных частиц, а также других объектов. К настоящему времени получены фрактальные агрегаты частиц золота,^{29,34} гематита,^{38,39} кремнезема,⁴⁰ полистирола⁴¹ и углерода.⁴² Состояние исследований фрактальных структур к 1985 г. можно оценить по содержанию сборника⁴³, которое дает достаточно четкое представление как о расширении направлений таких исследований, так и о многообразии подходов к изучению фракталов.

При изучении фрактальных агрегатов значительную роль играет компьютерное моделирование. Детальный анализ работ, посвященных этому направлению, представлен в монографии¹⁸. С использованием компьютерных моделей появилась возможность рассмотреть различные режимы агрегации частиц. Такие модели послужили также хорошей основой для постановки реальных экспериментов и обработки большого массива экспериментальных данных. Ниже кратко рассмотрены основные подходы к описанию агрегации, используемые в численном моделировании, поскольку в дальнейшем мы будем ссылаться на них достаточно часто.

1. Классические модели роста фрактальных агрегатов

Первоначально при численном моделировании рассматривали движение частиц по узлам решетки. Это приводило к определенным ограничениям. Затем движение по решеткам было заменено движением в свободном пространстве. При такой замене существенного изменения крупномасштабной структуры кластеров не происходило, однако она привела к более реальной структурной организации агрегатов на малых масштабах. Если при численном моделировании рассматривают движение кластеров и частиц по решеткам, то соответствующие модели носят название решеточных, а при движении в непрерывном пространстве — вне решеточных.

Простейшей моделью роста агрегатов является модель Идена. В соответствии с этой моделью первоначально в систему вводят одну частицу — затравку, которая дает начало кластеру. Последующий рост осуществляется путем присоединения частицы к случайно выбранному свободному узлу (его периметру). Узел выбирают ближайший к уже сформированному кластеру. Такая операция повторяется на каждом шаге роста. В результате вырастает кластер с плотной структурой, поэтому модель Идена обычно рассматривают как модель роста компактных образований (например, кристаллов).

В баллистической модели задается движение пары кластеров (или кластера и частицы) по выбранным случайным образом линейным траекториям. При столкновении кластеры объединяются в один агрегат. В простейшем варианте модели структура сформированного агрегата определяется относительной ориентацией движущихся кластеров в момент их первого касания. Если кластер растет за счет присоединения одиночных частиц, то модель носит название баллистической модели агрегации типа частица — кластер. При вовлечении в процесс роста помимо первичных частиц (мономеров) уже сформированных агрегатов модель называют агрегацией типа кластер — кластер. В соответствии с моделью диффузионно-контролируемой агрегации (ДКА), моделью Виттена — Сандера, предполагается, что агрегаты растут за счет присоединения к затравочной частице (агрегату) частицы (или агрегата), которая вводится в систему на достаточном удалении от затравки. До столкновения с

[†] Здесь и в некоторых соотношениях, приведенных ниже, под единицей подразумевается величина с размерностью, обратной размерности выражения, стоящего под знаком логарифма.

затравкой такая частица совершает броуновское движение. При первом же столкновении частиц или агрегатов происходит их слипание. Как и в случае баллистической модели, в соответствии с типом введенных в систему объектов (одиночные частицы или кластеры) выделяют два типа агрегации — частица – кластер и кластер – кластер.

Из всего множества моделей, предложенных для описания процессов агрегации частиц, наиболее широко применяют модель кинетически контролируемой агрегации (ККА) типа кластер – кластер. В соответствии с этой моделью частицы и кластеры, совершающие броуновское движение, прежде чем слипнуться, должны испытать достаточно большое число столкновений, что в моделировании задается малой вероятностью слипания частиц (p) при столкновении. Если эту вероятность сделать не слишком малой (или положить равной единице), то лимитирующей стадией может стать диффузионный транспорт частиц и система перейдет в режим ДКА. В предельном случае $p \rightarrow 0$ модель ККА типа частица – кластер сводится к модели Идена.

2. Фрактальные размерности и основные свойства фрактальных агрегатов

Прежде чем рассматривать обобщенные модели роста, предложенные в последние годы, дадим определение различным фрактальным размерностям, которые используют при описании роста и свойств агрегатов.

Массовой (или обычной) фрактальной размерностью d_f называют безразмерный показатель степени в зависимости, связывающей число частиц в агрегате N с его линейным размером R ,

$$N = k_0 \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f} \quad (1)$$

Коэффициент k_0 называют префактором, структурным фактором или лакунарностью первого порядка; a — размер первичных частиц. В качестве линейного размера обычно выбирают радиус инерции агрегата R_g , задаваемый соотношением

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_0)^2, \quad (2)$$

где r_i и r_0 — координаты i -й частицы и центра масс агрегата соответственно.

Фрактальная размерность агрегатов, сформированных при численном моделировании, определяется по соотношению (1). Предварительно генерируются кластеры разного размера и строится зависимость логарифма числа частиц от логарифма радиуса инерции R_g ; тангенс угла наклона этой зависимости совпадает с фрактальной размерностью.

Значения массовой фрактальной размерности, полученные для указанных выше основных моделей агрегации частиц приведены в табл. 1. Видно, что фрактальная размерность существенно зависит от размерности пространства d , в котором выращен агрегат, и от режима его роста. Мы будем использовать приведенные в таблице значения фрактальных размерностей как опорные при сопоставлении результатов, полученных для разных моделей.

Для характеристики свойств агрегатов, форма которых близка к сферической, достаточно массовой фрактальной размерности. В определенных системах агрегаты частиц имеют ярко выраженную анизотропию формы. Такие агрегаты называют не самоподобными, а самоаффинными.⁸ В этом случае для описания агрегатов можно ввести две

Таблица 1. Значения массовой фрактальной размерности агрегатов, полученные при численном моделировании их роста.^{12, 19}

d	Агрегация типа частица – кластер	Агрегация типа кластер – кластер
<i>Диффузионно-контролируемая агрегация</i>		
2	1.71	1.45
3	2.50	1.80
<i>Баллистическая агрегация</i>		
2	2.0	1.55
3	3.0	1.95
<i>Кинетически-контролируемая агрегация</i>		
2	2.0	1.61
3	3.0	2.09

фрактальные размерности — продольную (d_l) и поперечную (d_t), которые определяются равенствами

$$N = k_L \left(\frac{L}{a} \right)^{d_l}, \quad (3)$$

$$N = k_W \left(\frac{W}{a} \right)^{d_t},$$

где k_L, k_W — префакторы; L, W — продольный и поперечный размеры агрегата соответственно.

При рассмотрении анизотропных фрактальных агрегатов также используют усредненную величину массовой фрактальной размерности

$$\langle N \rangle = k_M \left[\frac{(LW)^{1/2}}{a} \right]^{d_f}. \quad (4)$$

Угловые скобки означают усреднение по всем агрегатам с данными длиной и поперечным размером, k_M — некоторый эффективный префактор.

Самоаффинность агрегатов означает, что они остаются инвариантными по отношению к растяжению или сжатию с различными факторами A_L, A_W для продольного и поперечного размеров соответственно, т.е.

$$L' = A_L L,$$

$$W' = A_W W.$$

Если выразить коэффициент самоаффинности соотношением

$$A = \frac{\ln A_W}{\ln A_L},$$

то все три введенные выше размерности оказываются связанными между собой:

$$d_l = \left(\frac{1+A}{2} \right) d_f, \quad (5)$$

$$d_t = \left(\frac{1+A}{2A} \right) d_f.$$

Полезным для теоретического анализа оказалось введение размерности траектории частиц d_w , участвующих в формировании агрегатов (размерность блуждания). При ДКА частицы и кластеры совершают броуновское движение, а размерность траектории броуновской частицы, как известно,¹² равна 2, поэтому $d_w = 2$. При баллистической

агрегации частицы и агрегаты двигаются по линейным траекториям, и $d_w = 1$. В режиме агрегации, лимитируемом кинетическим фактором, характер движения частиц не играет роли, поскольку, прежде чем объединиться в агрегаты, частицы должны испытать множественные столкновения, при этом каждая частица может «забыть» свою истинную траекторию. В качестве определяющей траектории выступает точка, к которой присоединяется частица или агрегат, поэтому размерность траектории для ККА принимается равной нулю.

Многие свойства фрактальных агрегатов, о которых мы будем говорить ниже, определяются, наряду с фрактальной размерностью, так называемой химической размерностью d_c , которая вводится следующим образом. Пусть R_c — минимальное расстояние, которое необходимо пройти, чтобы не покидая агрегата перейти от некоторой его частицы i к частице j . Определим шар B_c с центром в частице i как множество частиц j агрегата, для которых $R_c \leq R_0$. Тогда число частиц, принадлежащих B_c , растет с увеличением R_0 по закону

$$N_c \propto R_0^{d_c}. \quad (6)$$

Этим соотношением определяется химическая размерность агрегата.

Закономерности роста нерегулярных фракталов во многом зависят от условий проникновения частиц в эти структуры. Например, рост кластера в режиме ДКА зависит от способности блуждающей частицы достичь того или иного центра роста. Если центрам роста на поверхности частиц приписать «массы», пропорциональные вероятности присоединения блуждающей частицы к этим центрам, то по зависимости суммарной «массы» от размера фрактального агрегата можно определить новую фрактальную размерность, которую называют гармонической фрактальной размерностью d_h . Эта величина имеет принципиальное значение при определении различных физико-химических характеристик фрактальных объектов. Так, распределение активных по отношению к блуждающей частице центров важно знать при изучении адсорбции, каталитических реакций, явлений пробоя диэлектриков, а также процессов растворения.

В отличие от фрактальной и химической размерностей, которые после формирования агрегатов можно найти непосредственно из соотношений (1) и (6), расчет гармонической размерности требует проведения либо специальных вычислений, либо дополнительного моделирования. Эта величина может быть найдена, например, путем решения уравнения Лапласа для распределения потенциала в пространстве вне агрегата при заданном значении потенциала на его поверхности. Тогда вероятность роста агрегата в данной точке будет пропорциональна градиенту потенциала на его поверхности. Аналитически решить эту задачу чрезвычайно сложно, поэтому для нахождения d_h обычно используют численные методы.

В работе⁴⁴ рассмотрены двумерные кластеры, выращенные по модели Виттена – Сандера в рамках ДКА типа кластер – кластер и по другим моделям. Эти кластеры характеризовались существенно различающимися значениями фрактальной размерности: d_f изменялась от 1.25 до 1.89. Активность центров роста определяли с помощью пробных частиц, совершающих броуновское движение: вероятность роста считали пропорциональной числу «посещений» броуновскими частицами данного центра. Оказалось, что для всех исследованных систем d_h имеет примерно одно и то же значение — 0.925. Данное значение хорошо согласуется с предсказанным в работе⁴⁵, в которой аналитически было установлено, что эта размерность должна равняться единице для всех двумерных объектов. В этой же работе введена еще

одна фрактальная размерность — баллистическая (d_b), которую находили аналогично гармонической, но для пробных частиц, двигающихся по прямолинейным траекториям. В отличие от гармонической фрактальной размерности, d_b существенно зависит от природы фрактального агрегата.

В общем случае для полной характеристики поверхности фрактального агрегата требуется привлечение бесконечной иерархии фрактальных размерностей,^{46, 47} отвечающей так называемому мультифрактальному описанию фрактальных объектов (см. раздел IV). Более того, такая иерархия фрактальных размерностей возникает⁴⁷ и в случае нефрактальных поверхностей, для которых, однако, на определенном участке распределения фрактальная размерность остается постоянной.

В заключение этого раздела приведем несколько простых соотношений, определяющих свойства фрактальных агрегатов.[‡]

Зависимости (1) отвечает следующее радиальное распределение плотности в агрегате с фрактальной структурой:

$$\rho(r) \propto r^{d_t-d}, \quad (7)$$

где r — расстояние от центра агрегата.

Распределение плотности числа частиц в агрегатах обычно характеризуют корреляционной функцией плотности

$$C(r) = \frac{\langle \rho(r)\rho(0) \rangle}{\rho(0)^2} \propto r^{d_t-d}, \quad (8)$$

где угловые скобки означают усреднение по различным ориентациям агрегата. Отметим, что представленный вид корреляционной функции не зависит от выбора начала координат: если начало координат находится в любой точке кластера, в том числе и на достаточном удалении от его центра, то корреляционная функция плотности будет спадать в соответствии с зависимостью (8). При смене положения начала координат изменится только коэффициент перед выражением в правой части, а не показатель степени. Данное свойство структуры фрактальных агрегатов было проверено⁴⁸ путем численного моделирования кластеров, выращенных по модели ДКА. Как мы увидим ниже, с этим свойством связаны многие особенности физико-химических свойств фрактальных агрегатов.

Забегая несколько вперед, отметим, что корреляционной функции (8) соответствует интенсивность малоуглового рассеяния электромагнитного излучения на фрактальных агрегатах

$$I(q) \propto q^{-d_t}, \quad (9)$$

где q — модуль вектора рассеяния, равный

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

λ — длина волны излучения, θ — угол рассеяния. Интенсивность рассеяния изменяется в соответствии с зависимостью (9) при выполнении неравенств

$$qR_g \gg 1 \text{ и } qa \ll 1.$$

Более общие случаи будут рассмотрены ниже.

При использовании зависимостей (7) и (8) неявно предполагают, что размер агрегата неограничен. Однако в реальных и численных экспериментах агрегаты имеют конечный

[‡] Логичнее было бы ввести эти соотношения в следующих разделах, однако они понадобятся нам при рассмотрении результатов некоторых работ, относящихся к данному разделу обзора.

размер. По этой причине в соотношения типа (7), (8) вводят так называемую обрезаящую функцию. Например, обрезаящую функцию $h(r)$ вводят в корреляционную функцию плотности в виде соотношения

$$C(r) \propto r^{d_f-d} h\left(\frac{r}{R}\right). \quad (10)$$

Функция $h(r)$ должна удовлетворять условиям

$$h\left(\frac{r}{R}\right) \approx 1, \quad r < R, \quad (11)$$

$$h\left(\frac{r}{R}\right) \rightarrow 0, \quad r > R.$$

Чтобы выполнялась фрактальная зависимость корреляционной функции от расстояния, обрезаящая функция должна стремиться к своим предельным значениям быстрее степенных функций.

Знание обрезаящей функции необходимо для корректного восстановления распределения агрегатов по размерам из данных по светорассеянию.⁴⁹ Отметим, что в первом приближении введение обрезаящей функции не изменяет зависимость (9). Предложены различные обрезаящие функции: экспоненциальная,⁵⁰ растянута экспоненциальная⁵¹ и гауссова.⁵² Достаточно полно роль обрезаящей функции в определении параметров фрактальных агрегатов обсуждена в работе⁵³.

3. Обобщения классических моделей

В первых численных экспериментах силовое взаимодействие между частицами не принимали во внимание. Однако в реальных экспериментах стали получать кластеры с фрактальными размерностями, отличными от предсказанных в простых моделях ДКА и ККА. Этот факт объяснили особенностями силового взаимодействия частиц. Поэтому были проведены специальные эксперименты, а также численное моделирование, учитывающее силовое взаимодействие частиц. Авторы исследований^{54, 55} рассмотрели влияние диполь-дипольного взаимодействия частиц на структуру фрактальных агрегатов, формирующихся в процессе ДКА типа кластер-кластер. Для трехмерной системы показано, что значение d_f плавно изменяется от 1.78 при слабом диполь-дипольном взаимодействии до 1.35 при сильном диполь-дипольном взаимодействии. Полученные значения фрактальной размерности оказались в хорошем согласии с найденными экспериментально.^{56, 57}

Проведено исследование влияния межчастичного взаимодействия на структуру формирующихся агрегатов при ККА типа кластер-кластер.^{58–63} Структура и фрактальная размерность агрегатов зависели от принятого закона межчастичного взаимодействия, причем были получены значения фрактальных размерностей как больше, так и меньше найденных с использованием классических моделей.

Отметим, что получить агрегаты с фрактальными размерностями, большими, чем в классических моделях, можно было и за счет перестройки фрактальных агрегатов, предварительно сформированных по классическим схемам.^{60, 61}

Диффузионно-контролируемый режим роста агрегатов из частиц разного сорта проанализирован в работах^{64, 65}. В статье⁶⁵ рассмотрен вариант, когда связи могли образовывать только частицы разного сорта. В этой модели наблюдается своеобразный перколяционный переход: при малой доле частиц одного сорта в системе могут вырасти только кластеры конечного размера; лишь при превышении некото-

рой критической доли частиц каждого сорта происходит рост кластеров неограниченного размера.

В статье⁶⁶ дано обобщение модели Идена: была введена дополнительная внутренняя степень свободы (спин) частиц. Предполагалось, что кластер растет во внешнем магнитном поле и в нем имеется спин-спиновое взаимодействие между ближайшими соседями. Новая модель позволяет ввести две новые фрактальные размерности, соответствующие частицам в кластере с разной ориентацией спинов. Оказалось, что фрактальная размерность немонотонно зависит от параметра, характеризующего энергию взаимодействия частиц: при малой и большой энергиях взаимодействия фрактальная размерность близка к размерности пространства и проходит через минимум (минимальное значение d_f равно 1.79) при промежуточных энергиях взаимодействия частиц. При этих же значениях энергии происходит переход к режиму роста, при котором в кластере образуется большое число пустот; при больших энергиях взаимодействия частиц формируется кластер с однородной пористостью.

Различные варианты роста фрактальных агрегатов вблизи ограничивающих поверхностей рассмотрены в работах^{67–69}. Во всех случаях установлено снижение фрактальной размерности агрегатов, росту которых препятствует то или иное стерическое ограничение.

В исследованиях^{70, 71} дано обобщение баллистической модели. Рассмотрены искажение траектории частиц, увлекаемых вязким потоком вблизи растущего агрегата,⁷⁰ и осаждение частиц на препятствие конечного размера.⁷¹

В большинстве упомянутых выше работ по моделированию роста фрактальных агрегатов в качестве таких агрегатов рассмотрены ансамбли монодисперсных частиц. Влияние полидисперсности частиц на структуру агрегатов и их фрактальную размерность исследовано в работах^{34, 72–76}. Выявлено слабое влияние полидисперсности на фрактальную размерность даже в случае ансамбля частиц с полимодальным распределением по размерам.⁷⁶ Однако локальная структура агрегатов может существенно измениться, что сказывается на расчетной интенсивности малоуглового рассеяния света.^{75, 76} Как оказалось, обрезаящая функция, учитывающая конечность размера агрегатов, слабо зависит от степени полидисперсности.

4. Аналитические модели роста агрегатов

В большинстве случаев теоретические исследования роста фрактальных агрегатов связаны с использованием численного моделирования. Имеется лишь небольшое число моделей, в которых дано аналитическое описание процесса формирования фрактальных структур. Это связано главным образом со сложностью описания фрактальной структуры аналитическими функциями. Тем не менее в данной области получены интересные результаты, которые кратко изложены ниже.

На основе общих предположений, без использования каких-либо гипотез о структуре агрегатов, формирующихся при диффузионно-контролируемом осаждении частиц, было показано,⁷⁷ что максимальное расстояние от центра агрегата до его наиболее удаленной точки не может превышать величины $C_2 N^{2/3}$ для двумерного пространства и $C_d N^{2/d}$ для пространств с размерностью $d > 2$, где C_2 , C_d — константы. Фактически эти соотношения устанавливают предельную скорость роста размеров агрегатов. Отмечено, что некоторые из предложенных ранее моделей предсказывали более быстрый рост размеров агрегатов.

В статьях^{78, 79} рост фрактальных агрегатов в диффузионно-контролируемом режиме рассмотрен в рамках модели, аналогичной модели Флори для полимерных молекул (см.⁸⁰). Авторы ввели эффективные свободные энергии,

отвечающие отталкиванию и притяжению агрегирующих частиц. Из условия минимума свободной энергии было получено уравнение для фрактальной размерности формирующихся агрегатов. Для агрегата, выращенного на подложке с размерностью $d-m$ в пространстве с размерностью d , величина d_f определяется соотношением⁷⁸

$$d_f = \frac{d^2 + 1}{d + 1} - (d - m). \quad (12)$$

Задаваемая этой формулой фрактальная размерность хорошо воспроизводит данные численного моделирования для пространств и подложек разной размерности.

Для аналитического определения фрактальной размерности агрегатов авторами работ^{81,82} был использован метод ренормализационной группы (см., например,⁸³). В этом методе не выводится выражение для определения фрактальной размерности, а она находится из некоторых рекуррентных соотношений. Полученные в рамках данного метода значения фрактальной размерности агрегатов также совпадают со значениями, определенными методами численного моделирования.

В работе⁸⁴ диффузионно-контролируемый рост агрегатов рассмотрен как детерминистический процесс движения межфазного фронта за счет диффузионного осаждения частиц. Расчет роста кластера свелся к решению уравнения Лапласа с соответствующими граничными условиями. Отметим, что аналогичными уравнениями описываются процессы электрохимического осаждения, движения вязкой жидкости в пористых средах и пробой диэлектриков.^{85,86} Численное решение полученных уравнений показало, что движение фронта сопровождается развитием возмущений на первоначально гладкой поверхности. Это приводит к формированию дендритной структуры. Фрактальные размерности формирующихся дендритов соответствуют в двумерной и трехмерной системах фрактальным размерностям, полученным при численном моделировании.

Этот подход к моделированию роста дендритных структур интенсивно развивался в течение длительного времени, причем были проведены не только теоретические исследования, но и выполнены специальные эксперименты. В работах^{87–90} даны обобщения первоначальной модели с учетом разнообразных эффектов, в том числе и анизотропии транспортных коэффициентов вблизи межфазного фронта. Теоретически была изучена также устойчивость морфологии растущей дендритной структуры.^{91–93} Отмечено,⁹⁴ что растущие дендритные структуры можно характеризовать как периодическим, так и хаотическим распределением вторичных ветвей на первичной ветви; возможно и удвоение периода между вторичными ветвями. Смену режима роста дендритов наблюдали и в реальных экспериментах. Так, при исследовании роста кристаллов хлорида аммония в агаровом геле установлено,⁹⁵ что при определенных пересыщениях вместо кристаллов с гладкой поверхностью начинают расти фрактальные структуры. Этот эффект был объяснен реконструкцией растущей грани под влиянием растворителя. Переход от регулярного роста ветвей к хаотическому у дендритных кластеров был реализован⁹⁶ в экспериментах по квазидвумерному (в пространстве между двумя пластинами) росту кристаллов хлорида аммония при достаточно высоких пересыщениях в растворе.

