

Свойства фрактальных дисперсных систем

В.И.Ролдугин

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

Описаны экспериментальные методы определения фрактальной размерности объектов с фрактальной структурой. Обсуждены результаты исследования коагуляции коллоидных частиц в различных режимах. Представлены данные по гидродинамике коллоидных дисперсий, содержащих фрактальные агрегаты, и реологии фрактальных гелей. Рассмотрены капиллярные явления в фрактальных системах, структурные и механические свойства аэрогелей и особенности оптических свойств фрактальных агрегатов. Библиография — 395 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1027
II. Экспериментальные исследования свойств фрактальных агрегатов	1028
III. Гидродинамика фрактальных агрегатов и их дисперсий	1035
IV. Оптические свойства фрактальных агрегатов	1040
V. Капиллярные явления в фрактальных системах	1042
VI. Фрактальные поверхности	1045
VII. Аэрогели	1047
VIII. Заключение	1050

I. Введение

Дисперсные системы достаточно широко распространены в природе. Составная часть этих систем — агрегаты коллоидных частиц — одни из первых физико-химических объектов, к описанию которых были привлечены представления фрактальной геометрии. И в настоящее время фрактальные агрегаты остаются бесспорными лидерами по числу работ, посвященных исследованию фракталов. Это обусловлено тем, что фрактальные агрегаты характеризуются разнообразием структур, достаточно легко выявляемых в реальных экспериментах. Оказалось также, что рост фрактальных агрегатов моделирует множество процессов, на первый взгляд не имеющих ничего общего с агрегацией частиц.

Фрактальные агрегаты являются составной частью различных систем, и их свойства во многом предопределяют физико-химические характеристики этих систем в целом. В данном обзоре основное внимание уделено физическим свойствам агрегатов. Обсуждены базирующиеся на этих свойствах экспериментальные подходы к определению структуры агрегатов и закономерностей процессов агрегации. Рассмотрены как широко распространенные экспериментальные методы определения фрактальной размерности

агрегатов, так и оригинальные методики, которые, возможно, в дальнейшем будут использовать более интенсивно.

В обзоре затронуты вопросы определения фрактальных параметров[†] поверхностей, а также свойств аэрогелей. Последние представляют собой системы, состоящие из агрегатов первичных частиц, так что свойства аэрогелей неявно отражают свойства фрактальных агрегатов. И для аэрогелей, и для фрактальных поверхностей важную роль играют капиллярные явления, которые, с одной стороны, лежат в основе некоторых методов определения фрактальной размерности пористых тел, а с другой — влияют на эволюцию структуры аэрогелей, особенно при высоких температурах.

Значительная часть обзора посвящена гидродинамическим характеристикам фрактальных агрегатов. Эти характеристики, несомненно, имеют наибольшее практическое значение, поскольку определяют многие свойства коллоидных дисперсий. Широкий набор условий, в которых исследуют гидродинамическое поведение фрактальных агрегатов, обусловлен распространенностью коллоидных дисперсий.

В последнее время достигнут заметный прогресс в изучении оптических свойств фрактальных агрегатов. Стало понятно, что на распределение электромагнитных полей внутри агрегатов очень сильное влияние оказывает именно их фрактальная структура, которая приводит к локализации электромагнитного поля и к резкому усилению его напряженности в отдельных областях агрегатов. Выявленные эффекты представляют интерес для всех исследователей, имеющих дело с высокодисперсными металлическими системами.

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

Дата поступления 20 февраля 2003 г.

[†] Определение основных фрактальных параметров приведены в обзоре¹.

II. Экспериментальные исследования свойств фрактальных агрегатов

1. Методы определения фрактальной размерности

Для определения фрактальной размерности агрегатов наиболее часто используют седиментацию, электронную и оптическую микроскопию, а также методы рассеяния света, рентгеновских лучей и нейтронов. Среди перечисленных наиболее эффективны методы рассеяния света, рентгеновских лучей и нейтронов, а методы электронной и оптической микроскопии наиболее просты в реализации.

Методы оптической и электронной микроскопии основаны на определении зависимости массы агрегатов от их размеров или нахождении парной корреляционной функции изображения агрегата.^{2–6} Они пригодны для исследования агрегатов с фрактальной размерностью (d_f), меньшей двух, поскольку при их большей фрактальной размерности изображения значительной части первичных частиц будут накладываться друг на друга. Отметим, что даже при изучении фрактальных агрегатов с $d_f < 2$, строго говоря, нужно вводить определенные поправки,⁷ учитывающие наложение изображений частиц.