Определенный итог таких исследований подведен в работе⁹⁷, в которой рассмотрены возможные морфологии формирующихся структур и обсуждены условия перехода от одного режима роста дендрита к другому. В настоящее время подобные модели представляют интерес в связи с возможностью получения на их основе структур, не обла-

дающих изотропной симметрией (так называемых хиральных структур).^{98,99}

Качественный анализ закономерностей роста агрегатов^{100,101} позволил получить явное выражение для d_f как функции размерностей пространства и блуждания с учетом неполной аккомодации частиц на растущем кластере:

$$d_f = \frac{d^2 + \varepsilon(d_w - 1)}{d + \varepsilon(d_w - 1)}, \quad (13)$$

где ε — коэффициент аккомодации частиц. Это уравнение было подтверждено¹⁰² путем численного моделирования методом Монте-Карло роста агрегатов в условиях, описанных в работах^{100,101}.

Одна из немногих аналитических моделей, позволяющая проследить рост фрактальных агрегатов в диффузионно-контролируемом режиме, предложена в работе¹⁰³. Авторами получено замкнутое уравнение для плотности агрегата и концентрации первичных частиц, предсказывающее уменьшение плотности растущего агрегата по степенному закону.

Эта модель была обобщена в статье¹⁰⁴ на случай неполной аккомодации частиц на поверхности агрегата, т.е. в единой модели были рассмотрены диффузионно-контролируемый, кинетически-контролируемый и промежуточный режимы роста агрегатов. Уравнения общей модели оказываются чуть более громоздкими, однако принципиально они не усложняются. Зависимость фрактальной размерности трехмерного агрегата от коэффициента аккомодации частиц на его поверхности представлена на рис. 1. Видно, что модель правильно воспроизводит предельные случаи. Интересной оказалась область, отвечающая перегибу на зависимости $d_f(\varepsilon)$. В структуре агрегатов, выращенных при соответствующих этой области значениях коэффициента аккомодации, можно выделить две характерные области — компактную сердцевину и фрактальную оболочку (рис. 2). Наличие двух областей свидетельствует о том, что агрегат растет в режиме ККА, которая по мере его роста сменяется ДКА. Смену режима роста агрегатов можно наблюдать практически всегда, поэтому, строго говоря, фрактальные агрегаты должны обладать мультифрактальной структурой (см. ниже).

Аналитической моделью роста фрактальных структур с формированием агрегатов является модель, описывающая эволюцию регулярно разветвленных полимеров (дендримеров). Дендримеры или каскадные молекулы — синтетические макромолекулы с определенной архитектурой, которые могут быть сформированы в повторяющихся реакциях.^{105–107} Построенные из полифункциональных мономеров последовательные «поколения» разветвленных элементов исходят из одного центра и формируют древоподобную структуру.

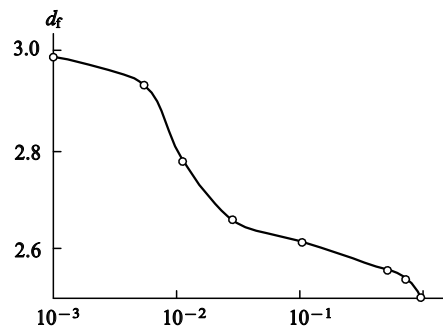


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности агрегатов, растущих в режиме ДКА, от коэффициента аккомодации частиц.¹⁰⁴

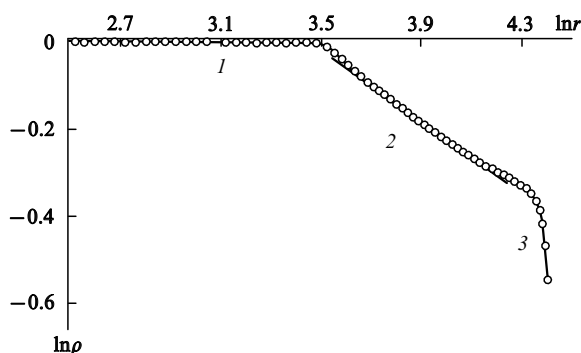


Рис. 2. Распределение плотности в агрегате, выращенном при промежуточных значениях коэффициента аккомодации частиц.

1 — сердцевина, 2 — фрактальная оболочка, 3 — периферия агрегата.

Первое теоретическое описание структуры дендримеров дано в работе¹⁰⁸, хотя примитивные модели подобных структур были предложены еще в монографии². Различные модели дендримеров рассмотрены в публикациях^{13, 43, 109} и обобщены в работе¹¹⁰. В соответствии с обобщенной моделью в момент времени $t = 0$ вырастает Π ветвей, причем, в отличие от предыдущих моделей, масса (или длина) ветвей может быть разной (задавалось некоторое распределение по массам возникающих ветвей). Затем последовательно, через равные промежутки времени на конце каждой ветви вырастет Π новых ветвей меньшего размера. Принималось, что отношение средней массы новых ветвей m_i^{av} к средней массе ветвей, выращенных на предыдущем шаге m_{i-1}^{av} , величина постоянная

$$\frac{m_i^{av}}{m_{i-1}^{av}} = A. \quad (14)$$

В этом случае выросший дендример представляет собой фрактальную структуру с размерностью

$$d_f = \frac{\ln \Pi}{|\ln(A)|}. \quad (15)$$

Такая модель, как отмечено выше, объединяет предложенные ранее модели. В частности, при $\Pi = 2$ и $A = 1$ она описывает так называемое дерево Кэли.¹¹¹ С помощью этой модели были определены зависимости от времени числа ветвей, массы и плотности дендримеров, а также вязкости их растворов.

Модель построения дендримерных структур представляет собой частный случай формирования регулярных моделей фрактальных агрегатов. Как правило, в регулярных моделях задается некоторая схема построения самоподобного агрегата. Одна из таких схем приведена на рис. 3. Нетрудно провести обобщение данной схемы на случай трехмерных, самоаффинных и других агрегатов. Регулярные модели фрактальных агрегатов достаточно полно проанализированы в работе⁸, поэтому здесь мы их более подробно рассматривать не будем.

В заключение этого раздела отметим, что для определения фрактальной размерности различных объектов могут быть использованы и термодинамические характеристики.^{112–114} Так, авторы работы¹¹³ определяли фрактальные характеристики агрегатов на основе принципа максимума информационной энтропии. Предполагалось, что распределение агрегатов по размерам является логарифмически нормальным. Показано, что значения фрактальной размерности

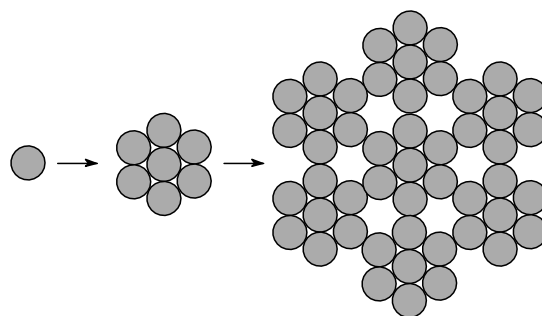


Рис. 3. Схема построения самоподобного двумерного фрактального агрегата с размерностью $d_f = \ln 7 / \ln 3 \approx 1.77$.

и стандартного отклонения, следующие из условия максимума информационной энтропии, отвечают экспериментальным данным.¹¹⁵

В большинстве рассмотренных выше моделей фрактальная размерность определяется алгоритмом формирования агрегатов. В последнее время, чтобы обеспечить соответствие между расчетными и экспериментальными данными, стали развивать модели,^{116–119} в которых алгоритм образования кластера определяется значениями фрактальной размерности и префактора. В этих моделях при построении кластера за счет присоединения одиночных частиц или фрактальных агрегатов положение присоединяемого фрагмента задается фрактальными характеристиками выращиваемой системы. Оно легко определяется на основе соотношений (1) и (2) и заданной фрактальной размерности как для случая объединения частицы и агрегата, так и для случая объединения агрегатов из перекрывающихся и неперекрывающихся сфер.

5. Префактор

Для количественного анализа свойств кластеров с помощью усовершенствованных экспериментальных методик необходимо определение префактора k_0 .^{120–123} Особое значение этот коэффициент имеет при нахождении оптических характеристик кластеров (в частности, их рассеивающей способности) и радиационных свойств.

Префактор, как и фрактальную размерность, можно определить по зависимости (1). Первоначальные расчеты префактора в отличие от расчетов фрактальной размерности дали противоречивые результаты. Так, на основании большого массива данных численного моделирования и реальных данных экспериментов было сделано заключение,¹²¹ что префактор равен единице. В то же время для агрегатов частиц сажи, сформированных при разных режимах горения, измеренные значения префактора составили 1.23 ± 0.07 (см.¹²⁰) и 1.66 ± 0.4 .¹²⁴ При численном моделировании ДКА типа кластер–кластер получено¹²⁵ значение k_0 , равное 1.2 ± 0.15 . При анализе стереоизображений агрегатов частиц сажи^{126, 127} установлено, что $k_0 \approx 2.4$ и $d_f = 1.64$.

Возможно, что причиной наблюдаемых расхождений экспериментальных значений k_0 и d_f является перестройка и частичное спекание агрегатов, которые, как указано еще в работах^{128, 129}, предопределяют изменение их фрактальной размерности. Важный факт отмечен в работе¹³⁰: в реальных системах контакты между частицами не являются точечными. Следовательно, мы имеем дело как бы с перекрывающимися частицами. Эксперименты по моделированию диффузионно-контролируемой кластер–кластерной агрегации и обработка данных с учетом перекрывания агрегатов показали, что и фрактальная размерность, и префактор

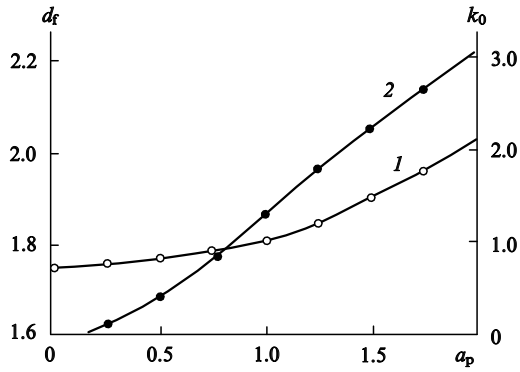


Рис. 4. Зависимости фрактальной размерности (1) и префактора (2) от степени перекрывания частиц (a_p) в агрегате.¹²⁹

увеличиваются с ростом степени перекрывания частиц (рис. 4). Эта зависимость может быть аппроксимирована соотношением

$$k_0 = \tilde{k}_0 \Delta_a^{d_f}, \quad (16)$$

где

$$\Delta_a = \frac{2a}{2a + a_s}$$

(a_s — расстояние между поверхностями частиц), $\tilde{k}_0$ — префактор при точечном контакте.

В этой же работе¹³⁰ подтверждено, что фрактальная размерность плоской проекции трехмерного кластера даже при $d_f < 2$ оказывается меньше фрактальной размерности этого кластера на $\sim 10\%$, но только для точечного контакта. При наличии перекрывания мономеров расхождение между фрактальными размерностями трехмерного агрегата и его проекции увеличивается.

Экспериментальная проверка предположения о влиянии степени перекрывания частиц на фрактальную размерность и префактор проведена авторами исследования¹³¹, которые осуществляли коагуляцию частиц латекса полистирола с адсорбционными слоями различной толщины в различных режимах. Фрактальную размерность агрегатов находили методом статического рассеяния света, а размер агрегатов — методом динамического рассеяния света. Обработка экспериментальных данных подтвердила соотношение (16).

III. Кинетика коагуляции фрактальных агрегатов

1. Общие соотношения

При численном моделировании роста фрактальных агрегатов рассматривают структуру агрегатов и изучают закономерности изменения во времени их распределения по размерам. Показано,¹³² что для числа кластеров $N_s(t)$, содержащих фиксированное число (s) первичных частиц, устанавливается автомодельная (или скейлинговая) временная зависимость

$$N_s(t) \propto s^{-2} f\left[\frac{s}{\langle s \rangle(t)}\right], \quad (17)$$

где $\langle s \rangle(t)$ — среднее число частиц в агрегате в момент времени t , определяемое равенством

$$\langle s \rangle(t) = \left[\sum_{s=1}^{\infty} s^2 N_s(t) \right] / \left[\sum_{s=1}^{\infty} s N_s(t) \right], \quad (18)$$

а f — некоторая универсальная функция.

Зависимость (17) для асимптотического распределения агрегатов по размерам была предложена ранее на основе решения уравнения коагуляции Смолуховского, которое в общем случае имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_s}{\partial t} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{s-1} Z(i, s-i) n_i n_{s-i} - \sum_{i=1}^{\infty} Z(s, i) n_s n_i + \\ & + \sum_{j=1}^{\infty} Y(s, j) n_{s+j} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{s-1} Y(j, s-j) n_s, \end{aligned} \quad (19)$$

где n_s — концентрация агрегатов, содержащих s первичных частиц; $Z(i, j)$ — ядро коагуляции, $Y(i, j)$ — ядро фрагментации.

Для ряда модельных ядер коагуляции получено более общее соотношение

$$N_s(t) \propto s^{-\vartheta} f\left[\frac{s}{\langle s \rangle(t)}\right], \quad (20)$$

где $\vartheta = 2$ для систем, в которых сохраняется полная масса.

Кинетика роста агрегатов, описываемая уравнением Смолуховского (19), определяется видом ядер коагуляции и фрагментации (подробный анализ решений уравнения Смолуховского приведен в работе¹³³). Авторами статьи¹³⁴ предложена классификация однородных ядер коагуляции, основанная на сопоставлении вероятностей слипания больших кластеров и больших и малых кластеров. В зависимости от превалирования того или иного процесса наблюдаются различные закономерности роста агрегатов и формируются разные распределения агрегатов по размерам. Если преобладающей является агрегация больших и малых кластеров, то значительные изменения массы кластеров подавляются и кривая распределения по размерам принимает колоколообразную форму. При доминировании взаимодействия больших кластеров малые кластеры выпадают из «борьбы» и кривая распределения кластеров по размерам соответствует монотонно убывающей степенной функции.

Два параметра — μ и ν — определяют различные режимы роста ядер коагуляции с увеличением размера агрегатов: $Z(j, j) \propto j^\mu$ для больших агрегатов и $S(1, j) \propto j^\nu$ для вероятности слипания большого агрегата и малого кластера. Для классического ядра коагуляции Смолуховского $\nu = 1/3$, $\mu = 0$; для того же ядра, но в случае агрегатов с фрактальной структурой, $\nu = 1/d_f$, $\mu = 0$. Отметим, что значения $\nu > 1$, $\mu > 2$ физически нереальны. При $\mu > 1$ уравнение Смолуховского предсказывает образование бесконечного кластера за конечное время, так называемая точка гель-перехода. При $\mu \leq 1$ гель-перехода не наблюдается; кластер бесконечных размеров формируется за бесконечно большое время.

При $\mu > \nu$ и $\mu < 1$, если нет гель-перехода, распределение агрегатов по размерам спадает

$$N_s \propto s^{-\tau}, \quad \tau = 1 + \mu,$$

(τ иногда называют показателем полидисперсности), а средневесовая масса растет по степенному закону

$$M_w \propto t^z,$$

$$z = \frac{1}{1 - \mu}.$$

При росте фрактальных агрегатов их радиус инерции R_g изменяется со временем в соответствии с зависимостью

$$R_g \propto t^{2/d_f}.$$

Для случая диффузионно-контролируемого роста с ядром коагуляции Смолуховского ($\mu = 0$)

$$R_g \propto t^{1/d_f}. \quad (21)$$

Такая зависимость подтверждена экспериментально, например в работе¹³⁵, в которой методом статического светорассеяния определяли рост агрегатов из частиц кремнезема размером 7 нм. Значение d_f , полученное из уравнения (21), совпало с фрактальной размерностью, определенной в этой же работе методом малогоуглового рассеяния света.

В режиме роста, допускающем формирование геля $v < 1 < \mu \leq 2$, распределение кластеров по размерам также является степенной функцией

$$N_s \propto s^{-\tau},$$

$$\tau = \frac{3 + \mu}{2} > 2,$$

для кластеров с размерами, меньшими некоторого характерного. Вблизи геля-точки средневесовая масса кластера растет

$$M_w \propto |t - t_g|^{-\gamma},$$

t_g — время перехода в состояние геля,

$$\gamma = \frac{1}{1 - \mu}.$$

В случае $\mu < v$ геле-перехода не наблюдается, поскольку всегда $v < 1$. В этом случае широкое распределение по размерам не может сформироваться, и кривая распределения имеет колоколообразную форму.

В режиме, промежуточном между указанными выше, когда оба процесса агрегации являются одинаково значимыми, т.е. при $\mu = v \leq 1$, геле-переход не наблюдается, а средняя масса агрегатов растет в соответствии с зависимостью

$$M_w \propto e^{ct}. \quad (22)$$

Предпринимались попытки получить и аналитическое решение уравнения коагуляции Смолуховского для фрактальных агрегатов при использовании тех или иных разумных приближений. Процессы коагуляции исследуют также с использованием аэрозолей. В этом случае агрегация может протекать в свободно-молекулярном и непрерывном режимах. Приведем выражения для ядер коагуляции в этих двух предельных случаях. Итак, для режима ДКА

$$Z(i, j) = \frac{2kT}{3\eta} \left(i^{1/d_f} + j^{1/d_f} \right) \left(\frac{1}{i^{1/d_f}} + \frac{1}{j^{1/d_f}} \right), \quad (23)$$

и для свободно-молекулярного режима

$$Z(i, j) = \left(\frac{6kT}{m_p} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right)^{1/2} \left(i^{1/d_f} + j^{1/d_f} \right)^2, \quad (24)$$

где η — вязкость дисперсионной среды, m_p — масса первичной частицы.

Авторами работы¹³⁶ специально проверялась корректность выражения (24) для аэрозольных частиц. Показано, что оно хорошо соответствует данным численного моделирования.

Эволюция ансамбля фрактальных агрегатов в рамках непрерывного уравнения Смолуховского для ядер коагу-

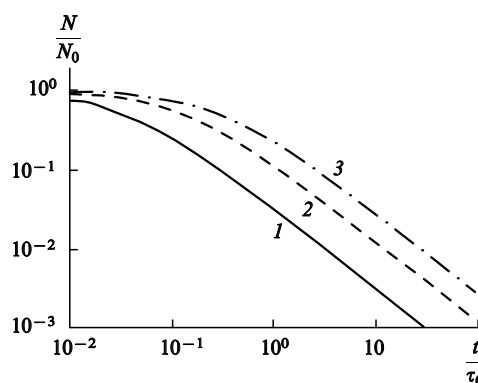


Рис. 5. Временные зависимости приведенной концентрации агрегатов (N), характеризующихся различной фрактальной размерностью.¹³⁹ d_f : 1 — 1.5, 2 — 2.0, 3 — 3.0; N_0 — концентрация первичных частиц, τ_0 — время половинной коагуляции.

ляции, отвечающих механизму ДКА фрактальных кластеров, рассмотрена в работах^{137, 138}. Получены аналитическое¹³⁷ (в предположении логарифмически нормального распределения агрегатов по размерам) и численное¹³⁸ решения уравнения коагуляции. Аналитическое решение было воспроизведено авторами статьи¹³⁹. На рис. 5 представлены полученные зависимости концентрации частиц всех типов от времени. Формирование фрактальных агрегатов приводит к более быстрому убыванию концентрации частиц, причем для различных значений фрактальной размерности величина, обратная концентрации, увеличивается линейно со временем.

Наличие автомодельного решения уравнения коагуляции Смолуховского с ядрами коагуляции (23) и (24) подтверждено численно и аналитически.¹⁴⁰ На основе численного решения были предложены простые выражения для автомодельного решения уравнения Смолуховского.

Возможность перехода к автомодельному решению уравнения Смолуховского была также продемонстрирована в работах^{138, 141–144} для непрерывного (ДКА) и свободно-молекулярного режимов агрегации частиц. Расчеты^{141–144} подтвердились в экспериментах,¹⁴³ выполненных с аэрозолями частиц кремния и нитрида кремния. Вместе с тем численные расчеты¹⁴⁴ показали: если $\mu > 1$, то автомодельного решения не существует вследствие образования геля.

Спекание агрегатов частиц^{145–147} и другие процессы, связанные с влиянием химии поверхности¹⁴⁸ или дисперсного состава частиц¹⁴⁹ на кинетику их агрегации,¹⁴⁸ слабо влияют на возможность формирования автомодельного распределения агрегатов по размерам.

2. Коагуляция в концентрированных дисперсиях

В последние годы исследователи начали уделять значительное внимание изучению агрегации в концентрированных дисперсных системах. Это связано с развитием вычислительных методов и с появлением новых экспериментальных возможностей. Для концентрированных коллоидных систем наряду со средним размером агрегатов и их распределением по размерам важную роль играет структурный фактор, определяемый соотношением

$$S(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \exp[iq(r_i - r_j)], \quad (25)$$

где q — вектор рассеяния, r_i и r_j — координаты частиц, N — число частиц в системе. Структурный фактор характеризует

дальний и ближний порядок в распределении частиц и определяет оптические свойства дисперсий.

Агрегацию в концентрированных коллоидных дисперсиях можно рассматривать как некоторую стадию фазового распада.[§] В молекулярных системах фазовому распаду отвечают определенные закономерности эволюции структурного фактора, и многими авторами предпринимались попытки подтвердить или опровергнуть выполнение этих закономерностей для коллоидных систем.

Впервые существенное отличие агрегации в концентрированных дисперсиях от агрегации в сильно разбавленных коллоидных системах было отмечено, по-видимому, в работе¹⁵⁰, авторы которой численными методами исследовали агрегацию частиц в двумерных и трехмерных высококонцентрированных системах. Основное внимание они уделили влиянию коэффициента диффузии на структуру формирующихся агрегатов. Задавалась степенная зависимость коэффициента диффузии от массы агрегата. Оказалось, что при разных значениях показателя степени и исходных концентрациях частиц в системе могут вырастать агрегаты трех типов: фрактальные кластеры, размерность которых варьируется в широких пределах; плотные кластеры с фрактальной поверхностью; плотные кластеры с гладкой поверхностью. При определенных режимах агрегации формировались кластеры неограниченных размеров, т.е. перколяционные кластеры, или гель.

Агрегация коллоидных частиц в концентрированной дисперсии исследована методом Монте-Карло в работе¹⁵¹. Рассмотрен режим ДКА типа кластер-кластер. Структурный фактор рассчитывали в различные моменты времени. Основное внимание уделено проверке гипотезы о масштабной инвариантности динамического структурного фактора. Согласно этой гипотезе

$$S(q, t) = R_g(t)^{d_f} F[q R_g(t)], \quad (26)$$

где F — некоторая универсальная функция, не зависящая явно от времени. Численные расчеты подтвердили масштабную инвариантность динамического структурного фактора. Вместе с тем авторы отметили, что эволюция коллоидной дисперсии не соответствует полностью модели спиноподального распада, как это было обнаружено в реальных экспериментах^{152, 153} и при численном моделировании.¹⁵⁴ Основное различие связано с разной степенной зависимостью среднего размера доменов новой фазы от времени: при спиноподальном распаде показатель степени равен $1/3$, а для фрактальных агрегатов он зависит от размерности пространства и d_f агрегатов.

Предметом исследования работы¹⁵⁵ была также масштабная инвариантность структурного фактора. Проведено численное моделирование ДКА и ККА в трехмерном пространстве. Для структурного фактора, аналогичного (26), проверено выполнение соотношения, установленного¹⁵⁶ для спиноподального распада, а именно

$$S(q, t) = q_m^{-3} F\left(\frac{q}{q_m}\right),$$

где $q_m(t)$ — волновой вектор, отвечающей максимуму структурного фактора, d — размерность пространства, в случае фрактальных агрегатов $d = d_f$. Проведено также сравнение структурного фактора и парной корреляционной функции. Установлено, что максимум структурного фактора обусловлен корреляциями в расположении частиц, принадлежащих соседним агрегатам. Отмечено, что показатели степени,

определяющие зависимости от времени положения максимума и его высоты, отличаются от установленных для спиноподального распада, и хотя $S(q)$ не имеет максимума на малых временах в случае ККА, в конечном итоге он становится более ярко выраженным, чем в случае ДКА. Окончательная форма зависимости $S(q)$ отвечает плотной упаковке кластеров, формирующейся после перехода коллоидной дисперсии в гель.

Диффузионно-контролируемую агрегацию в двумерных коллоидных дисперсиях различной концентрации численно исследовали также авторы работы¹⁵⁷. Выявлены условия перехода системы в состояние геля (см. раздел V). В этом состоянии в системе имеется область размеров $r < \xi$ (ξ — так называемая корреляционная длина, на которой агрегаты проявляют фрактальные свойства). На больших масштабах $r > \xi$ система представляет собой однородную среду. Фрактальная размерность сформированных агрегатов совпадает с полученной для ДКА типа кластер-кластер. Изменение концентрации первичных частиц сказывается только на величине ξ .

Несколько иные результаты получены в работе¹⁵⁸ для трехмерных систем. Также выделены области разных масштабов: $r < \xi$ и $r > \xi$. На малых масштабах имеется фрактальная структура, а на больших — однородная, однако авторы отметили увеличение фрактальной размерности агрегатов с увеличением концентрации первичных частиц, что противоречит результатам статьи¹⁵⁷. Для снятия противоречия предпринято подробное исследование агрегации коллоидных частиц в дисперсиях различной концентрации.¹⁵⁹ Расчеты, проведенные для трехмерного пространства с использованием моделей ДКА и ККА типа кластер-кластер с учетом зависимости коэффициента диффузии агрегатов от их размера, показали, что для обеих моделей наблюдается рост фрактальной размерности агрегатов с увеличением концентрации первичных частиц. Этот рост для ДКА и ККА может быть аппроксимирован соответственно зависимостями

$$d_f = 1.80 + 0.91\varphi^{0.51}, \quad (27)$$

$$d_f = 2.1 + 0.47\varphi^{0.66},$$

где φ — объемная доля частиц. Для ДКА установлен степенной рост размеров агрегата в зависимости от времени, а для ККА — экспоненциальный. Показатель степени и коэффициент в экспоненте также являются функциями начальной концентрации частиц. В обоих случаях отмечена также автомодельность распределения агрегатов по размерам, соответствующая установленным выше закономерностям (20), где для ДКА функция $f(x)$ — колоколообразная, а для ККА

$$f(x) \propto x^{-\tau} \tilde{f}(x), \quad \tau = 1.5.$$

В работе¹⁶⁰ аналитическими методами на основе предложенной ранее модели, развитой в приближении среднего поля,¹⁶¹ проведен анализ роста кластеров в режиме ДКА в концентрированных дисперсиях. Проанализированы условия формирования и корреляции между кластерами с учетом возникновения в их окрестности зон, обедненных частицами (или мономерами). Выбранная модель задавала изменение среднего радиуса агрегатов во времени, совпадающее с предсказываемым на основе уравнения Смолуховского. Были рассчитаны угловые зависимости интенсивности рассеяния света дисперсиями в разные моменты времени. Обращено внимание на различие рассеяния света дисперсиями, в которых растут компактные и фрактальные кластеры. Модельные исследования показали, что масштабная инвариантность типа (26) на протяжении всего процесса агрегирования характерна только для интенсивности рассеяния, рассчитанной для

§ Имеется в виду фазовое состояние ансамбля коллоидных частиц.

дисперсий компактных кластеров. Для фрактальных кластеров такой инвариантности не наблюдается, что обусловлено различием характерных времен роста кластеров и локального изменения концентрации мономеров: рост кластера контролируется фрактальной размерностью, а формирование истощенных зон — размерностью пространства. Масштабно-инвариантное изменение интенсивности рассеяния может наблюдаться только непосредственно перед формированием геля.

3. Системы с распадающимися и перестраивающимися агрегатами

При проведении численных экспериментов, связанных с изучением фрактальных агрегатов, исследователи, как правило, предполагают формирование прочной связи между частицами. В действительности же возможно разрушение связей, в частности, за счет теплового движения. Первые численные эксперименты по формированию распадающихся фрактальных агрегатов описаны в работе ¹⁶². Возможностью распада агрегатов обусловлено увеличение их фрактальной размерности; d_f возрастает от 1.78 в отсутствие распада до 2.03 при допущении малой вероятности разрыва связей между частицами. Возрастание фрактальной размерности можно легко объяснить: чаще всего распадаются агрегаты, имеющие фрагменты, соединенные малым числом связей, т.е. наиболее рыхлые агрегаты. Естественно, при распаде агрегатов формируется распределение, при котором средняя масса агрегатов остается конечной величиной.

Влияние энергии связи на фрактальную размерность агрегатов, формирующихся в режиме ДКА типа кластер-кластер, было исследовано в работе ¹⁶³. С использованием двумерной модели показано, что фрактальная размерность существенно зависит от энергии связи частиц в агрегате.

Для однородных ядер коагуляции и фрагментации, удовлетворяющих соответственно соотношениям

$$Z(Ai, Aj) = A^{v_z} Z(i, j), \quad (28)$$

$$Y(Ai, Aj) = A^{v_y} Y(i, j),$$

где v_z и v_y — показатели однородности, было получено следующее выражение для среднего числа частиц в агрегате: ¹⁶⁴

$$\langle s \rangle \propto \left(\frac{Z_0}{Y_0} \right)^{1/(2+v_y-v_z)}, \quad (29)$$

где Z_0 и Y_0 — размерные константы коагуляции и фрагментации соответственно,

$$Z(i, j) = Z_0 \tilde{Z}(i, j),$$

$$Y(i, j) = Y_0 \tilde{Y}(i, j).$$

Здесь $\tilde{Z}(i, j)$, $\tilde{Y}(i, j)$ — безразмерные функции, обычно полагают $\tilde{Z}(1, 1) = \tilde{Y}(1, 1) = 1$.

Авторами работы ¹⁶⁵ на основе размерных соотношений (28) и (29) были установлены зависимости среднего числа частиц в агрегатах, их среднего размера $\langle R \rangle$ и концентрации n от объемной доли ϕ частиц в системе и предложен критерий формирования геля в системе.

Формирование фрактальных кластеров, способных распадаться за счет теплового движения, и переход в состояние геля для двумерных и трехмерных систем исследованы в работах ^{166–170}. Для сформированных в режиме ДКА типа кластер-кластер ансамблей агрегатов методом численного моделирования в различные моменты времени опреде-

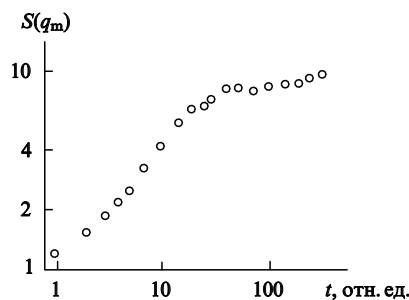


Рис. 6. Зависимость максимума структурного фактора ($S(q_m)$) от времени в системе агрегатов, способных образовывать гель. ¹⁶⁶

ляли ¹⁶⁶ структурный фактор $S(q, t)$. Полученная зависимость высоты максимума структурного фактора от времени представлена на рис. 6. На этой зависимости можно выделить три основных участка. На малых временах высота максимума растет медленно, причем уменьшение энергии связи приводит к замедлению роста $S(q_m)$. При промежуточных временах наблюдается степенной рост $S(q_m)$, длительность этого периода ограничивается переходом в состояние геля. Данному переходу соответствует последняя стадия изменения $S(q_m)$, на которой наблюдается медленное увеличение $S(q_m)$ с выходом на плато. Замедление роста $S(q_m)$ тем сильнее, чем выше энергия связи частиц. При малых значениях энергии связи выход на плато не наблюдается. В этом случае поведение отвечает классической картине созревающих коллоидных дисперсий, когда идет постепенное увеличение размера компактных «капель» (подробнее состояние геля будет рассмотрено в разделе V).

В заключение этого раздела укажем на несколько работ, в которых рассмотрен распад фрактальных агрегатов по различным механизмам. При исследовании процессов травления фрактальных и нефрактальных кластеров показано, ¹⁷¹ что временная зависимость числа фрагментов проходит через максимум, а зависимости числа фрагментов и ширины их распределения в точке максимума от массы исходного кластера и среднего координационного числа для частиц в кластере — степенные. Соответствующие показатели степени зависят от размерности пространства, исходной геометрии системы и температуры (предполагалось, что способность связи к разрыву пропорциональна больцмановскому фактору). При моделировании процесса травления фрактальных объектов (агрегатов, поверхности и пористого тела) рассматривали ¹⁷² как кинетически-, так и диффузионно-контролируемый режимы. Для каждого из исследованных объектов установлена собственная кинетика травления, определяемая значением фрактальной размерности. Например, масса фрактального кластера M убывает со временем

$$M \sim (1 - Kt)^{d_f},$$

а площадь фрактальной поверхности — в соответствии с законом t^{1-d_f} . Отметим, что близким к распаду фрактальных агрегатов является распад перколяционных кластеров, которые, как известно, характеризуются фрактальной структурой. Исследования ^{173–177}, нацеленные на изучение вероятности фрагментации перколяционного кластера при случайном разрушении в нем конечного числа связей, показали, что при распаде такого кластера выполняются определенные скейлинговые соотношения, которые, однако, не могут быть использованы при рассмотрении распада обычных фрактальных агрегатов, поэтому мы их не приводим.

IV. Мультифрактальный анализ фрактальных агрегатов

Для описания некоторых фрактальных объектов введения одной фрактальной размерности может оказаться недостаточно.^{178, 179} Необходимо вводить множество параметров, аналогичных фрактальной размерности. В этом случае говорят о мультифрактальных свойствах исследуемого объекта.

Вопрос о мультифрактальных характеристиках возникает во многих задачах. Так, при рассмотрении движения фрактального агрегата в вязкой жидкости было показано,¹⁸⁰ что распределение вязких сил, действующих на частицы, подчиняется мультифрактальным закономерностям. Отмечено,¹⁸¹ что мультифрактальный подход необходимо применять при анализе распределения падений потенциалов на контактах частиц в композиционном материале, концентрация проводящей фазы в котором близка к порогу перколяции. В рамках мультифрактального анализа проведены исследования распределения потока жидкости в пористом теле¹⁸² и структуры трещин в твердых телах.¹⁸¹

Обсудим вопрос о мультифрактальных характеристиках подробнее. Будем исследовать некоторый фрактальный объект по стандартной схеме, разбив пространство, заполненное объектом, на малые элементарные ячейки. Припишем элементарной ячейке единичную массу, тогда мы можем определить массу объекта M размером L и его плотность

$$\rho = \frac{M}{L^d}.$$

При изменении размера объекта в L раз его масса увеличится, а плотность уменьшится соответственно в L^{d_f} и L^{d_f-d} раз. В общем случае мы можем написать

$$M \sim L^{d_f}, \quad \rho \sim L^{d_f-d}.$$

Поскольку мы приписали элементарным ячейкам одинаковые массы, то для описания закономерностей изменения характеристик объекта с изменением его размера достаточно одной величины — фрактальной размерности d_f . Такое «равенство» масс (или других характеристик) элементарных ячеек не всегда соответствует физической сути исследуемого объекта. Выше (см. раздел II) мы рассмотрели пример, в котором характеристики периметра растущего кластера определялись с учетом вероятности присоединения новой частицы к той или иной точке периметра. Различные точки периметра характеризуются собственной вероятностью присоединения p . Таким образом, мы можем ввести некоторое распределение вероятностей $n(p)$ для разных точек периметра. Аналогичным распределением некоторых вероятностей можно описать и другие элементы фрактального объекта. Это распределение вероятности, как и всякое другое, может быть охарактеризовано своими моментами разного порядка $(q)^{\P}$

$$Z(q) = \sum_p n(p)p^q = \sum_i p_i^q, \quad (30)$$

где в первой сумме идет суммирование по вероятностям, а во второй — по всем точкам периметра, которым приписаны соответствующие вероятности.

Вместо вероятностей можно использовать любую другую величину, с помощью которой можно количественно сопоставить различные участки фрактального объекта.

^{\P} Обозначение порядка моментов буквой q общепринято в литературе. Напомним, что выше мы уже использовали эту букву для обозначения другой величины.

Часто под величинами p_i понимают меру в обобщенном смысле. Некоторые примеры используемых нормированных величин — мер — будут приведены ниже.

Фрактальные объекты относят к числу так называемых критических структур. В соответствии с теорией критических явлений, распределение вероятности должно характеризоваться только двумя критическими индексами.¹⁸³ Это означает, что мы не получим дополнительной информации о системе, исследуя моменты более высокого порядка: момент порядка $q + 1$ определяется показателем степени, который находится из момента порядка q , и некоторым шагом Δ . Если предположить, что зависимость момента от размера L — степенная с собственным показателем $\tau(q)$

$$Z(q) \sim L^{-\tau(q)}, \quad (31)$$

то при справедливости упомянутого выше утверждения теории критических явлений $\tau(q)$ должна быть линейной функцией, так как только два числа (критических индекса) необходимы для установления зависимости $\tau(q)$. Результаты численного моделирования и экспериментов со многими реальными фрактальными объектами показали, что в общем случае зависимость $\tau(q)$ заметно отличается от линейной, что свидетельствует о мультифрактальности таких объектов.

Обобщенная фрактальная размерность D_q , точнее спектр размерностей, вводится соотношением

$$(q-1)D_q = \tau(q). \quad (32)$$

Видно, что $\tau(q)$ обращается в нуль при $q = 1$.

Обычно вводят еще две характеристики — так называемый показатель Гельдера

$$\alpha_m = \frac{d\tau}{dq} \quad (33)$$

и преобразование Лежандра функции $\tau(q)$ — мультифрактальный спектр

$$f(\alpha_m) = q\alpha_m - \tau(q). \quad (34)$$

Для истинных фрактальных структур эта разность является постоянной величиной, как и D_q .

Физический смысл введенных параметров можно понять на примере задачи о росте агрегата. Если мы примем, что с изменением размера агрегата вероятность присоединения частицы к некоторой его точке изменяется (убывает в силу удлинения периметра) в соответствии с зависимостью

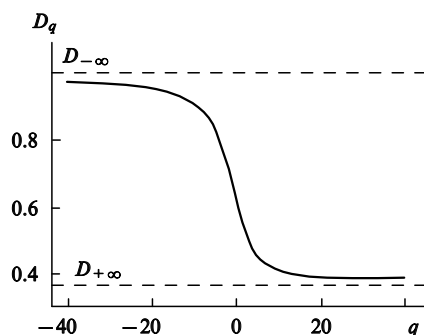
$$p \sim L^{\alpha_m}, \quad (35)$$

то плотность распределения вероятности, как легко установить из уравнений (30), (32) и (34), будет выражаться так:

$$n(p) \sim C(\alpha_m)L^{f(\alpha_m)}, \quad (36)$$

где $C(\alpha_m)$ — некоторая функция, не зависящая от пространственного масштаба.

При мультифрактальном анализе реальных объектов обычно рассматривают несколько характерных величин, отвечающих значениям $q = -\infty, 0, 1$ и $+\infty$. При $q \rightarrow \infty$ величина $\tau(q)$ отражает долю мультифрактального множества, характеризующуюся наибольшей вероятностью, а D_∞ совпадает с минимальным для данной системы значением α_m . При $q \rightarrow -\infty$, наоборот, $\tau(q)$ характеризует долю множества, отвечающую наименьшей вероятности, при этом $D_{-\infty}$ совпадает с максимальным значением α_m . При $q = 0$ величина D_0 , равная максимальному значению

Рис. 7. Типичный спектр фрактальных размерностей.¹⁸⁰

функции $f(\alpha_m)$, характеризует размерность носителя меры, т.е. самого мультифрактального объекта. Для монофрактального объекта D_0 совпадает с его фрактальной размерностью. Наконец, при $q = 1$ величина D_1 соответствует размерности информационной энтропии (которую в общем случае можно отождествить с размерностью обобщенной энтропии Реньи).

Типичные зависимости $D_q(q)$ и $f(\alpha_m)$ представлены на рис. 7 и 8. Отметим, что для реальных систем могут наблюдаться заметные отклонения от этих зависимостей.

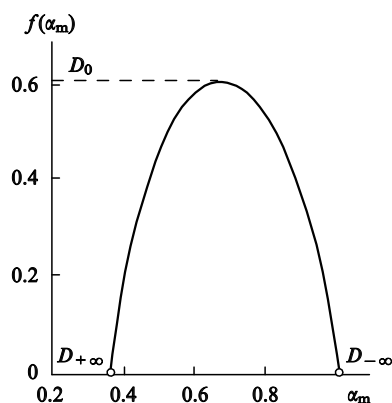
Укажем на часто встречающуюся аналогию между мультифрактальным и термодинамическим формализмами. Перепишем соотношение (30) в виде

$$Z(q) = \sum_p e^{F(p)}, \quad (37)$$

где $F(p) = \ln l(p) + q \ln p$. Примем, что основной вклад в сумму, стоящую в правой части уравнения (37), определяется членами с $p = p^*$, где p^* — значение, отвечающее максимуму функции под знаком суммы. Тогда

$$Z(q) \approx e^{F(p^*)} \propto L^{\tau(q)} = L^{f(\alpha_m) - \alpha_m q}. \quad (38)$$

Видно, что функция $Z(q)$ формально играет роль статистической суммы термодинамической системы, $\tau(q)$ — ее свободной энергии, а q — обратной температуры. Преобразование Лежандра $f(\alpha_m)$ является аналогом энтропии, а α_m — энергии. И зависимость (34) для $f(\alpha_m)$, как легко видеть, напоминает зависимость энтропии термодинамической системы от энергии. Достаточно подробно аналогия между фрактальным и

Рис. 8. Типичный мультифрактальный спектр и его характерные точки.¹⁸⁰

термодинамическим формализмом прослежена авторами исследования¹⁸⁴.

Термодинамические характеристики фрактальных агрегатов, выращенных в режиме ДКА, введенные в рамках мультифрактального анализа, рассмотрены в работе¹⁸⁵. Были рассчитаны обобщенные энтропии Реньи

$$I_q(L) = \frac{1}{q-1} \ln \sum_i p_i^q, \quad q \neq 1, \quad (39)$$

$$I_1(L) = \sum_i p_i \ln p_i,$$

и прослежено их изменение в процессе роста агрегатов, который моделировали методом броуновской динамики.

Энтропии Реньи зависят от фрактальной размерности агрегатов и с увеличением числа частиц в агрегате N растут пропорционально $\ln N$. Коэффициент пропорциональности

$$K_q = \frac{I_q}{\ln N}$$

для такой зависимости определяется фрактальной размерностью агрегата и значением q . При $q \leq 1$ параметр K_q уменьшается, а при $q > 1$ — увеличивается с ростом фрактальной размерности. Этот коэффициент можно использовать для нахождения степени мультифрактальности агрегатов, определяемой¹⁸⁶ как разность энтропий областей, отвечающих максимальной ($q \rightarrow +\infty$) и минимальной ($q \rightarrow -\infty$) мерам, т.е. $K_{-\infty}(N) - K_{+\infty}(N)$. Расчеты показали, что с увеличением числа частиц в агрегате эта разность стремится к нулю. Таким образом, переход к истинному монофракталу осуществляется в пределе $N \rightarrow \infty$, а при конечном числе частиц агрегат проявляет мультифрактальные свойства.