В микроскопии используют два основных подхода. В соответствии с первым в двойных логарифмических координатах строят зависимость корреляционной функции плотности, определенной по изображению агрегата, от расстояния до его центра. Для фрактальных агрегатов эта зависимость должна быть линейной, и по углу ее наклона, используя известное соотношение для распределения плотности в агрегате $\rho(r)$ (см.¹)

$$\rho(r) \propto r^{d_f-d}, \quad (1)$$

где r — расстояние от центра агрегата, d — размерность пространства, находят фрактальную размерность агрегатов.

В соответствии со вторым подходом строят зависимость числа частиц, охватываемых квадратом, наложенным на агрегат, от длины стороны квадрата. Этот подход фактически основан на зависимости числа частиц в агрегате N от его размера R (см.¹)

$$N = k_0 \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f}, \quad (2)$$

(k_0 — префактор, a — размер первичных частиц), поскольку в качестве размера агрегата выступает сторона квадрата. В двойных логарифмических координатах $\lg N - \lg R$ экспериментальные точки для фрактального агрегата ложатся на прямую, по углу наклона которой определяют фрактальную размерность.

Основное достоинство микроскопических методов заключается в том, что они позволяют найти достаточно большое число фрактальных параметров, дающих разностороннюю характеристику агрегатам (показано,⁸ например, что для двумерного изображения фрактального агрегата можно ввести семь различных фрактальных размерностей). Вместе с тем, как уже отмечалось, эти методы пригодны только для достаточно рыхлых (т.е. с $d_f < 2$) фрактальных агрегатов.

Еще одна возможность определения d_f агрегатов основана на нахождении фрактальной размерности их срезов. Этот подход удобен при исследовании непрозрачных композиционных материалов. Возможность восстановления фрактальной размерности по срезам обоснована в работе⁹, авторами которой было найдено соотношение для фракталь-

ной размерности структуры (d_{fs}), образовавшейся при пересечении двух фрактальных объектов

$$d_{fs} = d_{f1} + d_{f2} - d,$$

где d_{f1} , d_{f2} — фрактальные размерности пересекающихся агрегатов.

В случае среза фрактального объекта мы имеем дело с пересечением фрактала с плоскостью. Поэтому для фрактальных размерностей трехмерного объекта и его среза можно написать простое соотношение

$$d_{fs} = d_f - 1.$$

Практическая апробация рассматриваемого метода показала,¹⁰ что определенная с его помощью фрактальная размерность флоккул совпадает с найденной по их трехмерной структуре, восстановленной методами электронной микроскопии.

Фактически аналогичные положения лежат в основе метода конфокальной лазерной микроскопии, который в последнее время стали привлекать для установления характеристик фрактальных агрегатов.¹¹ В соответствии с данным методом сначала находят распределение частиц в плоскости фокуса оптического микроскопа. Затем по этому распределению устанавливают фрактальную размерность агрегатов. Чтобы повысить надежность результатов, сканирование фрактального объекта проводят в разных плоскостях.

Однако гораздо чаще используют методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей^{12–15} и нейтронов.^{16–18} Наиболее популярным стал метод статического светорассеяния,^{19–24} в соответствии с которым фрактальную размерность находят по зависимости интенсивности рассеянного света от вектора рассеяния. В методе динамического светорассеяния^{3, 23, 25–27} фрактальную размерность определяют по зависимости среднего размера агрегата от времени. В работе²⁸ впервые было показано, что это степенная зависимость с показателем $1/d_f$.

К настоящему времени в области определения фрактальных размерностей накоплен значительный экспериментальный материал, поэтому измерения собственно фрактальной размерности перестали быть актуальными. Интерес исследователей смещается в сторону изучения закономерностей структурных превращений, претерпеваемых системами, в которых на определенной стадии формируются фрактальные агрегаты. Такие исследования основаны главным образом на изучении рассеяния света агрегатами.^{29–33}

Для систем, состоящих из N монодисперсных частиц, интенсивность рассеяния света описывается формулой

$$I(q) = N^2 P(q) S(q), \quad (3)$$

где q — модуль вектора рассеяния, $P(q)$ — форм-фактор, который для сферических частиц равен

$$P(q) = \left[24 \frac{\sin(q/2) - (q/2) \cos(q/2)}{q^3} \right]^2, \quad (4)$$

$S(q)$ — структурный фактор

$$S(q) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \exp[iq \cdot (r_i - r_j)], \quad (5)$$

где q — вектор рассеяния, r_i и r_j — координаты частиц. Структурный фактор может быть выражен через корреляционную функцию плотности $C(r)$ агрегата

$$S(q) = \frac{1}{N} \left[1 + 4\pi \int_0^\infty C(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right]. \quad (6)$$

Множитель $1/N$ введен для обеспечения нормировки, при которой $S(q=0) = 1$.