Авторами работы¹⁸⁷ предпринята попытка выйти за рамки простой аналогии мультифрактального и термодинамического описаний: рассмотрено «термодинамическое» поведение мультифрактальных систем в сравнении с термодинамическим поведением обычных физических объектов. Рассмотрена именно «термодинамика» мультифракталов в приближении постоянной теплоемкости. Такой выбор обусловлен тем, что газы и твердые тела характеризуются постоянной теплоемкостью в достаточно широком температурном интервале. В этом приближении функция $f(q)$ должна иметь вид

$$f(q) = a_m - c_m \ln q, \quad (40)$$

где a_m — константа, c_m — постоянная удельная теплоемкость. Для обобщенной размерности из уравнения (32) имеем

$$D_q = (a_m - c_m) + c_m \frac{\ln q}{q-1}. \quad (41)$$

Зависимость $f(q)$ представлена на рис. 9. Видно, что в приближении постоянной теплоемкости этой зависимостью хорошо описываются данные численного моделирования.

Аналогичные зависимости для обобщенной фрактальной размерности представлены на рис. 10. Видно хорошее соответствие данных численного эксперимента спектру фрактальной размерности, полученному в приближении постоянной теплоемкости. Интересно, что отношение тангенсов углов наклона прямых на рис. 10, равное отношению «теплоемкостей», составило $\sim 3/2$, как и в случае теплоемкостей трех- и двумерного газов. В работе¹⁸⁸ продемонстрировано, что приближению постоянной теплоемкости соответствуют мультифрактальные спектры, полученные разными авторами для разнообразных систем, например для распределения

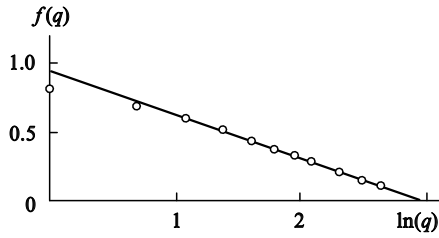


Рис. 9. Мультифрактальный спектр, рассчитанный для режима ДКА (точки)¹⁸⁸ и построенный в приближении постоянной теплоемкости (прямая).

напряжений на перколяционном кластере, для профиля поверхности корродирующего материала, для турбулентной диффузии и др.

Мультифрактальный анализ кластеров, растущих в режиме ДКА, показал,^{190–192} что их структура более сложная, чем можно было предположить, основываясь только на величине фрактальной размерности и факторе анизотропии.

При рассмотрении корреляции между мерами мультифрактального объекта найдено,¹⁹¹ что корреляционная функция имеет вид

$$\langle p(r')^m p(r' + r)^n \rangle \simeq \left(\frac{R}{a}\right)^{d_{m+n}} \left(\frac{r}{a}\right)^{d_m + d_n - d_{m+n}}, \quad (42)$$

где a и R — соответственно нижний и верхний пределы проявления фрактальных свойств носителя меры ($a < r < R$), $d_q \equiv (1-q)D_q - d_f$, d_f — фрактальная размерность носителя меры. В соответствии с полученной универсальной зависимостью корреляционной функции от радиуса мультифрактальный объект представляет собой не суперпозицию фрактальных объектов, а скорее, является набором блоков, обычно используемых в физике полимеров.

Схожий подход к описанию фракталов был развит в работе¹⁹², в которой предложено рассматривать фрактальные агрегаты как набор «отростков» с определенными массами. Было введено распределение $n(m, N)$ отростков по массе m в типичном кластере, содержащем N частиц. При обработке большого массива данных численного моделирования агрегатов показано, что это распределение подчиняется зависимости

$$\frac{n(m, N)}{N} \sim m^{-\beta}. \quad (43)$$

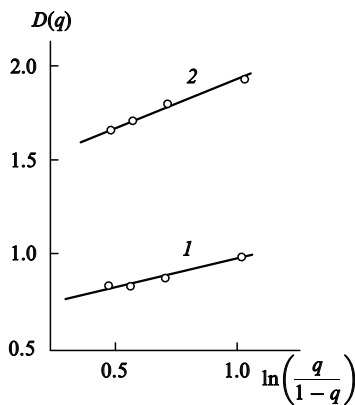


Рис. 10. Спектры фрактальных размерностей для двумерной (1) и трехмерной (2) ДКА в приближении постоянной теплоемкости.¹⁸⁹

Позднее было отмечено,¹⁹³ что эта степенная зависимость может быть выведена из принципа максимума энтропии. В таком случае энтропию выражают через информацию, необходимую для построения фрактального объекта с заданной структурой и размером. На примере ряда фрактальных объектов, которые строятся по итерационной схеме, показано, что принцип максимума энтропии позволяет, с одной стороны, установить степенные зависимости изменения ряда характеристик фракталов, с другой — вычислить фрактальную размерность без нахождения пространственной структуры фрактальных объектов.

Теоретические выводы подтверждены данными экспериментов,¹⁹⁴ проведенных с частицами латекса полистирола размером 600 нм, плавающими на поверхности водного раствора MgSO_4 . Изображение поверхности жидкости с плавающими частицами разбивали на ячейки определенного размера δ . Каждой ячейке приписывали меру p_i , равную отношению числа частиц в ячейке к общему числу частиц в системе. Мультифрактальные характеристики легко находятся из выражений

$$\tau(q) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln \sum_i p_i^q}{\ln \delta}, \quad (44)$$

$$\alpha_m(q) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\sum_i \hat{p}_i \ln p_i}{\ln \delta},$$

$$f(q) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\sum_i \hat{p}_i \ln \hat{p}_i}{\ln \delta},$$

где

$$\hat{p}_i = \frac{p_i^q}{\sum_i p_i^q}. \quad (45)$$

Мультифрактальные спектры агрегирующей двумерной дисперсии в разные моменты времени представлены на рис. 11. Отметим их некоторые особенности. Максимум на кривой связан с фрактальной размерностью носителя меры (см. выше), т.е. с фрактальной размерностью тех участков подложки, где мера отлична от нуля. В рассматриваемой системе имеется большое число участков, на которых отсутствуют частицы, поэтому фрактальная размерность носителя меры оказывается меньше двух. Временные зависимости размерности информационной энтропии и размерности носителя меры представлены на рис. 12. Видно, что со временем обе размерности уменьшаются. Такой вид зави-

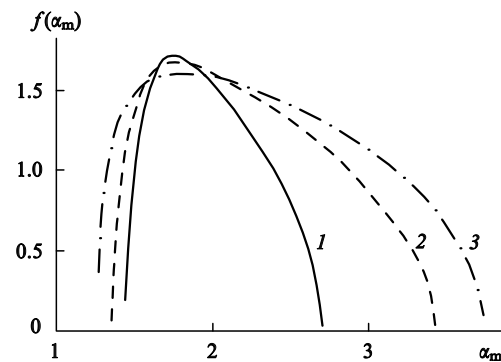


Рис. 11. Мультифрактальные спектры агрегирующих двумерных дисперсий в разные моменты времени.¹⁹⁴
t, с: 1 — 122, 2 — 613, 3 — 2401.

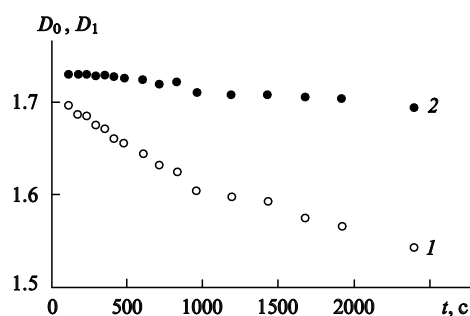


Рис. 12. Изменение во времени информационной энтропии (D_0) (1) и фрактальной размерности носителя меры (D_1) (2).

симостей характерен для двумерной агрегации коллоидных частиц. Уменьшение размерности энтропии объясняется понижением энтропии монослоя при агрегации частиц.

При использовании приведенных выше соотношений неявно предполагают, что объект, подвергнутый мультифрактальному анализу, является самоподобным на всех масштабах. В действительности мы имеем дело с объектами, самоподобными в определенном интервале масштабов. Это означает, что в общем случае мультифрактальный спектр зависит от масштаба. С учетом такой зависимости можно сделать ряд интересных заключений о масштабах, на которых следует проводить мультифрактальный анализ объектов.¹⁹⁵ Проиллюстрируем сказанное на примере мультифрактального анализа некоторого ансамбля агрегатов частиц.

Разобьем все пространство на ячейки размером δ . В качестве меры p_i примем долю частиц, входящих в ячейку i . Очевидно, сумма мер по всем ячейкам равна единице. Средняя мера в занятых ячейках равна величине, обратной числу занятых ячеек

$$\langle p \rangle = Z(0, \delta)^{-1}. \quad (46)$$

Дисперсия меры в ячейках

$$\sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \frac{Z(2, \delta)}{Z(0, \delta)} - \frac{1}{Z(0, \delta)^2}. \quad (47)$$

Для монофрактальных объектов

$$Z(0, \delta) \sim \delta^{-d_f},$$

$$Z(2, \delta) \sim \delta^{d_f}.$$

В результате дисперсия меры остается неизменной при изменении размера ячеек. Для мультифрактальных объектов первое слагаемое в уравнении (47) пропорционально $\delta^{D_2+D_0}$, а второе — δ^{2D_0} , т.е. с изменением размера ячейки дисперсия меры изменяется. Поэтому можно прийти к такому размеру ячеек (для нормального мультифрактального спектра, когда $D_2 < D_0$ в области больших размеров, и для аномального мультифрактального спектра, когда $D_2 > D_0$ в области малых размеров), при котором дисперсия меры обратится в нуль. Дальнейшее изменение масштаба не приведет к изменению дисперсии, поскольку она не может быть отрицательной, и можно сказать, что за пределами граничных масштабов система будет выглядеть однородной в отношении распределения меры. В случае коллоидных систем такой минимальный размер ячеек примерно равен размеру частиц или радиусу корреляции.

Еще один аспект использования представлений о мультифракталах связан с определением фрактальной размер-

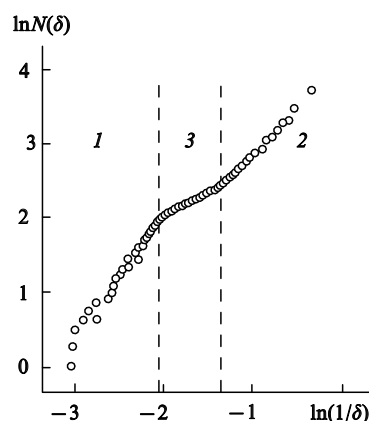


Рис. 13. Типичная кривая для определения фрактальной размерности методом ячеек.

1–3 — см. текст.

ности реальных конечных систем. Дело в том, что при определении фрактальной размерности по формуле, приведенной на стр. 932, сталкиваются с естественными трудностями, поскольку эта формула хорошо «работает» только в случае идеальных с точки зрения математика фрактальных объектов. Для реальных систем имеются предельные значения размеров, ограничивающие область проявления фрактальных свойств. Поэтому обычно фрактальную размерность не рассчитывают, а оценивают. Способы наилучшей оценки фрактальной размерности обсуждены, например, в статьях^{196–199}. Обычно можно определить несколько различных фрактальных размерностей. Типичная кривая для определения фрактальной размерности некоторого объекта, полученная с использованием метода ячеек, представлена на рис. 13. Только в случае истинного фрактального объекта эта кривая полностью вырождается в прямую, в остальных случаях (в том числе и для мультифрактальных структур) выделяются несколько прямолинейных участков. Область 1 (большие δ) обычно характеризует фрактальную размерность пространства, в котором могут быть распределены фрактальные объекты. В области 2 (малые δ) наклон прямой определяет фрактальную размерность связанного объекта. Промежуточный участок 3 не имеет однозначной интерпретации: его ход во многом определяется характером пространственного распределения фрактальных объектов. Его можно рассматривать как область распределения фрактальных размерностей, отражающую мультифрактальные свойства исследуемой системы.

V. Фрактальные гели и эмульсии

1. Фрактальные гели

При росте фрактальных агрегатов их размер увеличивается существенно быстрее, чем масса, и при определенной концентрации частиц, характерной для каждого значения фрактальной размерности, выросшие агрегаты могут полностью заполнить пространство. В этом случае агрегаты формируют связанную сетку частиц, т.е. гель. Процесс образования геля в режиме ДКА типа кластер–кластер исследован на основе уравнения коагуляции Смолуховского²⁰⁰ и методом численного моделирования²⁰¹ для двумерных систем. Изучена эволюция распределения кластеров по размерам; гель понимали как фрактальный кластер бесконечного размера. В работе²⁰² показано, что если объемная доля первичных частиц превышает критическое значение ϕ_c , то в режиме ДКА форми-

руется однородная сетка, образованная фрактальными кластерами размером ξ .

К настоящему времени разработано большое число различных моделей, описывающих переход коллоидных дисперсий в гель. Такие модели базируются на уравнениях классической теории жидкости, адаптированных для коллоидных систем.²⁰³ Для этой цели используют метод броуновской динамики,^{204–207} в котором рассматривают различные потенциалы взаимодействия между частицами: Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека,^{204, 205} Леннард-Джонса²⁰⁶ или потенциал сил истощенных слоев.²⁰⁷ Методы молекулярной динамики²⁰⁸ привлекают при изучении формирования геля на молекулярном уровне.

В простейших моделях формирования геля при агрегации частиц обычно принимают,²⁰⁹ что фрактальная размерность агрегатов не изменяется при их росте, например в режиме ДКА либо ККА. Объемную долю частиц во фрактальном агрегате легко найти из равенства

$$\varphi_a = \left(\frac{R}{a}\right)^{d_f-3}. \quad (48)$$

Состояние геля наступает, если объемная доля частиц во фрактальном агрегате становится равной объемной доле частиц в системе в целом, т.е. при $\varphi_a = \varphi$. При этом считают, что агрегаты частиц имеют в среднем один и тот же размер $R = \xi$. В таком состоянии в системе имеется область размеров $r < \xi$ (см. раздел III), в которой агрегаты проявляют фрактальные свойства. На больших масштабах система является однородной с фрактальной размерностью, совпадающей с размерностью пространства. Корреляционная длина ξ определяется объемной долей частиц в системе и задается соотношением

$$\xi \approx a\varphi^{-1/(3-d_f)}. \quad (49)$$

Простейшей модели формирования геля отвечают экспериментальные исследования, нацеленные на изучение динамики структурного фактора дисперсии. Экспериментально показано,^{152, 153, 210–214} что если в системе рост фрактальных агрегатов завершается формированием геля, зависимость структурного фактора $S(q, t)$ от волнового вектора в разные моменты времени характеризуется наличием максимума. Для широкого класса дисперсий (алюмосиликатных гелей,²¹⁰ частиц латекса полистирола,^{152, 153} полимерных гелей²¹¹ и монодисперсных капель масла в воде^{212, 213}) с использованием методов малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеновского излучения и света показано, что положение максимума q_m обратно пропорционально величине ξ в данный момент времени. Этот максимум интерпретируется как переход от фрактального режима рассеяния (промежуточные значения q , когда $S(q) \propto q^{-d_f}$) к режиму рассеяния однородной средой (малые значения волнового вектора). Установлено^{152, 211, 215} также, что

$$S(q_m, t) \propto \xi^{d_f}, \quad (50)$$

$$q_m \propto S(q_m, t)^{-1/d_f},$$

$$t_g \propto \varphi^{-d_f/(3-d_f)},$$

где t_g — время перехода в состояние геля.

Эти соотношения проверены авторами работ^{158, 216}, которые исследовали процесс формирования геля в режиме ДКА типа кластер–кластер методом Монте-Карло. Найдено, что средний размер агрегатов на малых временах изменяется в соответствии с зависимостью

$$\xi \propto \left(\frac{t}{t_g}\right)^{1/d_f}.$$

С увеличением времени показатель степени уменьшается, причем тем раньше, чем выше концентрация первичных частиц в системе. Степенная зависимость q_m от $S(q_m, t)$ подтверждена с высокой точностью, однако показатель степени с ростом концентрации первичных частиц не изменялся, тогда как фрактальная размерность формирующихся агрегатов заметно возрастала. На этом основании было высказано предположение о существовании для железирующихся систем кажущейся фрактальной размерности агрегатов, определяющей связь q_m и $S(q_m, t)$. Детальный обзор кинетики формирования фрактальных гелей в коллоидных дисперсиях приведен в работе¹⁷⁰. Рассмотрены процессы формирования гелей из коллоидных частиц, а также из коллоидных частиц и полимера, и проанализированы особенности малоуглового рассеяния света гелями коллоидных частиц, связанные с существованием мезоскопической фрактальной структуры.

В действительности структура фрактального геля более сложная, чем предсказывает элементарная модель, и процесс его формирования включает ряд стадий.²⁰⁸ Рост кластеров начинается из мономеров, затем продолжается в режиме ККА. Первоначальную сетку геля образуют наиболее крупные агрегаты, затем к ней подстраиваются более мелкие агрегаты и свободные частицы, при этом существенную роль начинают играть взаимодействия между агрегатами. По мере формирования сетки геля происходят медленные изменения структурной организации частиц.²¹⁷ Разрыв сформированных и образование новых связей обуславливают перестройку структуры геля, при этом размерность фрактальных объектов увеличивается. Многостадийность процесса формирования геля в коллоидных дисперсиях подтверждена серией экспериментов,^{218–220} в которых для анализа структуры геля использовали разнообразные методы, позволившие охватить диапазон размеров объектов от нескольких единиц до 5000 нм.

Перестройка агрегатов после формирования сетки геля возможна в системах, характеризующихся достаточно слабым притяжением между частицами.^{167–170, 221, 222} В таких системах сформированная сетка геля может быть долгоживущей. Однако, если возможен разрыв связей между частицами, происходит перестройка сетки, поскольку в коллоидных системах такое состояние частиц метастабильно по отношению к фазовому переходу типа газ–жидкость. Обычно подобные гели называют переходными,²²³ хотя фактически к переходным относят любые гели, сформированные из коллоидных частиц (просто для некоторых из них времена перехода в равновесное состояние оказываются чрезвычайно большими). Численное моделирование процесса формирования переходных гелей выполнено авторами достаточно большого числа работ (см., например,^{205, 206, 222, 224, 225}). Для таких гелей справедливы обычные соотношения для парной корреляционной функции ($g(r)$) и плотности распределения частиц ($n(r)$)

$$g(r) = \left(\frac{r}{\xi}\right)^{d_f-3},$$

$$n(r) = n_0 \left(\frac{r}{a}\right)^{d_f}$$

(n_0 — нормировочный множитель), а также для корреляционной длины, однако параметры, входящие в эти распределения, в том числе и d_f , со временем изменяются.

Современные экспериментальные исследования нацелены главным образом на выявление связи между параметрами гелей и условиями их получения. Так, в работах^{226, 227} рас-

смаatrивалось влияние свойств дисперсионной среды, а в исследованиях^{226, 228} — режима коагуляции первичных частиц на фрактальную размерность и корреляционную длину гелей. Расширяется круг веществ,^{229–233} на основе которых формируются гели (лидером здесь, безусловно, является кремнезем). Отрабатываются новые методики (например, реологические,^{232, 233} с одновременным измерением проводимости²³⁴) определения точки золь–гель-перехода, кинетики роста фрактальных агрегатов и фрактальных характеристик гелей.

Особое направление экспериментальных исследований связано с изучением динамики перестройки гелей. Основная трудность связана с медленным протеканием этого процесса. Вместе с тем и на данном направлении получен ряд интересных результатов.²³⁵ Экспериментально исследовали гели из частиц латекса полистирола размером 10 нм, диспергированных в смеси обычной и тяжелой воды, обеспечивающей нейтральную плавучесть частиц. Объемная доля частиц изменялась от 10^{-4} до 10^{-3} . Непосредственно после формирования геля его фрактальная размерность была равна 1.82. Установлено, что динамический структурный фактор полученных гелей подчиняется зависимости

$$S(q, t) \propto \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_f} \right)^{\beta_g} \right], \quad (51)$$

где $\beta_g = 1.5$, а $\tau_f \propto q^{-1}$. В процессе старения геля время τ_f резко возрастает, причем временные зависимости, полученные для разных q , могут быть сведены к одной универсальной кривой, согласно которой τ_f увеличивается линейно. Заметим, что временная зависимость типа (51) была приведена ранее в работе²³⁶ для такого же геля из частиц латекса полистирола размером 9.5 нм, правда, с несколько отличным значением β_g , равным 0.66. При этом никаких изменений времени релаксации отмечено не было, кроме его достаточно сильной зависимости от концентрации первичных частиц.

Для объяснения наблюдаемых зависимостей была предложена модель, основанная на синергизме геля и его локальной усадке (речь идет об уплотнении фрактальных фрагментов геля и перестройке его структуры). Качественно предложенная модель хорошо воспроизводит экспериментальные зависимости. Уплотнение центральной части агрегатов отмечено в работе²³⁷, посвященной изучению закономерностей эволюции гелей, формирующихся в растворах метилцеллюлозы.

До недавнего времени формирование гелей наблюдали только в жидких дисперсионных средах. Первый эксперимент, в котором гели были синтезированы непосредственно в газовой фазе, осуществлен авторами статьи²³⁸, получившими так называемые фрактальные нити. Металлическая поверхность подвергалась действию мощного лазерного излучения, затем при наложении сильного электрического поля от поверхности металла начинала «расти» толстая нить, образованная фрактальными кластерами. Схема формирования нити довольно проста: пары металла конденсируются в виде наночастиц, которые агрегируются с образованием фрактальных кластеров. Внешнее электрическое поле стимулирует направленное объединение агрегатов в макроскопические фрактальные структуры, причем фрактальные нити растут сначала в газовой атмосфере, а затем прикрепляются к поверхности.

В аналогичных экспериментах синтезированы фрактальные нити из стали, латуни и углерода.²³⁹ Детальное исследование полученных структур показало, что первичные частицы имеют размер от 1 до 10 нм, длина нитей достигает нескольких миллиметров, они обладают ярко выраженной анизотропией формы. Сформированные нити «живут» в течение

нескольких недель в отсутствие электрического поля между электродами. Механизм формирования таких структур до конца не ясен. Дело в том, что необходимо учесть не только ускоренную коагуляцию частиц, но и их осаждение на электроды. При этом основной вклад дают броуновская диффузия частиц и их движение в электрическом поле. Заметную роль должна играть и неоднородность электрического поля, проявление которой неизбежно в рассматриваемой системе как у поверхности электродов, на которую осели частицы, так и в пространстве между электродами, содержащем достаточно крупные, легко поляризуемые агрегаты.

Формирование аэрогеля из частиц сажи, полученных при сжигании ацетилена, наблюдали авторы статьи²⁴⁰. Обычно в пламени образуются первичные частицы размером 10–30 нм, из которых вырастают фрактальные агрегаты с радиусом инерции 50–100 нм. Рост агрегатов, как правило, происходит в режиме ДКА. В процессе эксперимента определяли структурный фактор и делали фотографии верхнего участка пламени при различных скоростях подачи ацетилена. Измерения и наблюдения показали, что при достаточно малых расходах ацетилена значение структурного фактора отвечает наличию в пламени фрактальных агрегатов с размерностью 1.8, однако при достаточно высоких расходах ацетилена на зависимости структурного фактора от волнового вектора начинает проявляться максимум и в системе наблюдаются соприкасающиеся агрегаты размером до 5 мкм. Это свидетельствует о формировании в пламени аэрогеля. Оценки скорости коагуляции агрегатов частиц сажи показали, что ее значение существенно превышает значение скорости, задаваемое уравнением Смолуховского. Механизм ускоренной коагуляции до конца не выяснен, отмечено лишь, что и при исследовании золь–гель-перехода в жидкой фазе также наблюдалось²⁴¹ ускорение процесса коагуляции.

2. Фрактальные эмульсии и микроэмульсии

При исследовании механических свойств эмульсий^{242, 243} было высказано предположение, что их геометрическая структура имеет неоднородности, характеризующиеся фрактальными свойствами. При изучении методом быстрого замораживания микроструктуры эмульсии силикатного стекла в жидкости с низким сродством к стеклу обнаружено, что при определенной доле диспергированной фазы система содержит неоднородности, характеризующиеся фрактальными свойствами.²⁴⁴ Анализ данных проведен авторами на основе представления о так называемом соединяющем кластере, аналогичном перколяционному. Однако при анализе учитывались все частицы, входящие в систему, число которых существенно превышает число частиц, принадлежащих соединяющему кластеру. Поэтому наблюдавшуюся в работе²⁴⁴ фрактальную структуру нельзя объяснить наличием такого кластера.

Авторами статьи²⁴⁵ предположено, что фрактальная структура эмульсий носит динамический характер. Они провели численное моделирование двумерного ансамбля дисков, между которыми наблюдалось короткодействующее притяжение. Для определения типа распределения частиц в системе находили зависимость числа частиц в круге $g(r)$ от его размера r . В отсутствие взаимодействия или при слабой энергии притяжения между частицами

$$U < kT$$

их распределение было однородным. При сильном взаимодействии

$$U > 3kT$$

частицы образовывали ассоциаты и со временем система распадалась на две фазы. При

$$kT < U < 3kT$$

в системе формировались кластеры, состав которых изменялся со временем, а функция $g(r)$ для области, занимаемой кластером, носила степенной характер с дробным показателем. Этот показатель соответствовал фрактальной размерности формирующихся кластеров. Было установлено, что фрактальная размерность увеличивается с ростом концентрации дисков в системе.

Микроэмульсии являются еще одним коллоидным объектом, структура которого имеет все признаки фракталов. Микроэмульсиями называют термодинамически устойчивые высокодисперсные однородные смеси полярной (вода) и неполярной (масло) жидкостей, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ). Молекулы ПАВ обычно распределены по поверхностям раздела масло/вода, ограничивающим капли (воды или масла) нанометрового размера.

Микроэмульсии характеризуются разнообразием структур. Отметим только три из них. При избытке масла обычно формируется фаза L_2 , которая представляет собой содержащую воду мицеллы ПАВ, распределенные в масле. При избытке воды, наоборот, микроэмульсия представляет собой диспергированные в воде капли масла, покрытые ПАВ, — фаза L_1 . При примерно равных долях воды и масла формируется бинепрерывная фаза — структура с взаимопроникающими доменами масляной и водной фаз, разделенными ПАВ. Фазовое состояние микроэмульсий в значительной мере определяется температурой и соленостью водного раствора.

Интересно, что увеличивая отношение долей воды и масла, можно перейти от фазы L_2 к фазе L_1 через бинепрерывную фазу. Такой переход сопровождается изменением физико-химических свойств микроэмульсии. Наиболее примечательно резкое (на несколько порядков) увеличение проводимости микроэмульсий, которое обычно рассматривают как перколяционный переход.^{246–249}

Наличие такого перехода свидетельствует о том, что микрокапли должны формировать фрактальную структуру, соответствующую перколяционному кластеру.⁵ Вместе с тем при описании микроэмульсий представления о фракталах практически не используют, хотя еще в работе²⁵⁰ при моделировании методом Монте-Карло было показано, что в микроэмульсиях формируются агрегаты с фрактальной структурой. Именно привлечение представлений о фрактальной структуре агрегатов позволило согласовать теоретические и экспериментальные зависимости проводимости микроэмульсии от температуры и концентрации проводящей фазы.

В работе²⁵¹ было показано, что динамическое светорассеяние в микроэмульсиях может быть описано с использованием представлений о формировании в них фрактальных агрегатов из микрокапель, причем фрактальная размерность 2.5, соответствующая перколяционному кластеру, вполне подходит для описания экспериментальных зависимостей. Представления о формировании фрактальных агрегатов из микрокапель были использованы²⁵² для описания температурных зависимостей вязкости и модуля упругости микроэмульсии, а также зависимостей скорости ультразвука, теплоемкости и вязкости от концентрации капель. Широкие возможности использования представлений о фрактальных структурах в теории микроэмульсий подтверждены результатами экспериментов по изучению кинетики тушения флуоресцентных зондов²⁵³ и диффузии молекул воды,²⁵⁴ динамических перколяционных переходов^{255, 256} и флуктуационных эффектов²⁵⁷ в микроэмульсиях, находящихся вблизи порога перколяции. О фрактальной природе струк-

туры микроэмульсий свидетельствуют и данные численного моделирования и аналитических расчетов динамики процессов, протекающих в системах масло/вода/ПАВ при формировании микроэмульсий из первоначально однородной тройной смеси.^{258–261} Явно фрактальной является и межфазная поверхность в микроэмульсиях.²⁶² Таким образом использование представлений о фракталах в таких интересных системах как микроэмульсии является перспективным.

VI. Двумерные фрактальные структуры

При проведении численного моделирования процессов агрегации обычно исследуют закономерности формирования агрегатов в пространствах разной размерности. Причем наиболее часто рассматривают двумерное пространство. Это связано главным образом с тем, что в данном случае время расчета существенно сокращается, а наблюдаемые закономерности роста агрегатов лишь количественно отличаются от присущих трехмерным системам. Однако интерес к двумерным системам носит не только теоретический, но и практический характер. Для создания современных технологий необходимо знание закономерностей поведения коллоидных частиц на межфазных поверхностях. Это могут быть поверхности раздела типа вода/воздух или масло/вода, возможно также агрегирование частиц на границе твердой и жидкой фаз.

Необходимость изучения агрегации в двумерном пространстве предопределила появление (практически сразу же за проведением численного моделирования) экспериментальных исследований процессов формирования фрактальных агрегатов из коллоидных частиц на межфазных поверхностях. Следует отметить, что эксперименты такого рода обладают определенным преимуществом по сравнению с экспериментами, проводимыми в трехмерных системах: наблюдать структуры двумерных агрегатов можно непосредственно, используя методы микроскопии, без внесения каких-либо искажений в исследуемую структуру.

1. Поверхность раздела жидкость/воздух

Первые эксперименты по изучению закономерностей формирования фрактальных агрегатов на межфазных поверхностях осуществлены авторами статей^{263, 264}. Были использованы гидрофобизованные частицы кремнезема²⁶³ и полистирола²⁶⁴ микрометрового размера, распределенные на поверхности водного раствора соли. В этих экспериментах был реализован режим ДКА. Полученные значения фрактальной размерности оказались близки к найденным в численном эксперименте.

Для частиц, находящихся на межфазных поверхностях, характерно в основном взаимодействие трех типов: электростатическое отталкивание, молекулярное притяжение и капиллярное взаимодействие, которое может быть взаимодействием как притяжения, так и отталкивания. Электростатические и капиллярные силы можно легко регулировать путем введения в раствор добавок солей и изменения степени модифицирования поверхности частиц. Возможность регулирования сил взаимодействия позволяет варьировать режим агрегации частиц. Так, авторы работ^{265–267} при изменении режима кластер — кластерной агрегации частиц латекса полистирола на поверхности воды от ДКА к ККА не наблюдали изменения структуры агрегатов.

При исследовании агрегации стеклянных шариков на поверхностях раздела вода/октан²⁶⁸ и вода/воздух^{269, 270} были реализованы различные режимы агрегации частиц, в том числе и включающие возможность перестройки агрегатов. Эксперименты показали, что в зависимости от режима структура агрегатов может быть фрактальной или не фрак-

тальной. Фрактальная размерность формирующихся агрегатов зависит от степени гидрофобности поверхности частиц и концентрации соли в растворе. В определенных условиях достаточно большие агрегаты имеют внутреннюю структуру, о чем свидетельствует излом на зависимости логарифма плотности агрегата от расстояния до его центра. Этот излом авторы приписали действию капиллярных сил, которые сжимают непрочную периферийную часть агрегатов (см. ниже). Внутренняя часть крупных агрегатов имеет ту же фрактальную размерность, что и малые агрегаты. Значительное внимание в рассматриваемых работах уделено перестройке структуры уже сформированных агрегатов. Никаких количественных закономерностей установлено не было, однако авторы на основе достаточно простых оценок пришли к заключению, что перестройка агрегатов в значительной мере контролируется силами электростатического отталкивания. Это утверждение подтверждено в экспериментах по агрегации частиц латекса полистирола на поверхности воды, проведенных в условиях, когда возможность перестройки агрегатов обеспечивалась специальной настройкой параметров коллоидной системы.²⁷¹ В этих экспериментах за счет варьирования электростатического отталкивания частиц удалось получить как компактные агрегаты, так и двумерную «пену», образованную цепочками частиц.

Сравнение закономерностей агрегации частиц стержнеобразной и сферической формы на поверхности раздела вода/воздух проведено в работе²⁷². В экспериментах использовали полидисперсные стержнеобразные частицы сажи диаметром 35 и длиной 140 мкм, а также монодисперсные стеклянные шарики диаметром 75 мкм, поверхности которых имели разную степень гидрофобности. Фрактальные размерности двумерных структур определяли тремя способами — методом ячеек, по корреляционной функции плотности и по зависимости числа частиц от размера ячейки. Эксперименты показали, что форма частиц не влияет на закономерности формирования агрегатов: наблюдали лишь слабое различие фрактальных размерностей агрегатов частиц сажи и стеклянных шариков, в то же время фрактальная размерность последних зависела от степени гидрофобности их поверхности. Для обеих систем установлено наличие в структуре агрегатов двух зон с разными фрактальными размерностями и сделан вывод, что системы были подвержены перестройке при агрегации.

В работе²⁷³ рассмотрен своеобразный процесс двумерной агрегации — осаждение частиц серебра, распределенных на поверхности раздела водная фаза/органическая жидкость, на тонкий электрод, лишь касающийся водной фазы. Ансамбль частиц серебра на межфазной поверхности (так называемые металлические жидкоподобные пленки) был получен по специальной методике.²⁷⁴ В качестве органической фазы использовали хлороформ и дихлорметан, в качестве водной фазы — раствор нитрата серебра с различными добавками ПАВ. Концентрацию нитрата серебра варьировали в широких пределах. Использование растворов с сильно различающимися концентрациями позволило провести осаждение серебра на электрод в трех режимах: электроагрегации частиц, электроосаждения серебра в отсутствие частиц на межфазной поверхности и в комбинированном режиме электроагрегации частиц/электроосаждение серебра. В последнем случае формирование агрегатов идет по механизму, связанному с образованием мостиков между частицами за счет электроосаждения на них серебра. Проведенные исследования продемонстрировали возможность радикального изменения структуры осаждаемых агрегатов и их фрактальных характеристик: были получены как практически сплошные агрегаты, так и нитевидные структуры.

Исследование тонких особенностей структурной организации фрактальных агрегатов, формирующихся на жидкой

поверхности, проведено в работах^{275,276}. Изучалась агрегация частиц латекса полистирола размером 1 мкм, плавающих на поверхности водных растворов. При анализе изменения структурного фактора $S(q,t)$ для режима ККА типа кластер–кластер установлена²⁷⁵ степенная расходимость $S(q,t)$ при $t \rightarrow \infty$, $q \rightarrow 0$. Это соответствует так называемой самоорганизованной критичности, когда в отсутствие внешнего воздействия система стремится к состоянию, в котором отсутствуют характерные масштабы времени и размеров. В системе присутствуют кластеры как малого размера, так и размера, сопоставимого по масштабу со всей системой, при этом доминирующую роль играют коллективные эффекты, отражающие наличие дальнего порядка в сформировавшемся ансамбле двумерных агрегатов.

В работе²⁷⁶ помимо экспериментов с частицами латекса полистирола на жидкой подложке было выполнено численное моделирование процесса двумерной агрегации. Рассмотрен случай достаточно высоких концентраций частиц, для которых был реализован режим ДКА типа кластер–кластер. Прямое наблюдение за структурой системы (численная обработка измеряемого в эксперименте структурного фактора $S(q,t)$) и данные численного моделирования показали, что на промежуточных временах в системе наблюдается структура с симметрией шестого порядка. Соответствующие этой симметрии пики структурного фактора со временем сильно размываются. Появление такой симметрии для исследованной системы достаточно неожиданно и пока не имеет строгого физического обоснования. Авторы предложили свою гипотезу, суть которой состоит в следующем. Время появления гексагональной структуры соответствует моменту, когда средний размер кластеров становится сопоставимым с половиной расстояния между ними. В этот момент кластеры окружены зонами, свободными от частиц, и слабое дальнodelствующее отталкивание между подвижными кластерами может обусловить формирование гексагональной структуры. Впрочем, авторы работы²⁷⁶ сами достаточно четко отметили слабые стороны выдвинутой гипотезы.

В большинстве рассмотренных выше экспериментов контролировать взаимодействие частиц, находящихся на межфазной поверхности, было достаточно сложно. Этим обусловлен разброс значений фрактальной размерности, полученных в разных экспериментах. В работе²⁷⁷ предложен способ контролируемого изменения потенциала взаимодействия между частицами, основанный на изменении степени модифицирования частиц спиртами и длины алкильной цепи стабилизатора. Оценки показали, что при замене октильной цепи на октадецильную энергия связи частиц кремнезема размером 2 мкм, находящихся на границе раздела воздух/толуол, изменяется от 30 кТ до 15 кТ. Наблюдения за динамикой частиц, выполненные с помощью видеокамеры, показали, что распределение агрегатов по размерам подчиняются скейлинговому соотношению (20). Для частиц с привитыми октильными цепями структура агрегатов формируется в режиме ДКА типа кластер–кластер. Об этом свидетельствуют фрактальные размерности агрегатов, полученные по зависимости радиуса инерции от числа частиц и методом сеток ($d_f = 1.45$). Для частиц с привитыми октадецильными цепями были получены более плотные кластеры с $d_f = 1.55$. Для обеих систем обнаружено некоторое характерное время, начиная с которого идет смена режима роста агрегатов. Проведенные оценки показали, что смена режима обусловлена конвективным движением кластеров на поверхности. Конвективное движение существенно повышает подвижность больших кластеров, и, как предполагают авторы, осуществляется переход от ДКА к ККА.

Частицы способны формировать гелеподобные структуры на жидких межфазных поверхностях так же, как и в объеме. Принципиальных различий в поведении двумерных и

трехмерных гелей не обнаружено. Характеристики таких структур, в том числе и их реологические свойства достаточно подробно проанализированы в работе²²².

При детальном исследовании двумерной агрегации коллоидных частиц в работе²⁷⁸ рассмотрены ДКА и ККА типа кластер–кластер. Численное моделирование проведено для прямоугольной решетки, а также в рамках внерешеточной модели. Основное внимание авторы уделили зависимости фрактальной размерности от исходной концентрации частиц, которая изменялась в пределах двух с половиной порядков. Для фрактальной размерности было установлено соотношение, сходное с полученным для трехмерных систем,

$$d_f = d_0 + b_d \varphi^{c_d}.$$

Параметры b_d и c_d , входящие в это соотношение, зависят от режима агрегации и использованной модели. Однако в пределах точности расчета показатель c_d практически был равен единице. Была рассчитана также зависимость размера агрегатов от времени. Установлено, что на достаточно большом временном интервале эта зависимость является степенной с показателем степени z . Зависимость z от концентрации следующая:

$$z = z_0 + b_z \varphi^{c_z}.$$

Здесь значения коэффициентов определяются также режимом агрегации и использованной моделью, однако показатель степени уже заметно отличается от единицы и близок к 0.6.

В упомянутых выше работах рассматривали ДКА или ККА на поверхности жидкости. Другие механизмы агрегации для таких систем реализовать достаточно сложно. Двумерную агрегацию частиц с баллистическим механизмом удалось осуществить авторам работы²⁷⁹. В эксперименте гидрофобные частицы последовательно помещали на вершину капли, сидящей на подложке. Под действием силы тяжести частицы «соскальзывали» по «прямолинейным» траекториям на периферийную часть капли, где и происходил рост агрегатов (агрегаты росли от периферии к центру поверхности шарового сегмента). Частицы плотно покрывали поверхность: значение фрактальной размерности выращенных таким образом агрегатов оказалось равным 1.95. Эти же частицы в условиях ДКА типа кластер–кластер на плоской поверхности формировали фрактальные структуры с размерностью 1.45.

Режимы агрегации частиц на жидких поверхностях, которые нельзя отнести ни к ДКА, ни к ККА, реализованы авторами работ^{280–282}, наблюдавшими разнообразные структуры, в том числе и фрактальные.

2. Осаждение кластеров на подложки

При осаждении наночастиц на твердые подложки также растут кластеры с фрактальной структурой.²⁸³ Низкоэнергетические монодисперсные кластеры, полученные конденсацией паров, осаждали в вакууме на подложку. Таким образом были сформированы субмонослои кластеров, содержащих от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов. Подобные кластеры не разрушаются при столкновении с подложкой. Для кластеров больших размеров коэффициенты диффузии по поверхности малы, поэтому они практически не перемещаются по поверхности и их коалесценция также в значительной мере подавлена. В процессе накопления кластеров на подложке формируются своеобразные структуры, отвечающие последовательному осаждению прочно прикрепляющихся частиц. Наиболее часто встречаются структуры типа двумерных фрактальных агрегатов. Обзор эксперименталь-

ных работ, а также данных численного моделирования по широкому кругу проблем, связанных с осаждением кластеров, приведен в работах^{284, 285}. Отметим лишь одну статью²⁸⁶, авторы которой вырастили кластеры германия с фрактальной структурой при его эпитаксиальном осаждении на поверхность кремния, покрытую слоем свинца. Особенность этой работы состоит в том, что структура кластеров отвечает не ДКА, а ККА. Это свидетельствует о наличии энергетического барьера, препятствующего слиянию кластеров, причем высота этого барьера достаточно велика, чтобы при малых значениях коэффициента поверхностной диффузии кластеров произошла смена режима ДКА, обычно наблюдаемого для кластеров на твердых подложках, на режим ККА.

При импульсном лазерном осаждении паров золота на подложку из высокоориентированного пиролиитического графита были получены кластеры частиц с фрактальной структурой.²⁸⁷ На возможность формирования фрактальных агрегатов в экспериментах подобного рода с подложкой из NaCl было указано в более ранней работе²⁸⁸. Фрактальная размерность зависела от мощности излучения и числа поданных импульсов. Предложена оригинальная модель формирования фрактальных кластеров, основанная на рассмотрении движения адатомов по подложке. Модель была сведена к уравнениям, отвечающим формированию множеств Жюлиа.¹¹¹ Она хорошо воспроизвела найденные значения фрактальной размерности агрегатов.

В работах^{289–294} рассмотрены разнообразные теоретические модели роста фрактальных агрегатов из частиц, осаждаемых на твердые подложки. В моделях учитывались диффузия по твердой поверхности адатомов²⁸⁹ и кластеров,²⁹⁰ а также вращение последних.²⁹¹ Предполагалось осаждение как монодисперсных частиц, так и частиц разных размеров^{292, 293} и различной формы.²⁹⁴ Для случая формирования агрегатов на твердых подложках также была выявлена зависимость фрактальной размерности от степени покрытия поверхности, которая описывается формулой

$$d_f = 1.455 + 1.322 \varphi.$$

Экспериментальные исследования также характеризуются широким разнообразием:^{295–299} рассматривалось осаждение паров металлов на поверхность веществ с ярко выраженной кристаллической структурой,^{295, 296} а также на поверхности масла²⁹⁷ и стекла,²⁹⁸ изучалось осаждение мезоскопических частиц на твердую подложку.²⁹⁹

Фрактальные структуры на поверхности появляются не только при осаждении паров или частиц, но и при химических реакциях на поверхностях. Образование таких структур наблюдали при окислении под действием луча в колонне электронного микроскопа поверхностей систем Dy–Co (см.³⁰⁰), а также жидкого галлия.³⁰¹ На поверхности пленок аморфного железа толщиной в несколько десятков нанометров наблюдали³⁰² формирование кластеров из оксида железа, размер которых достигал нескольких миллиметров. Во всех случаях структура кластеров соответствовала структуре частиц, формирующихся в режиме ДКА. В последние годы предприняты поиски фрактальных структур на поверхностях полимерных пленок, обработанных специальным образом.^{303, 304}

VII. Вязкие пальцы

При вдавливании жидкостей в пористые тела также формируются фрактальные структуры.¹³ При течении в пористых средах образуются так называемые вязкие пальцы — своеобразные протуберанцы на межфазной поверхности. Появление вязких пальцев обусловлено неустойчивостью движущегося фронта и обычно имеет место при вытеснении из по-

ристых сред более вязкой жидкости менее вязкой. Фрактальную размерность вязких пальцев определяют, используя соотношение

$$N_v = k_v R_g^{d_f}, \quad (52)$$

где N_v — число пор, заполненных более вязкой жидкостью, k_v — соответствующий префактор, R_g — радиус инерции жидкого кластера. Механизмы образования вязких пальцев и подобных им структур достаточно подробно рассмотрены в работах^{305, 306}.