Как видно из уравнения (6), структурный фактор существенно зависит от распределения плотности в рассеивающей системе. Для фрактальных агрегатов в трехмерном пространстве, парная корреляционная функция которых имеет вид

$$C(r) \propto r^{d_f-3} h\left(\frac{r}{R_g}\right)$$

и для гауссовой обрезавшей функции

$$h(x) = e^{-x^2},$$

где

$$x = \frac{r\sqrt{d_f}}{2R_g},$$

R_g — радиус инерции агрегата, структурный фактор может быть рассчитан точно

$$S(q) = e^{-(qR_g)^2/d_f} F_1\left[\frac{3-d_f}{2}, \frac{3}{2}, \frac{(qR_g)^2}{d_f}\right], \quad (7)$$

где F_1 — гипергеометрическая функция.

Вид обрезавшей функции достаточно сильно влияет на структурный фактор. Если использовать экспоненциальную обрезавшую функцию

$$h(x) = e^{-\kappa_1 x}, \quad x = \frac{r}{R_g},$$

то

$$S(qR_g) = \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{\kappa_1^2}\right)^{(1-d_f)/2} \frac{\sin[(d_f-1)\arctg(qR_g/\kappa_1)]}{(d_f-1)(qR_g/\kappa_1)}. \quad (8)$$

В качестве обрезавших функций используют также зависимости, отвечающие модели перекрывающихся сфер, когда

$$h(x) = 1 - \frac{3}{4}\kappa_2 x + \frac{\kappa_2^3}{16}x^3 \quad \text{при } x < \frac{2}{\kappa_2}$$

и

$$h(x) = 0 \quad \text{при } x > \frac{2}{\kappa_2},$$

и растянутую экспоненту

$$h(x) = e^{-\kappa_3 x^{\kappa_4}}.$$

При использовании таких обрезавших функций выражения для структурного фактора фрактального агрегата получаются более громоздкими.

Влияние конечного размера агрегатов на интенсивность рассеяния света на малые углы экспериментально изучали авторы статей^{34,35}. В работах^{36,37} отмечена возможность восстановления вида обрезавшей функции по структурному фактору $S(q)$, причем это восстановление в принципе можно осуществить и для полидисперсных агрегатов, если измерить структурный фактор для широкого интервала значений вектора рассеяния.

В работе³⁸ рассмотрены фрактальные агрегаты сложной структуры и соответствующие им структурные факторы. Авторы допускали наличие осцилляций в радиальном распределении плотности агрегата. И хотя такое распределение плотности является экзотическим, они нашли, что рассчитанный структурный фактор хорошо воспроизводит структурный фактор, найденный для агрегатов в жидкой смеси полидиметилсилоксана и парафина.

Выражения (7) и (8) относятся к отдельным агрегатам. В коллоидных дисперсиях всегда имеется некоторое распределение агрегатов по размерам, т.е. по числу частиц (s) в них. Это усложняет вид структурного фактора³⁵ и сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей. В работе³⁹ для распределения агрегатов по размерам вида

$$N_s = s^{-\tau} \exp\left[-\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right)^{\beta_s}\right],$$

где τ и β_s — числовые параметры, $\langle s \rangle$ — среднее число частиц, и для обрезавшей функции в форме растянутой экспоненты проведен расчет различных параметров, которые могут быть определены в экспериментах по статическому рассеянию света. Полученные выражения очень громоздки, поэтому мы их не приводим.

В методе статического светорассеяния интенсивность обычно измеряют не во всем доступном диапазоне углов рассеяния, а только в области $a \ll q^{-1} \ll R_g$, отвечающей так называемому малоугловому рассеянию. В этих условиях выражение для интенсивности рассеяния света принимает вид

$$I(q) \propto (qR_g)^{-d_f}. \quad (9)$$

С помощью этого соотношения можно определять и фрактальную размерность агрегатов, и их радиус инерции.

В методе динамического или квазиупругого светорассеяния информацию о размере объекта получают, анализируя времена релаксации, связанные с поступательной, вращательной и «конфигурационной» диффузией. Теория динамического рассеяния света хорошо развита.⁴⁰ В этом методе измеряют корреляционную функцию рассеянного света

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2}, \quad (10)$$

представляющую собой усредненное по времени произведение интенсивностей рассеянного света, измеренных в моменты времени, разделенные промежутком t .