При анализе процесса формирования вязких пальцев в большинстве случаев рассматривают несмешивающиеся жидкости,¹³ гораздо реже — частично смешивающиеся.³⁰⁷ Образование вязких пальцев может происходить и при вытеснении дисперсий чистым растворителем, поскольку вязкость дисперсий всегда выше вязкости растворителя.

В качестве модельного течения в пористой среде часто рассматривают так называемое течение Хеле–Шоу — вытеснение вязкой жидкости из пространства между двумя прозрачными плоскими пластинами. Вследствие прозрачности пластин можно наблюдать движение межфазного фронта.³⁰⁸ Установлена полная аналогия между развитием неустойчивостей при течении Хеле–Шоу и ростом дендритных структур.^{306, 309} Изучение устойчивости течения Хеле–Шоу представляет большой практический интерес, поскольку развитие неустойчивостей мешает осуществлению ряда технологических процессов, связанных, например, с вытеснением нефти из пласта. По этой причине стремятся подавить развитие неустойчивостей. Так, в работе³¹⁰ (изучение течения трех несмешивающихся жидкостей в ячейке Хеле–Шоу) и в исследовании³¹¹ (в вытесняющую жидкость вводили высокодисперсные частицы) показано, что при определенных условиях удается подавить развитие неустойчивостей на разных этапах течения в ячейке Хеле–Шоу.

Между течением в пористых телах и формированием фрактальных агрегатов имеется достаточно полная аналогия, выражающаяся, в частности, в совпадении уравнений, представляющих модель ДКА, и уравнений, описывающих течение в пористых телах.^{13, 312, 313} Однако эта аналогия соблюдается не всегда. В случае пористых тел, характеризующихся сильным разбросом пор по размерам, наблюдаются заметные различия в закономерностях формирования вязкого фронта и роста кластеров в режиме ДКА.³¹⁴

Влияние неоднородности пористой среды на закономерности роста вязких пальцев рассмотрено в работе³¹⁵. Предполагалось, что проницаемость пористой среды характеризуется гауссовым распределением около среднего значения. Авторы не определяли фрактальную структуру вязких пальцев, а провели расчет ширины фронта смешения двух жидкостей для различных значений дисперсии проницаемости пористой среды (см. также раздел VIII). Расчеты показали, что со временем ширина фронта линейно увеличивается.

В работе³¹⁶ исследовано формирование вязких пальцев при течении по фрактальным структурам. Такое течение можно наблюдать, например, при движении жидкостей в пористых средах, находящихся вблизи порога перколяции (т.е. при малой доле сквозных пор). Ясно, что фрактальная система вязких пальцев в этом случае будет определяться также и строением перколяционного кластера пористой тела. Более усложненные модели формирования вязких пальцев в пористых средах связаны с использованием мультифрактального описания таких сред³¹⁷ или самоаффинной геометрии порового пространства.³¹⁸

Авторы исследования³¹⁹ моделировали процесс формирования вязких пальцев, сопровождающийся реакцией поли-

меризации на межфазной поверхности. Показано, что в зависимости от значения капиллярного числа

$$N_{Ca} = \frac{\eta v}{\gamma},$$

где η — вязкость вытесняющей жидкости, v — средняя скорость движения фронта, γ — межфазное натяжение, реализуются три ситуации. Скорость реакции (в определенном диапазоне) влияет на скорость движения фронта, при значениях скорости реакции меньше нижнего предела этого диапазона влияние реакции практически не сказывается на процессе формирования вязких пальцев. При скоростях реакции выше верхнего предела этого диапазона движение фронта затормаживается. С уменьшением капиллярного числа диапазон скоростей реакции, влияющих на движение фронта, расширяется.

В рассмотренных выше теоретических работах использованы преимущественно двумерные модели пористых сред. Численное решение трехмерных уравнений гидродинамики, описывающих образование вязких пальцев в случае частично смешивающихся жидкостей, приведено в работе³²⁰. Показано, что для всех исследованных значений числа Пекле наблюдается экранирование, растекание и коалесценция пальцев. В случае больших чисел Пекле, как и в двумерных системах, наблюдали расщепление пальцев. Уширение фронта на больших временах происходит с постоянной скоростью, не зависящей от числа Пекле. При течении в режиме, отвечающем достаточно редким случаям расщепления вязких пальцев, их число монотонно убывает со временем. Как отметили авторы, решение задачи в двумерной модели в целом правильно отражает особенности развития процесса в трехмерных системах.

В аналогичном исследовании³²¹ рассмотрено влияние кинетических флуктуаций на движение фронта несмешивающихся жидкостей. Расчеты показали, что в случае трехмерных систем ширина фронта остается постоянной. Для двумерной модели пористого тела ширина фронта увеличивается (логарифмическая зависимость) со временем.

Более сложный процесс — вытеснение из пористого тела вязкой жидкости средой, способной химически взаимодействовать с пористым телом (растворять его), рассмотрен в работах^{322, 323}. Отмечено, что структура границы раздела жидкостей сходна с аналогичной структурой, формирующейся при ДКА. Результаты моделирования структуры в растворяемом пористом теле подтверждены экспериментальными данными. В исследовании³²⁴ эта задача решена аналитически для асимптотического предела методом ренормализационной группы. Установлено, что в данной системе существуют два предельных режима, при которых структура фронта соответствует структуре ДКА-кластеров, так что можно наблюдать последовательный переход фронта со структурой ДКА-кластеров к достаточно гладкому фронту и затем от гладкого фронта снова к фронту со структурой ДКА-кластеров.

При изучении влияния границ на структуру вязких пальцев⁶⁸ отмечено, что для сильно стесненного течения фрактальная размерность вязких пальцев существенно меньше, чем в объемной системе. При удалении ограничивающих поверхностей друг от друга выход фрактальной размерности на объемное значение идет в соответствии с логарифмической зависимостью.

Формирование фрактальных структур наблюдается и при вытеснении из пористых тел несмачивающей жидкостью смачивающего флюида. В частности, этот процесс имеет место в методе стандартной ртутной порометрии.³²⁵ При

моделировании обычно задают определенную структуру пор и горловин, что позволяет достаточно широко варьировать фрактальную размерность формирующихся структур. Обычно выделяют^{326–330} весь перколяционный кластер внедренной жидкости, его ветви и «хребет», получающийся при отсечении ветвей. Структура пористого тела существенно влияет не только на фрактальные характеристики формирующихся здесь кластеров, но и на их строение,³²⁹ причем это относится как к случаям, когда допускается защемление вытесняемой жидкости, так и к случаям, когда такого защемления не происходит.

Формирование вязких пальцев наблюдали в процессе смачивания–осушения поверхности твердого тела.³³¹ В экспериментах сначала наблюдали растекание капли эвтектического сплава SnPb по многослойной пленке Au/Cu/Cr. Растекшийся сплав стравливал пленки Au/Cu, после чего начиналось стягивание капли, поскольку подложка из хрома не смачивалась сплавом. Установлено, что по мере стягивания капли формировались фрактальные структуры типа вязких пальцев. В разные моменты этого процесса формировались фрактальные структуры разного строения. На первом этапе структура соответствовала структуре частиц, наблюдавшейся при ДКА, а на последней стадии она выглядела дендритоподобной. Фрактальные размерности этих структур были равны соответственно 1.83 и 1.79.

Близкой к проблеме формирования вязких пальцев является задача о движении жидкости по межзеренным границам.³³² Смоченные жидкостью границы зерен образуют кластер с фрактальной структурой, и так же, как и в случае вдавливания жидкостей в пористые тела, можно наблюдать перколяционные переходы.

VIII. Фрактальные пленки

1. Моделирование

В последнее время исследователи уделяют значительное внимание изучению роста пленок из паровой фазы.³³³ Это обусловлено двумя причинами. С одной стороны, осажденные пленки металлов и полупроводников используют в микроэлектронных устройствах различного рода, а с другой — развитие сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии открыло новые возможности в изучении свойств пленок и механизмов их роста.

При осаждении пленок из паровой фазы на поверхности обычно формируются гранулярные структуры, имеющие форму выступов различной высоты и ширины. Значительную роль играют термодинамика и кинетика роста пленок. Термодинамика предопределяет, будет ли рост осуществляться послойно или путем образования островков, а кинетика через диффузию атомов по поверхности задает скорости нуклеации островков и их роста. После образования сплошного покрытия идет рост пленки с шероховатой поверхностью, причем шероховатость со временем усиливается. Это связано с тем, что выступающие части пленки «затеняют» углубления на поверхности и препятствуют их заполнению. Такой механизм развития шероховатости осуществляется параллельно с механизмами сглаживания пленок, основным среди которых является поверхностная диффузия.

Для описания роста пленок, осаждаемых из паровой фазы, как правило, используют баллистическую модель,³³⁴ в соответствии с которой случайным образом выбираются траектории частиц, падающих на поверхность. Поверхности, растущие по такому механизму, обладают фрактальными свойствами. Как отмечено выше, фракталы могут быть само-

подобными или самоаффинными. Считается, что шероховатые поверхности являются самоаффинными объектами.

Фрактальную размерность растущих пленок обычно определяют не по фрактальной размерности линий профиля, а по зависимости «ширины» поверхности от латерального размера участка L . Ширина поверхности определяется как среднееквадратичное отклонение профиля на длине L

$$w(L) = \sqrt{\frac{1}{N_L} \sum_{j=1}^{N_L} [h_{fj} - \langle h_f(L) \rangle]^2}, \quad (53)$$

где N_L — число точек на профиле длиной L , h_{fj} — высота в точке j , $\langle h_f(L) \rangle$ — средняя высота профиля длиной L . Поскольку высота h_f зависит от времени, зависящей от времени оказывается и ширина поверхности $w(L, t)$. Для самоаффинных поверхностей $w(L, t)$ изменяется с ростом L в соответствии с зависимостью

$$w(L, t) \propto L^\alpha,$$

где α — показатель шероховатости. Для фрактальных поверхностей показатель шероховатости связан с фрактальной размерностью соотношением

$$d_f = d' + 1 - \alpha,$$

где d' — размерность межфазной границы (для обычных поверхностей $d' = 2$).

С использованием баллистической модели³³⁵ и модели Идена³³⁶ осаждения частиц на подложку установлено, что ширина поверхности описывается универсальным распределением

$$w(h_f) \sim L^\alpha f\left(\frac{h_f}{L^{2/\beta}}\right), \quad (54)$$

где h_f — средняя высота слоя над подложкой, L — ширина выращиваемой полосы (колонны в трехмерном случае), и функция $f(x)$ удовлетворяет условиям

$$f(x) = \begin{cases} x^\beta, & x \ll 1 \\ \text{const}, & x \gg 1 \end{cases}. \quad (55)$$

Для двумерных систем получены значения $\alpha = 1/2$ и $\beta = 1/3$; для трехмерных — $\alpha = 1/3$ и $\beta = 1/4$. В случае баллистического механизма осадок является однородным, а «поверхность» осажденного слоя является самоаффинной и обладает фрактальной структурой.

Соотношения (54) и (55) подтверждены для различных моделей,³³⁷ в том числе при росте пленок в виде «деревьев» (рис. 14). При этом оказалось возможным установить ряд дополнительных скейлинговых соотношений для высоты h_f и ширины w деревьев, а также числа деревьев N_s «размером» s (s — число частиц, входящих в дерево). Эти соотношения имеют вид

$$\begin{aligned} w &\sim s^{v_1}, \\ h_f &\sim s^{v_2}, \\ N_s &\sim s^{-\tau}, \end{aligned} \quad (56)$$

где показатели степеней, связанные между собой равенствами

$$\begin{aligned} (d-1)v_1 + v_2 &= 1, \\ \tau &= 2 - v_2, \end{aligned} \quad (57)$$

достаточно слабо зависят от выбранной модели осаждения.



Рис. 14. Структура фрактальных агрегатов, формирующаяся при осаждении частиц на подложки. Видно последовательное убывание числа выращенных «деревьев», одно из которых выделено более темным цветом.

При анализе динамики роста пленок соотношение (54) можно заменить на более общее

$$w(t) \sim l^{\alpha} f\left(\frac{t}{L^{\alpha/\beta}}\right), \quad (58)$$

где t — время.

Для аналитического описания процесса роста пленок при осаждении паров и частиц на подложку были предложены различные уравнения. Рассмотрим основные из них.

Наиболее простой является модель Эдвардса—Уилкинсона,³³⁸ в которой высота поверхности (толщина пленки) определяется уравнением

$$\frac{dh_f}{dt} = v\nabla^2 h_f + \chi(x, t), \quad (59)$$

где $\chi(x, t)$ обозначает флуктуационный (шумовой) вклад в рост поверхности, удовлетворяющий соотношениям

$$\langle \chi(x, t) \rangle = 0, \quad (60)$$

$$\langle \chi(x, t) \chi(x', t') \rangle = R \delta(x - x') \delta(t - t'),$$

где угловые скобки означают усреднение по распределению случайной величины χ , R — среднеквадратичная флуктуация «шума».

Эта модель отвечает процессу сглаживания поверхности за счет капиллярных сил, величина которых определяется параметром v . Показано,³³⁹ что такая модель может быть использована для описания движения межфазной поверхности через неупорядоченную среду и изучения ее размывания со временем.

Значения параметров модели таковы: $\alpha = (3-d)/2$, $\beta = (3-d)/4$ — для одномерной подложки и $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/4$ — для двумерной подложки; ширина поверхности увеличивается со временем (логарифмическая зависимость), а для подложек большей размерности растущая пленка является гладкой.

Для этой модели проведен³⁴⁰ расчет роста осадка на фрактальной подложке, характеризующейся спектральной размерностью d_s . Для ширины поверхности сохраняется асимптотика, задаваемая уравнениями (54), (55), в которой параметр β равен

$$\beta = \begin{cases} \frac{1}{4}, & d' = 1 \\ \frac{1}{4} - \frac{d_s}{4}, & 1 < d_s < 2, \end{cases} \quad (61)$$

где d' — размерность подложки.

В работе³⁴¹ аналогичное выражение было получено для параметра α :

$$\alpha = \begin{cases} \frac{1}{2}, & d' = 1 \\ d_f \left(\frac{1}{d_s} - \frac{1}{2} \right), & 1 < d_s < 2. \end{cases} \quad (62)$$

Отмечено,³⁴² что модель Эдвардса—Уилкинсона хорошо воспроизводит структуру поверхности осадка сферических частиц. Экспериментально изучено осаждение под действием сил гравитации частиц размером 440 нм в водных растворах. Профиль поверхности осадка определяли с помощью атомно-силового микроскопа.

В экспериментах³⁴³ по осаждению на «одномерную» подложку рассматривался процесс захвата частиц латекса полистирола размером 0.8 мкм мениском тонкой пленки. Найдено, что $\beta = 0.267$, а параметр α изменялся от 0.5 на начальной стадии роста «поверхности» до 0.71 по истечении продолжительного времени с начала формирования осадка. Изменение режима роста ширины поверхности авторы объяснили изменением режима осаждения частиц. На начальной стадии «осаждение» движется вместе с мениском, и идет осаждение частиц по баллистическому механизму. Затем осадок затормаживается, и наблюдается осаждение, связанное с броуновской диффузией частиц.

Более сложная модель роста пленок предложена Кэдаром, Паризи и Зангом в работе³⁴⁴, ей соответствует уравнение

$$\frac{dh_f}{dt} = v\nabla^2 h_f + \frac{\lambda}{2} (\nabla h_f)^2 + \chi(x, t). \quad (63)$$

Здесь λ — параметр модели.

Дополнительное по сравнению с уравнением (59) слагаемое учитывает сглаживание поверхности за счет латерального роста выступов. Для двумерной системы эта модель дает значения параметров $\alpha = 1/2$, $\beta = 1/3$, строго соответствующие предсказанному в работе³⁴⁵ для уравнения (63) соотношению

$$\alpha + \frac{\alpha}{\beta} = 2.$$

Детальный анализ уравнения (63) проведен в работах^{346, 347}. Установлена зависимость коэффициентов, определяющих асимптотики ширины поверхности на больших временах и пространственных масштабах

$$w(\infty, t) = C_t t^{1/3}, \quad (64)$$

$$w(L, \infty) = C_L L^{1/2},$$

от параметров уравнения (63). Показано, что для коэффициентов C_t и C_L можно получить универсальное соотношение, в которое входит только параметр λ . Аналогичный анализ выполнен для модели эпитаксиального роста пленок, предложенной в работе³⁴⁸ и описываемой уравнением

$$\frac{dh_f}{dt} = -v\nabla^4 h_f + \lambda \nabla^2 (|\nabla h_f|^2) + \chi(x, t); \quad (65)$$

она дает значения параметров $\alpha = (5-d)/3$, $\beta = (7+d)/3$ и согласуется с данными численного моделирования осаждения пленок на атомном уровне.

Предложены другие аналитические модели роста пленок и движения межфазных поверхностей, обобщающие изложенные выше варианты.^{349–355} В работе³⁵⁶ модель Кэдара–Пари́зи–Занга обобщена на случай роста сферических поверхностей в радиальном направлении. При этом ширина поверхности зависит от времени сложным образом и выходит на степенную зависимость лишь по прошествии достаточно длительного времени, причем параметр β принимает значение $1/3$. Проведено численное моделирование осаждения пленок из смеси частиц с учетом взаимодействия не только соседних частиц.³⁵⁷ Моделирование выполнено для различных вероятностей осаждения в данный момент частиц каждого сорта. Показано, что параметры α и β зависят от введенной вероятности, т.е. наблюдается существенное отклонение от зависимости, предписываемой уравнением (63).

В настоящее время разрабатываются новые модели осаждения частиц на подложку, приводящего к формированию фрактальных поверхностей. Так, в работе³⁵⁸ предложена оригинальная модель, отражающая особенности процесса формирования осадка при осаждении частиц из атмосферы (сначала высаживаются крупные частицы, затем более мелкие и т.д.). Рассмотрены как регулярные, так и стохастические модели осаждения частиц на подложку. При моделировании показано, что в отличие от осаждения частиц одного размера в данной модели длина контура на поверхности (или площадь поверхности) с изменением масштаба увеличивается не по степенной, а по логарифмической зависимости. Например, длина сформированной линии увеличивается с уменьшением характерного размера δ следующим образом:

$$L(\delta) = \left(1 + A \ln \frac{1}{\delta}\right) L(1),$$

где A — коэффициент.

2. Эксперимент

Экспериментально рост ширины межфазных поверхностей исследовали в разнообразных системах.³⁵¹ Физический смысл рассмотренных выше уравнений соответствует экспериментам по молекулярно-лучевой эпитаксии. Рассматривалось осаждение пленок золота,^{359–362} серебра^{359, 363} и железа^{359, 364–366} на различные подложки. Для параметра α получен достаточно широкий разброс значений, что, вероятно, связано с использованием разных методов определения шероховатости поверхности. Однако разброс значений β существенно меньше, чем разброс значений α . Вместе с тем в большинстве случаев наблюдается хорошее согласие между расчетными и экспериментальными результатами. В качестве иллюстрации приведем данные работы³⁶⁷, в которой проведен анализ закономерностей эволюции поверхности пленок золота, осаждаемых методом испарения–конденсации. Для определения характеристик поверхности использовали сканирующую туннельную микроскопию; обработку данных проводили методом фурье-анализа, что позволило найти так называемый спектр мощности $S_m(q, t)$ для высоты выступов на поверхности. Установлено, что ширина поверхности зависит от времени как $t^{0.25}$, а спектр мощности

$$S_m \sim q^{-4.1},$$

параметр α при этом практически равен единице.

Динамику роста ширины межфазной поверхности исследовали не только при осаждении пленок, но и в эксперимен-

тах по пропитке бумаги,^{368–370} ее горению³⁷¹ и разрыву.³⁷² В таких экспериментах были подтверждены степенные зависимости (54)–(58), однако с показателями, отличающимися от предсказанных теоретическими моделями; наблюдалось расхождение значений показателей, отвечающих разным экспериментам (так, в экспериментах по пропитке бумаги получены близкие значения α и β). Еще одна особенность экспериментальных данных — смена режима роста ширины межфазной поверхности, выражающаяся в изменении показателей α и β с ростом времени и пространственного масштаба. Однозначного объяснения наблюдаемому изменению α и β пока не дано. Заметим, что возможность смены режима роста поверхности предусмотрена в некоторых теоретических моделях (см., например,³⁵⁰). Эта возможность может быть обусловлена крупномасштабными флуктуациями ориентации направления роста в активной зоне. Однако, как отмечено в работе³⁵⁰, существующие модели роста самоаффинных поверхностей не позволяют корректно описать этот переход. В численном эксперименте³⁷³ по эпитаксиальному росту пленок с учетом поверхностной диффузии в отсутствие десорбции адатомов выявлено наличие двух режимов роста ширины межфазной поверхности: один из режимов реализовывался на малых временах и переходил в режим, задаваемый уравнением Кэдара–Пари́зи–Занга, на больших временах. Появление дополнительного режима роста на малых временах обусловлено учетом диффузионных процессов и не наблюдается в их отсутствие.

Выделение различных режимов роста — сложная задача, поскольку модификация моделей не всегда приводит к изменению режима роста. Показательной в этом отношении является работа³⁷⁴, в которой рассмотрена модифицированная модель Идена и рост поверхности был опосредован случайно распределенными в пространстве «центрами ускорения роста»: при встрече растущей поверхности с таким центром соответствующее ему место мгновенно включалось в состав растущей пленки. В соответствии с данной моделью наблюдается перколяционный переход: при достижении определенной концентрации «центров ускорения роста» поверхность растет с бесконечной скоростью. Однако и для такой принципиально модифицированной модели не наблюдалось смены режима роста, более того, показатель α не изменял своего значения, равного 0.5, в широком диапазоне концентрации центров ускорения роста.

Близкой к рассмотренным выше является проблема травления металлических поверхностей. Отмечено,³⁷⁵ что периметр дырок, протравленных в тонких алюминиевых пленках в растворах NaCl, имеет фрактальную структуру, причем развитие «шероховатости» периметра наблюдали только при определенных значениях приложенного потенциала. При детальном анализе формы ободков каверн на прокорродированной поверхности стержней из нержавеющей стали³⁷⁶ выявлены два разных масштаба (текстурный и структурный), каждый из которых характеризуется собственным значением фрактальной размерности — 1.17 и 1.45 соответственно. Дальнейшие исследования подтвердили наличие двух характерных масштабов для ободков каверн в стальных стержнях и алюминиевых листах. Наличие двух фрактальных размерностей проявилось и при изучении коррозии наноразмерных пленок алюминия, осажденных из паровой фазы,³⁷⁷ причем большему масштабу соответствовала большая фрактальная размерность. Показана возможность достаточно широко варьировать морфологию каверн путем изменения концентраций ионов железа и хлора в растворе,³⁷⁷ а также реализовать переход от гладкого к шероховатому фронту при определенных режимах коррозии.³⁷⁸ Коррозия квазидвумерных тонких пленок алюминия исследована в работе³⁷⁹. Проведены реальные и численные

эксперименты. В реальных экспериментах использовали пленки толщиной 50 мкм, травление которых осуществляли с торца. При численном моделировании учитывали увеличение концентрации электролита в зоне каверны в процессе коррозии. Для периметра каверны получено только одно значение фрактальной размерности, которое, правда, немного изменялось в зависимости от способа ее определения. Получено очень хорошее согласие данных реальных и численных экспериментов.

Численное моделирование методом Монте-Карло растворения твердого тела осуществлено в работе³⁸⁰. Рассмотрен режим, при котором скорость растворения контролируется поверхностными реакциями. Показано, что в случае преобладания латерального растворения и стохастичности процесса, происходит уширение фронта (параметры уравнения (58): $\alpha = 1/3$ и $\beta = 1/4$). При учете поверхностной диффузии атомов наблюдали увеличение значения α до единицы при постоянстве значения β на ранних стадиях процесса и переход к неустойчивому фронту на более поздних стадиях (что выражалось в увеличении β от 0.25 до значений, превышающих 0.5). Учет нелокальных эффектов привел к еще более существенному увеличению параметра β .

* * *

В данном обзоре рассмотрены основные характеристики фрактальных объектов и основные типы фрактальных структур, встречающихся в дисперсных системах. Представленные данные свидетельствуют о разнообразии фрактальных объектов и параметров, необходимых для их полной характеристики. Множественность параметров свидетельствует о многообразии специфических свойств, присущих фрактальным структурам и проявляющихся или не проявляющихся в зависимости от внешних условий. Полный анализ свойств даже тех фрактальных структур, которые были рассмотрены в данном обзоре, привел бы к значительному увеличению объема материала. Поэтому описание экспериментальных методов определения фрактальных характеристик, а также ряда физико-химических свойств фрактальных объектов мы приведем в отдельной работе.

Литература

1. B.B.Mandelbrot. *Fractals: Form, Chance, and Dimension*. Freeman, San Francisco, 1977
2. B.B.Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. Freeman, San Francisco, 1982
3. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **149**, 177 (1986)
4. Б.М.Смирнов. *Успехи физ. наук*, **152**, 133 (1987)
5. И.М.Соколов. *Успехи физ. наук*, **150**, 221 (1986)
6. H.J.Herrman. *Phys. Rep.*, **136**, 153 (1986)
7. P.Meakin. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **39**, 237 (1988)
8. Р.Жюльен. *Успехи физ. наук*, **157**, 339 (1989)
9. А.И.Олемской, Ф.Я.Флат. *Успехи физ. наук*, **163**, 1 (1993)
10. Е.П.Емец, А.Э.Новоселова. *Успехи физ. наук*, **164**, 959 (1994)
11. Е.Ф.Михайлов, С.С.Власенко. *Успехи физ. наук*, **165**, 263 (1995)
12. Б.М.Смирнов. *Физика фрактальных кластеров*. Наука, Москва, 1991
13. Е.Федер. *Фракталы*. Мир, Москва, 1991
14. В.В.Зосимов, Л.М.Лямшев. *Успехи физ. наук*, **165**, 361 (1995)
15. V.M.Shalaev. *Phys. Rep.*, **272**, 61 (1996)
16. T.Vicsek. *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Singapore, 1992
17. A.K.Sarychev, V.M.Shalaev. *Phys. Rep.*, **335**, 276 (2000)
18. P.Meakin. *Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998
19. P.Meakin. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **15**, 97 (1999)
20. В.В.Высоцкий, В.И.Ролдугин. *Коллоид. журн.*, **60**, 729 (1998)
21. V.I.Roldughin, V.V.Vysotskii. *Progr. Org. Coat.*, **39**, 81 (2000)
22. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Успехи химии*, **69**, 378 (2000)
23. В.У.Новиков, Г.В.Козлов. *Успехи химии*, **69**, 572 (2000)
24. S.R.Forrest, T.A.Witten. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **12**, L109 (1979)
25. T.A.Witten, L.M.Sander. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400 (1981)
26. P.Meakin. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1119 (1983)
27. M.Kolb, R.Botet, R.Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1123 (1983)
28. D.A.Weitz, M.Oliveria. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1433 (1984)
29. D.A.Weitz, J.S.Huang, M.Y.Lin, J.Sung. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1416 (1985)
30. D.A.Weitz, M.Lin, C.Sandoff. *Surf. Sci.*, **158**, 147 (1985)
31. M.Matsushita, M.Sano, Y.Hayakawa, H.Honjo, Y.Samada. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 286 (1984)
32. R.M.Brady, R.C.Ball. *Nature (London)*, **309**, 225 (1984)
33. J.Nittmann, J.Daccord, H.Stanley. *Nature (London)*, **314**, 141 (1985)
34. P.Dimon, S.K.Sinha, D.A.Weitz, C.R.Safinya, G.S.Smith, W.A.Varady, H.M.Lindsay. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 595 (1986)
35. D.Avnir, D.Farin, P.Pfifer. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3566 (1983)
36. H.D.Bale, P.W.Schmidt. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 596 (1984)
37. D.Avnir, D.Farin, P.Pfifer. *Nature (London)*, **308**, 261 (1984)
38. R.Amal, J.A.Paper, T.D.Waite. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 158 (1990)
39. G.C.Bushell, R.Amal, J.A.Paper. *Physica A*, **233**, 859 (1996)
40. J.E.Martin, J.P.Wilcoxon, D.Schaefer, J.Odinek. *Phys. Rev. A*, **41**, 4379 (1990)
41. Z.Zhou, B.Chu. *J. Colloid Interface Sci.*, **143**, 356 (1991)
42. C.M.Sorensen, J.Cai, N.Lu. *Appl. Opt.*, **31**, 6547 (1992)
43. *Фракталы в физике*. (Под ред. Л.Пьетронео, Э.Тозатти). Мир, Москва, 1988
44. P.Meakin. *Phys. Rev. A*, **33**, 1365 (1986)
45. P.Grassberger. *J. Phys. (Paris)*, **46**, 1543 (1985)
46. P.Meakin, H.E.Stanley, A.Coniglio, T.A.Witten. *Phys. Rev. A*, **32**, 2364 (1985)
47. P.Meakin, A.Coniglio, H.E.Stanley, T.A.Witten. *Phys. Rev. A*, **34**, 3325 (1986)
48. T.C.Halsey, P.Meakin. *Phys. Rev. A*, **32**, 2546 (1985)
49. C.M.Sorensen, N.Lu, J.Cai. *J. Colloid Interface Sci.*, **174**, 456 (1995)
50. S.K.Sinha, T.Freltoft, J.Kjems. In *Kinetics of Aggregation and Gelation*. (Eds F.Family, P.Landau). Elsevier, Amsterdam, 1984
51. R.D.Mountain, G.W.Mulholland. *Langmuir*, **4**, 1321 (1988)
52. R.Jullien. *J. Phys. I (France)*, **2**, 759 (1992)
53. M.V.Lin, R.Klein, H.M.Lindsay, D.A.Weitz, R.C.Ball, P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 263 (1990)
54. P.J.Mors, R.Botet, R.Jullien. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **20**, L975 (1987)
55. R.Jullien, R.Botet, P.M.Mors. *Discuss. Faraday Soc.*, **83**, 125 (1987)
56. S.Kim, J.R.Brock. *J. Appl. Phys.*, **60**, 509 (1986)
57. S.Kim, J.R.Brock. *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 431 (1987)
58. P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 235 (1990)
59. P.Meakin, M.Muthukumar. *J. Chem. Phys.*, **91**, 3212 (1989)
60. P.Meakin, R.Jullien. *J. Chem. Phys.*, **89**, 246 (1988)
61. R.Jullien, P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 265 (1989)
62. P.Meakin, S.Miyazima. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 4439 (1988)
63. S.Ohta, H.Honjo. *Phys. Rev. A*, **44**, 8425 (1991)
64. V.Tchijov, S.Nechaev, S.Rodriguez-Romo. *Письма в ЖЭТФ*, **64**, 504 (1996)
65. J.-M.Debierre, G.Albient. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **29**, 1905 (1996)
66. N.Vandewalle, M.Ausloos. *Phys. Rev. E*, **50**, R635 (1994)
67. А.М.Затевалов, В.И.Ролдугин, И.А.Туторский. *Коллоид. журн.*, **62**, 483 (2000)
68. R.Cafiero, G.Caldarelli, A.Gabrielli. *Phys. Rev. E*, **56**, R1291 (1997)
69. Н.И.Лебова, Н.В.Выгорницкий, В.В.Манк. *Коллоид. журн.*, **59**, 336 (1997)
70. J.F.Dirks, J.D.Cawley. *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 466 (1995)
71. F.Porcu, F.Prodi. *Phys. Rev. A*, **44**, 8313 (1991)
72. T.L.Farias, Ü.Ö.Köylü, M.G.Carvalho. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **55**, 357 (1996)
73. M.Tence, J.P.Chevalier, R.Jullien. *J. Phys. (Paris)*, **47**, 1989 (1986)
74. A.Hasmy, M.Foret, J.Pelous, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **48**, 9345 (1993)

75. A.Hasmy, R.Vacher, J.Pelous, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **50**, 1305 (1994)
76. G.Bushell, R.Amal. *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 459 (1998)
77. H.Kesten. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **20**, L29 (1987)
78. M.Tokuyama, K.Kawasaki. *Phys. Lett. A*, **100**, 337 (1984)
79. H.G.E.Hentschel. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 212 (1984)
80. П.Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
81. H.Gould, F.Family, H.E.Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 686 (1983)
82. J.L.Montag, F.Family, T.Wicsek. *Phys. Rev. A*, **32**, 2557 (1985)
83. Ш.Ма. *Современная теория критических явлений*. Мир, Москва, 1980
84. L.M.Sander, P.Ramanlal, E.Ben-Jakob. *Phys. Rev. A*, **32**, 3160 (1985)
85. E.Louis, O.Pal, L.M.Sander, F.Guinea. *Mod. Phys. Lett. B*, **8**, 1739 (1994)
86. E.Ben-Jakob, P.Garik. *Nature (London)*, **343**, 523 (1990)
87. D.G.Grier, D.Mueth. *Phys. Rev. E*, **48**, 3841 (1993)
88. E.Brener, H.Müller-Krumbhaar, Y.Saito, D.Temkin. *Phys. Rev. E*, **47**, 1151 (1993)
89. Л.М.Мартюшев, В.Д.Селезнев, С.А.Скопинов. *Письма в ЖТФ*, **23**, 1 (1997)
90. М.М.Хворов, Т.М.Швец. *Коллоид. журн.*, **53**, 564 (1991)
91. J.K.Lin, D.G.Grier. *Phys. Rev. E*, **54**, 2690 (1996)
92. Л.М.Мартюшев, В.Д.Селезнев, С.А.Скопинов. *Кристаллография*, **42**, 753 (1997)
93. L.M.Martiouchev, V.D.Selesnev, S.A.Skopinov. *J. Stat. Phys.*, **90**, 1413 (1998)
94. P.K.Galenko, M.D.Krivilov, S.V.Buzinov. *Phys. Rev. E*, **55**, 611 (1997)
95. C.S.Strom, X.-Y.Liu, M.Wang. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9638 (2000)
96. H.Honjo, S.Ohta, M.Matsushita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2487 (1986)
97. E.Brener, H.Müller-Krumbhaar, D.Temkin, T.Abel. *Physica A*, **249**, 73 (1998)
98. H.Gao, Z.Xue, Q.Wu, S.Pang. *Solid State Commun.*, **97**, 579 (1996)
99. I.M.Sandler, G.F.Canright, H.Gao, S.Pang, Z.Xue, Z.Zhang. *Phys. Rev. E*, **58**, 6015 (1998)
100. K.Honda, H.Toyoki, M.Matsushita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 707 (1986)
101. M.Matsushita, K.Honda, H.Toyoki, Y.Hayakawa, H.Kondo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2618 (1986)
102. Y.Hayakawa, H.Kondo, M.Matsushita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 2479 (1986)
103. K.Ohno, K.Kikuchi, H.Yasuhara. *Phys. Rev. A*, **46**, 3400 (1992)
104. В.И.Ролдугин, Д.В.Воронин. *Коллоид. журн.*, **63**, 394 (2001)
105. D.A.Tomalia, A.M.Naylor, W.A.Goddart III. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990)
106. J.M.J.Frechet, C.J.Hawker, K.I.Wooley. *JMS-Pure Appl. Chem. A*, **31**, 1627 (1994)
107. А.М.Музафаров, Е.А.Ребров. *Высокомолекулярные соединения*, **42C**, 2015 (2000)
108. P.G.deGennes, H.Hervet. *J. Phys. (Paris)*, **44**, L351 (1983)
109. P.Ossadnik. *Phys. Rev. A*, **45**, 1058 (1992)
110. В.М.Скоу. *J. Colloid Interface Sci.*, **216**, 235 (1999)
111. М.Шредер. *Фракталы, хаос, степенные законы. Регулярная и хаотическая динамика*. «Регулярная и хаотическая динамика», Москва; Ижевск, 2001
112. A.Bershadskii. *Chaos, Solitons Fractals*, **13**, 185 (2002)
113. L.Gmachowski. *Chem.-Ing.-Tech.*, **73**, 87 (2001)
114. Л.М.Мартюшев, В.Д.Селезнев, И.Е.Кузнецова. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **118**, 149 (2000)
115. A.Fernandez-Barbero, A.Schmitt, M.Cabrero-Vilchez, R.Martinez-Garcia. *Physica A*, **230**, 53 (1996)
116. D.W.Mackowski. *Appl. Opt.*, **34**, 3535 (1995)
117. R.Thoury, R.Jullien. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **27**, 2953 (1994)
118. A.M.Brasil, T.L.Farias, M.G.Carvalho. *J. Aerosol Sci.*, **30**, 1379 (1999)
119. A.V.Filippov, M.Zurita, D.E.Rosner. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 261 (2000)
120. J.Cai, N.Lu, C.M.Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 470 (1995)
121. M.K.Wu, S.K.Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 246 (1993)
122. Ü.Ö.Köylü, G.M.Faeth, T.L.Farias, M.G.Carvalho. *Combust. Flame*, **100**, 621 (1995)
123. S.N.Rogak, R.Flagan. *Aerosol Sci. Technol.*, **18**, 25 (1993)
124. C.M.Sorensen, G.D.Feke. *Aerosol Sci. Technol.*, **25**, 328 (1996)
125. C.M.Sorensen, G.Roberts. *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 447 (1997)
126. Ü.Ö.Köylü, G.M.Faeth. *J. Heat Transfer*, **116**, 152 (1994)
127. Ü.Ö.Köylü, Y.Xing, D.E.Rosner. *Langmuir*, **11**, 4848 (1995)
128. R.Sempere, D.Bourett, T.Woignier, J.Phalippou, R.Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3307 (1993)
129. A.P.Weber, U.Baltensperger, H.W.Gaggeler, A.Schmidt-Ott. *J. Aerosol Sci.*, **27**, 915 (1996)
130. C.Oh, C.M.Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **193**, 17 (1997)
131. M.Tirado-Miranda, A.Schmitt, J.Callejas-Fernandez, A.Fernandez-Barbero. *Langmuir*, **16**, 7541 (2000)
132. T.Vicsek, F.Family. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1669 (1984)
133. М.Х.Эрнст. В кн. *Неравновесные явления: уравнение Больцмана*. (Под ред. А.В.Бобылева, Д.Н.Зубарева). Мир, Москва, 1986. С. 60
134. G.van Dongen, M.H.Ernst. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1396 (1985)
135. F.Ferri, M.Giglio, E.Paganini, U.Perini. *Europhys. Lett.*, **7**, 599 (1988)
136. S.N.Rogak, R.C.Flagan. *J. Colloid Interface Sci.*, **151**, 203 (1992)
137. M.M.R.Williams. *Ann. Nucl. Energy*, **17**, 161 (1990)
138. S.Vemury, S.E.Pratsinis. *J. Aerosol Sci.*, **26**, 175 (1995)
139. S.H.Park, R.Xiang, K.W.Lee. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 129 (2000)
140. K.E.J.Lehtinen, M.R.Zachariah. *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, 314 (2001)
141. K.Wu, S.K.Friedlander. *J. Aerosol Sci.*, **24**, 273 (1993)
142. P.J.Dekkers, S.K.Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 295 (2002)
143. P.J.Dekkers, I.L.Tuinman, J.C.M.Marijnissen, S.K.Friedlander, B.Scarlett. *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 306 (2002)
144. S.H.Park, K.W.Lee. *J. Colloid Interface Sci.*, **233**, 117 (2001)
145. K.E.J.Lehtinen, R.S.Windeler, S.K.Friedlander. *J. Aerosol Sci.*, **27**, 883 (1996)
146. P.Tandon, D.E.Rosner. *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 273 (1999)
147. D.L.Wright, R.McGrow, D.E.Rosner. *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 242 (2001)
148. K.H.Gardner, T.L.Theis. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 162 (1996)
149. G.A.Jackson. *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 20 (1998)
150. M.Kolb, H.J.Herrmann. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 454 (1987)
151. T.Sintes, R.Toral, A.Amitabha. *Phys. Rev. E*, **50**, R3330 (1994)
152. M.Carpinetti, M.Giglio. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3327 (1992)
153. D.J.Robinson, J.C.Earnshaw. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 715 (1993)
154. M.D.Haw, W.C.K.Poon, P.N.Pusey. *Physica A*, **208**, 8 (1994)
155. A.Gonzalez, G.Ramirez-Santiago. *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 254 (1996)
156. H.Furukawa. *Adv. Phys.*, **34**, 703 (1985)
157. H.F.van Garderer, W.H.Dokter, T.P.M.Beelen, R.A.van Santen, E.Pantos, M.A.J.Michels, P.A.J.Hilbers. *J. Chem. Phys.*, **102**, 480 (1995)
158. A.Hasmy, R.Jullien. *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 342 (1995)
159. M.Lach-hab, A.E.Gonzalez, E.Blaisten-Barojas. *Phys. Rev. E*, **54**, 5456 (1996)
160. F.Sciortino, P.Tartaglia. *Physica A*, **231**, 191 (1996)
161. F.Sciortino, P.Tartaglia. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 282 (1995)
162. M.Kolb. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **19**, L263 (1986)
163. W.Y.Shih, J.Liu, W.H.Shih, I.A.Aksay. *J. Stat. Phys.*, **62**, 1123 (1991)
164. F.Family, P.Meakin, J.M.Deutch. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 727 (1986)
165. И.Я.Ладыженский. *Коллоид. журн.*, **54**, 80 (1992)
166. M.D.Haw, M.Sievwright, W.C.K.Poon, P.N.Pusey. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **62**, 1 (1995)
167. P.N.Pusey, A.D.Pirie, W.C.K.Poon. *Physica A*, **201**, 322 (1993)
168. T.Hashimoto, M.Takenaka, T.Izuminati. *J. Chem. Phys.*, **97**, 679 (1992)
169. E.Dickinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 173 (1994)
170. W.C.K.Poon, M.D.Haw. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **73**, 71 (1997)
171. K.Countinho, M.A.F.Gomes, S.K.Adhikari. *Europhys. Lett.*, **18**, 119 (1992)

172. C.Gavrilov, M.Sheintuch. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2915 (1997)
173. F.M.Gyure, B.F.Edwards. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2692 (1992)
174. J.M.Debierre, R.M.Bradley. *Phys. Rev. E*, **53**, 1238 (1996)
175. J.F.Gouyet. *Physica A*, **168**, 581 (1990)
176. J.M.Debierre. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3145 (1997)
177. M.F.Gyure, M.V.Ferer, B.F.Edwards, G.Huber. *Phys. Rev. E*, **51**, 2632 (1995)
178. H.G.E.Hentschel, I.Procaccia. *Physica D*, **8**, 435 (1983)
179. T.C.Halsey, M.H.Jensen, L.P.Kadanoff, I.Procaccia, B.I.Shriman. *Phys. Rev. A*, **33**, 1141 (1986)
180. P.Meakin, J.M.Deutch. *J. Chem. Phys.*, **86**, 4648 (1987)
181. A.Coniglio, L.DeArcangelis, H.J.Herrmann. *Physica A*, **157**, 21 (1989)
182. H.E.Stanley, P.Meakin. *Nature (London)*, **335**, 405 (1988)
183. H.E.Stanley. *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*. Oxford University Press, Oxford, 1971
184. M.Kohmoto. *Phys. Rev. A*, **37**, 1345 (1988)
185. M.A.Lopez-Quintela, M.C.Bujan-Nunez. *Mol. Phys.*, **77**, 857 (1992)
186. M.A.Lopez-Quintela, C.Tojo M.C.Bujan-Nunez. *Mol. Phys.*, **74**, 785 (1991)
187. A.Bershanskii. *Physica A*, **253**, 23 (1998)
188. M.Walf. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **23**, L1287 (1990)
189. A.Block, W.von Bloch, H.J.Schellnhuber. *Phys. Rev. A*, **42**, 1869 (1990)
190. W.G.Hanan, D.M.Heffernan, J.C.Earnshaw. *Chaos, Solitons Fractals*, **9**, 875 (1998)
191. M.E.Cates, J.M.Deutch. *Phys. Rev. A*, **35**, 4907 (1987)
192. P.Pastor-Satorras, J.Wagensberg. *Physica A*, **224**, 463 (1996)
193. P.Pastor-Satorras, J.Wagensberg. *Physica A*, **251**, 291 (1998)
194. F.Martinez-Lopez, M.A.Cabrerizo-Vilchez, R.Hidalgo-Alvarez. *Physica A*, **291**, 1 (2001)
195. J.H.J.van Opheusden. *Physica A*, **252**, 10 (1998)
196. B.Dubuc, J.-C.Quiniou, C.Roques-Carmes, C.Tricot, S.W.Zucker. *Phys. Rev. A*, **39**, 1500 (1989)
197. D.Hamburger, O.Biham, D.Avnir. *Phys. Rev. E*, **53**, 3342 (1996)
198. P.Hildgen, F.Nekka, F.Hildgen, J.N.McMullen. *Physica A*, **234**, 593 (1997)
199. S.Buczowski, P.Hildgen, L.Cartilier. *Physica A*, **252**, 23 (1998)
200. M.Thorn, M.Seesselberg. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3622 (1994)
201. M.Kolb, H.J.Herrmann. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **18**, L435 (1985)
202. A.Hasmy, E.Anglaret, M.Foret, J.Pelous, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **50**, 6006 (1994)
203. E.Dickinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 111 (1997)
204. M.Hutter. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 337 (2000)
205. B.H.Bijsterbosch, M.T.A.Bos, E.Dickinson, J.H.J.van Opheusden, P.Walstra. *Faraday Discuss.*, **101**, 51 (1995)
206. J.F.M.Lodge, D.M.Heyes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 437 (1997)
207. K.G.Soga, J.R.Melrose, R.C.Ball. *J. Chem. Phys.*, **108**, 6026 (1998)
208. R.Yamahara, K.Okazaki. *Fluid Phase Equilib.*, **144**, 449 (1998)
209. L.J.B.Bremer, B.H.Bijsterbosch, P.Walstra, T.van Vliet. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **46**, 117 (1993)
210. J.C.Pouxviel, J.P.Boilot, A.Daiger, A.Wright. *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 331 (1988)
211. E.K.Hobbie, B.J.Bauer, C.C.Han. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1830 (1994)
212. J.Bibette, T.G.Mason, H.Gang, D.A.Weitz. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 981 (1992)
213. J.Bibette, T.G.Mason, H.Gang, D.A.Weitz, P.Poulin. *Langmuir*, **9**, 3352 (1993)
214. W.C.K.Poon, A.D.Pirie, P.N.Pusey. *Faraday Discuss.*, **101**, 65 (1995)
215. A.Hamsy, M.Foret, E.Anglaret, J.Pelous, R.Vacher, R.Jullien. *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 118 (1995)
216. M.D.Haw, M.Sievwright, W.C.K.Poon, P.N.Pusey. *Physica A*, **217**, 231 (1995)
217. M.Kolb. *Polym. Gels Netw.*, **4**, 375 (1996)
218. R.Rodriguez, G.Rojas, M.Estevez, S.Vargas. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **23**, 99 (2001)
219. D.W.Schaefer, T.Rieker, M.Agamalian, J.S.Lin, D.Fischer, S.Sukumaran, C.Chen, G.Beaucage, C.Herd, J.Ivie. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 587 (2000)
220. T.P.M.Beelen, W.Shi, G.R.Morrison, H.F.van Garderen, M.T.Browne, R.A.van Santen, E.Pantos. *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 217 (1997)
221. Y.Liu, R.B.Pandey. *Phys. Rev. B*, **55**, 8257 (1997)
222. E.Dickinson. *J. Colloid Interface Sci.*, **225**, 2 (2000)
223. J.F.M.Lodge, D.M.Heyes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2119 (1999)
224. M.T.A.Bos, J.H.J.van Opheusden. *Phys. Rev. E*, **53**, 5044 (1996)
225. J.F.M.Lodge, D.M.Heyes. *J. Chem. Phys.*, **109**, 7567 (1998)
226. B.Knoblich, Th.Gerber. *J. Non-Cryst. Solids*, **283**, 109 (2001)
227. F.Gaboriaud, D.Chaumont, A.Nonat, A.Craievich. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 597 (2000)
228. M.Mellema, J.H.vanOpheusden, T.vanVliet. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6129 (1999)
229. L.R.B.Santos, A.F.Craievich, C.V.Santilli, S.H.Pulcinelli. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 609 (2000)
230. J.A.Chaker, K.Dahmouche, A.F.Craievich, C.V.Santilli, S.H.Pulcinelli. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 700 (2000)
231. L.Matejka, J.Pestil, K.Dusek. *J. Non-Cryst. Solids*, **226**, 114 (1998)
232. P.R.Williams, R.L.Williams, R.Jones, A.Al-Hussany, S.Ravji. *J. Non-Cryst. Solids*, **293–295**, 731 (2001)
233. S.D.Romano, D.H.Kurlat. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 93 (2000)
234. F.Bordi, C.Cametti, P.Codastefano, P.Tartaglia. *Physica A*, **164**, 663 (1990)
235. L.Cipelletti, S.Manley, R.C.Ball, D.A.Weitz. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2275 (2000)
236. A.H.Krall, D.A.Weitz. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 778 (1998)
237. S.Guillot, D.Lairez, M.A.V.Axelos. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 669 (2000)
238. A.A.Lushnikov, A.E.Negin, A.V.Pakhomov. *Chem. Phys. Lett.*, **175**, 138 (1990)
239. B.Schleicher, S.K.Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 15 (1996)
240. C.M.Sorensen, W.B.Hageman, T.J.Rush, H.Huang, C.Oh. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1782 (1998)
241. R.Brunner, S.Gall, W.Wilke, M.Zrinyi. *Physica A*, **239**, 477 (1997)
242. P.Argyris, G.Duportail, P.Lianos. *J. Chem. Phys.*, **95**, 3808 (1991);
243. G.Duportail, J.-C.Brochon, P.Lianos. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1460 (1992)
244. М.И.Ожован. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **104**, 4021 (1993)
245. В.В.Зосимов, Д.Н.Тарасов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **111**, 1314 (1997)
246. M.Lagues, C.Sauterey. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3503 (1980)
247. S.Skaf, G.Stell. *Phys. Rev. A*, **46**, R3020 (1992)
248. S.H.Chen, J.Rouch, F.Sciortino, P.Tartaglia. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 10855 (1994);
249. C.M.McCallum, J.R.Gun. *Phys. Rev. E*, **55**, 1201 (1997)
250. S.A.Safran, I.Webman. *Phys. Rev. A*, **32**, 506 (1985)
251. P.Tartaglia, J.Rouch, S.H.Chen. *Phys. Rev. A*, **45**, 7257 (1992)
252. F.Mallamace, N.Micali. *Croat. Chem. Acta*, **65**, 379 (1992)
253. M.Mays. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10271 (1997)
254. B.Antalek, A.J.Williams, J.Texter. *Phys. Rev. E*, **54**, R5913 (1996)
255. C.M.C.Gambi, M.G.Giri, M.Carla, D.Senatra. A.Chittofrati. *Phys. Rev. E*, **56**, 4356 (1997)
256. E.Michel, M.Filani, R.Aznar, G.Porte, J.Appell. *Langmuir*, **16**, 8702 (2000)
257. A.I.Fisenko, S.Magazu, G.Maisano, N.P.Malomuzh. *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis., D*, **20**, 675 (1998)
258. K.Kawasaki, T.Kawakatsu. *Physica A*, **164**, 549 (1990)
259. T.Kawakatsu, K.Kawasaki. *Physica A*, **167**, 690 (1990)
260. T.Kawakatsu, K.Kawasaki, M.Furusaka, H.Okabayashi, T.Kanaya. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 6385 (1994)
261. D.Chowdhury. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 2435 (1994)
262. P.Pieruschka, S.A.Safran. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, A357 (1994)
263. A.Hurd, D.W.Schaefer. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1043 (1985)
264. G.Y.Onada. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 226 (1985)
265. D.J.Robinson, J.C.Earnshaw. *Phys. Rev. A*, **46**, 2045 (1992)
266. D.J.Robinson, J.C.Earnshaw. *Phys. Rev. A*, **46**, 2055 (1992)

267. D.J.Robinson, J.C.Earnshaw. *Phys. Rev. A*, **46**, 2065 (1992)
268. Z.Horvölgyi, G.Medveczky, M.Zrinyi. *Colloids Surf.*, **60**, 79 (1991)
269. Z.Horvölgyi, G.Medveczky, M.Zrinyi. *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 396 (1993)
270. Z.Horvölgyi, M.Mate, M.Zrinyi. *Colloids Surf. A*, **84**, 207 (1994)
271. J.Ruiz-Garcia, B.Ivlev. *Mol. Phys.*, **95**, 371 (1998)
272. A.Vincze, R.Fata, M.Zrinyi, Z.Horvolgyi, J.Kertesz. *J. Chem. Phys.*, **107**, 7451 (1997)
273. L.Zeii, S.Efrima, M.Deutsch. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9757 (1997)
274. D.Yogev, S.Efrima. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5754 (1988)
275. J.C.Earnshaw, D.J.Robinson. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, L397 (1995)
276. J.C.Earnshaw, M.B.Harrison, D.J.Robinson. *Phys. Rev. E*, **53**, 6155 (1996)
277. P.H.F.Hansen, L.Bergström. *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 77 (1999)
278. A.Gonzales, F.Martinez-Lopez, A.Moncho-Jorda, R.Hidalgo-Alvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **246**, 227 (2002)
279. Д.Б.Берг. *Письма в ЖТФ*, **25** (23), 81 (1999)
280. F.Chezzi, J.C.Earnshaw, M.Finnis, M.VeCluney. *J. Colloid Interface Sci.*, **238**, 433 (2001)
281. Y.Jin, S.Dong. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1040 (2002)
282. D.Kessler, H.Levine. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3121 (1991)
283. G.Fucks, P.Melinon, F.Santos Aires, M.Treilleux, B.Cabaud, A.Hoareau. *Phys. Rev. B*, **44**, 3926 (1991)
284. A.Perez, P.Melinon, V.Dupuis, P.Jensen, B.Prevel, J.Tuailion, L.Bardotti, C.Martet, M.Treilleux, M.Broyer, M.Pellarin, J.L.Vaille, B.Palpant, J.Lerme. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 709 (1997)
285. P.Jensen. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1695 (1999)
286. T.C.Chang, I.S.Hwang, T.T.Tsong. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1191 (1999)
287. В.Д.Борман, А.В.Зенкевич, М.А.Пушкин, В.Н.Тронин, В.И.Троян. *Письма в ЖЭТФ*, **73**, 684 (2001)
288. В.Д.Борман, А.В.Зенкевич, С.Ч.Лай, В.Н.Неволин, М.А.Пушкин, В.Н.Тронин, В.И.Троян, Дж.Шевалье. *Письма в ЖЭТФ*, **72**, 216 (2000)
289. Z.Zhang, X.Chen, M.G.Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1829 (1994)
290. M.B.Luo, G.X.Ye, A.G.Xia, J.S.Jin, B.Yang, J.M.Xu. *Phys. Rev. B*, **59**, 3218 (1999)
291. P.Jensen, A.Barabasi, H.Larralde, S.Havlin, H.E.Stanley. *Phys. Rev. B*, **50**, 15316 (1994)
292. N.V.Brilliantov, Yu.A.Andrienko, P.L.Krapivsky, J.Kurths. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4058 (1996)
293. M.K.Hassan. *Phys. Rev. E*, **55**, 5302 (1997)
294. D.A.Lidar (Hamburger), O.Biham, D.Avnir. *J. Chem. Phys.*, **106**, 10359 (1997)
295. R.Q.Hwang, J.Schroder, C.Gunther, R.J.Behm. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3279 (1991)
296. T.Michely, M.Hohage, M.Bott, G.Cosma. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3943 (1993)
297. G.X.Ye, Th.Michely, V.Weidenhof, I.Friedrich, M.Wuttig. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 622 (1998)
298. K.Soleka-Cermakova, B.Vlckova, F.Lednický. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4954 (1996)
299. S.Matsushita, T.Miwa, A.Fujishima. *Langmuir*, **13**, 2582 (1997)
300. В.Г.Мягков, Л.И.Квеглис, В.С.Жигалов. *Поверхность*, (6), 46 (1995)
301. J.M.Chabalda. *Phys. Rev. B*, **46**, 11346 (1992)
302. В.Г.Мягков, В.С.Жигалов, С.М.Жарков. *Докл. АН*, **346**, 612 (1996)
303. В.И.Зынь, С.Л.Молчатский. *Поверхность*, (4), 66 (1999)
304. Д.В.Новиков, А.Н.Красовский, А.Андреева, С.В.Басов. *Коллоид. журн.*, **61**, 240 (1999)
305. J.S.Langer. *Rev. Mod. Phys.*, **52**, 1 (1980)
306. D.A.Kessler, J.Koplik, H.Levine. *Adv. Phys.*, **37**, 255 (1988)
307. G.M.Homsy. In *Disorder and Mixing*. (Ed. E.Guyon). Kluwer Academic, Dordrecht, 1988. P. 237
308. G.M.Homsy. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **19**, 271 (1987)
309. D.Bensimon. *Phys. Rev. A*, **33**, 1302 (1986)
310. S.S.S.Cardoso, A.W.Woods. *J. Fluid Mech.*, **289**, 351 (1995)
311. H.Tang, W.Grivas, D.Homentcovschi, J.Geer, T.Singler. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 2112 (2000)
312. L.Paterson. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1621 (1984)
313. A.J.DeGregoria. *Phys. Fluids*, **28**, 2933 (1985)
314. M.Sahimi, H.Siddiqui. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **20**, L89 (1987)
315. C.-T.Tan, G.M.Homsy. *Phys. Fluids A: Fluid Dyn.*, **4**, 1099 (1992)
316. Y.Meir, A.Aharony. *Physica A*, **157**, 524 (1989)
317. P.Meakin. *Physica A*, **173**, 305 (1991)
318. G.Wagner, P.Meakin, J.Feder, T.Jussang. *Phys. Rev. E*, **55**, 1698 (1997)
319. K.E.Tompson, H.S.Fogler. *Phys. Rev. E*, **57**, 5825 (1998)
320. W.B.Zimmerman, G.M.Homsy. *Phys. Fluids A: Fluid Dyn.*, **4**, 1901 (1992)
321. J.Krug, P.Meakin. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 703 (1991)
322. G.Daccord. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 479 (1987)
323. G.Daccord, R.Lenormand. *Nature (London)*, **325**, 41 (1987)
324. T.Nagatani, J.Lee, H.E.Stanley. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 616 (1991)
325. C.D.Tsakiroglou, A.C.Payatakes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **75**, 215 (1998)
326. D.Wilkinson, J.F.Willemsen. *J. Phys. A*, **16**, 3365 (1983)
327. R.Lennormand, E.Toubol, C.Zarcone. *J. Fluid Mech.*, **189**, 165 (1988)
328. M.Cieplak, A.Maritan, J.R.Banavar. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3754 (1997)
329. M.Porto, S.Havlin, S.Schwarzer, A.Bunde. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4060 (1997)
330. M.Sahimi, M.Hashemi, J.Ghassemzadeh. *Physica A*, **260**, 231 (1998)
331. D.W.Zheng, W.Wen, K.N.Tu. *Phys. Rev. E*, **57**, R3719 (1998)
332. V.Traskine, P.Protsenko, Z.Skvortsova, P.Volovitch. *Colloids Surf. A*, **166**, 261 (2000)
333. J.Lapujoule. *Surf. Sci. Rep.*, **20**, 191 (1994)
334. *Dynamics of Fractal Surfaces*. (Eds F.Family, T.Vicsek). World Scientific, Singapore, 1991
335. F.Family, T.Vicsek. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **18**, L1163 (1985)
336. R.Jullien, R.Botet. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2055 (1985)
337. P.Meakin. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **20**, L1113 (1987)
338. S.F.Edwards, D.R.Wilkinson. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **381**, 17 (1982)
339. D.A.Kessler, H.Levine, Y.Tu. *Phys. Rev. A*, **43**, 4551 (1991)
340. G.Zumofen, J.Klafter, A.Blumen. *Phys. Rev. A*, **45**, 8977 (1992)
341. G.Poupart, G.Zumofen. *Phys. Rev. E*, **50**, R663 (1994)
342. R.C.Salvareza, L.Vazquez, H.Miguez, R.Mayoral, C.Lopez, F.Meseguer. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4572 (1996)
343. X.-Y.Lei, P.Wan, C.-H.Zhou, N.-B.Ming. *Phys. Rev. E*, **54**, 5298 (1996)
344. M.Kardar, G.Parisi, Y.-C.Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 889 (1986)
345. J.Krug. *Phys. Rev. A*, **36**, 5465 (1987)
346. J.G.Amar, F.Family. *Phys. Rev. A*, **45**, R3373 (1992)
347. J.G.Amar, F.Family. *Phys. Rev. A*, **45**, 5378 (1992)
348. Z.W.Lai, S.Das Sarma. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2348 (1991)
349. A.L.Barabasi, H.E.Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995
350. L.Golubovich, R.Bruinsma. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 321 (1991)
351. I.Procaccia, M.H.Jensen, V.S.L'vov, K.Sneppen, R.Zeitak. *Phys. Rev. A*, **46**, 3220 (1992)
352. A.L.Barabasi. *Phys. Rev. A*, **46**, R2977 (1992)
353. Y.Tu. *Phys. Rev. A*, **46**, R729 (1992)
354. F.Leonard, R.C.Desai. *Phys. Rev. B*, **55**, 9990 (1997)
355. O.Gat, Z.Olami. *Phys. Rev. E*, **56**, 1714 (1997)
356. M.T.Batchelor, B.I.Henry, S.D.Watt. *Physica A*, **260**, 11 (1998)
357. H.F.Nashar, W.Wang, H.A.Cerdeira. *Surface Sci.*, **391**, 1 (1997)
358. J.O.Indekeu, G.Fleerackers. *Physica A*, **261**, 294 (1998)
359. R.Chiarello, V.Panella, J.Krim, C.Thompson. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3408 (1991)
360. P.Herrasti, P.Ocon, L.Vazquez, R.C.Salvareza, J.M.Vara, A.J.Ariva. *Phys. Rev. A*, **45**, 7440 (1992)
361. R.C.Salvareza, L.Vazquez, P.Herasti, P.Ocon, J.M.Vara, A.J.Ariva. *Europhys. Lett.*, **20**, 727 (1992)
362. Z.H.Liu, N.M.D.Brown, A.MaKinley. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 59 (1997)

363. C.Tompson, C.Palasantzaz, Y.P.Feng, S.K.Sinha, J.Krim. *Phys. Rev. B*, **49**, 4902 (1994)
364. J.Krim, I.Heyvaert, C.van Haesendock, Y.Bruynseraede. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 57 (1993)
365. Y.-L.He, H.-N.Yang, T.-M.Lu, G.-C.Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3770 (1992)
366. H.-N.Yang, T.-M.Lu, G.-C.Wang. *Phys. Rev. B*, **47**, 3911 (1993)
367. A.I.Oliva, E.Anguiano, J.L.Sacedon, M.Aguilar, J.A.Mendez, J.A.Aznarez. *Phys. Rev. B*, **60**, 2720 (1999)
368. S.V.Buldyrev, A.-L.Barabashi, F.Castera, S.Havlin, H.E.Stanley, T.Vicsek. *Phys. Rev. A*, **45**, R8313 (1992)
369. V.K.Horvath, H.E.Stanley. *Phys. Rev. E*, **52**, 5166 (1995)
370. T.H.Kwon, A.E.Hopkins, S.E.O'Donnell. *Phys. Rev. E*, **54**, 685 (1996)
371. J.Zhang, Y.-C.Zhang, P.Alstrom, M.T.Levinsen. *Physica A*, **189**, 383 (1992)
372. J.Kertesz, V.K.Horvath, F.Weber. *Fractals*, **1**, 67 (1993)
373. H.Yan. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3048 (1992)
374. S.Miyazima, H.Yoshinaga, T.Nagamine, H.Takano, J.Kertesz, H.E.Stanley. *Physica A*, **259**, 1 (1998)
375. G.S.Frankel. *Corros. Sci.*, **30**, 1203 (1990)
376. J.M.Costa, F.Sagues, M.Vilarrasa. *Corros. Sci.*, **32**, 665 (1991)
377. L.Balazs, L.Nyikos, I.Sabo, R.Schiller. *Fractals*, **1**, 319 (1993)
378. L.Balazs. *Phys. Rev. E*, **54**, 1183 (1996)
379. T.Johnsen, A.Jøssang, T.Jøssang, P.Meakin. *Physica A*, **242**, 356 (1997)
380. A.Hernandez Creus, P.Carro, R.C.Salvareza, A.J.Arvia. *Langmuir*, **13**, 833 (1997)

FRactal Structures in Disperse Systems

V.I.Roldughin

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

The fractal structures found in disperse systems are considered. Theoretical models for fractal aggregate formation and the kinetics of fractal aggregate coagulation are described. The characteristics of supported fractal films and corroded surfaces are considered. The multifractal analysis of colloid systems and related thermodynamics of fractal aggregates are outlined.

Bibliography — 380 references.

Received 25th February 2003