Корреляционная функция второго порядка (10) связана с корреляционной функцией первого порядка $g^{(1)}(t)$ соотношением

$$g^{(2)}(t) = 1 + G|g^{(1)}(t)|^2, \quad (11)$$

где G — некоторая функция, определяемая условиями проведения эксперимента. Для разбавленной дисперсии частиц одного размера динамический структурный фактор равен

$$S(q, t) = S(q)g^{(1)}(t) = S(q)\left(-Dq^2 t\right), \quad (12)$$

где $S(q)$ — статический структурный фактор, D — коэффициент диффузии частиц. В стоковом приближении для коэффициента диффузии можно использовать выражение

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h},$$

где η — вязкость среды, R_h — гидродинамический радиус частицы.

Физическая интерпретация зависимости (12) очевидна: время релаксации $1/(q^2 D)$ — это время прохождения сферической частицей расстояния $1/q$. Для несферических объектов типа стержней вращательное движение может оказывать влияние на интенсивность рассеяния в области $qR \gg 1$. В случае гибких объектов типа полимерных цепей ситуация аналогична: релаксация конформации этих объектов также

может давать вклад в динамический структурный фактор при $qR \gg 1$. Для большинства коллоидных объектов (в отсутствие деполяризующего рассеяния) при $qR \ll 1$ только поступательное движение дает вклад в динамический структурный фактор. Из экспериментальных данных обычно находят начальную скорость изменения корреляционной функции или первый кумулянт

$$\Gamma_1 = - \left. \frac{d \ln S(q, t)}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = q^2 D. \quad (13)$$

Монодисперсные системы встречаются редко, поэтому необходимо учитывать вклад в динамику, связанный с полидисперсностью систем. Для полидисперсных систем в экспериментах определяют усредненный динамический структурный фактор

$$S(q, t) = \sum_{s=1}^{\infty} s^2 N_s S_s(q, t), \quad (14)$$

а усредненный первый кумулянт в этом случае равен

$$\frac{\Gamma_1}{q^2} = \left[\sum_{s=1}^{\infty} D_s s^2 N_s S_s(q) \right] / \left[\sum_{s=1}^{\infty} s^2 N_s S_s(q) \right] \quad (15)$$

(напомним, что индексом s обозначены соответствующие характеристики, относящиеся к агрегатам, содержащим s частиц).

Таким образом, измеряемые значения коэффициента диффузии представляют собой среднее по $s^2 N_s$. Это затрудняет обработку экспериментальных данных. Более детально эта проблема обсуждена, например, в обзоре²⁶.

Предложены усовершенствованные методы динамического светорассеяния. Так, в работе⁴¹ показано, что при использовании так называемого разрешенного во времени динамического светорассеяния можно не только определить точку перехода дисперсии в гелеобразное состояние, но и исследовать критическое поведение системы в процессе золь – гель-перехода, а также предсказать механизм образования геля и архитектуру кластеров, формирующих гель. В спектре рассеяния появляется несколько характерных признаков, по которым можно идентифицировать этот переход и получить определенную информацию об исследуемой системе.

В заключение этого раздела отметим, что возможности методов статического и динамического рассеяния света при изучении фрактальных агрегатов могут быть существенно расширены. Это достигается путем сопоставления результатов модельных расчетов светорассеяния с данными реальных экспериментов. По этой причине численное моделирование процесса агрегации коллоидных частиц проводят параллельно с расчетом светорассеяния на формирующихся агрегатах. Эволюция во времени интенсивности малоуглового рассеяния света в системе агрегирующих коллоидных частиц численно исследована в работе⁴². Авторы рассматривали как необратимую, так и обратимую коагуляцию первичных частиц и агрегатов, вероятность слипания диффундирующих частиц и агрегатов при столкновениях варьировали в широких пределах. Показано, что при необратимой агрегации могут сформироваться кластеры с фрактальной размерностью, изменяющейся в пределах от 1.78 (диффузионно-контролируемая агрегация (ДКА) типа кластер – кластер) до 2.1 (кинетически-контролируемая агрегация (ККА) типа кластер – кластер). Зависимость интенсивности рассеяния света от вектора рассеяния при $qR_g \gg 1$ имеет вид

$$I(q) \propto q^{-d_f}.$$

Зависимость $I(q)$ имеет пик, высота которого увеличивается с уменьшением вероятности слипания частиц. Это свидетельствует об увеличении плотности частиц. При обратимой агрегации пик, проявляющийся на ранних стадиях, со временем смещается в сторону малых значений q , при этом интенсивность рассеяния увеличивается. Увеличивается и фрактальная размерность присутствующих в системе агрегатов. В конце концов пик исчезает. Полученные теоретические зависимости соответствуют экспериментальным данным для агрегатов частиц латекса полистирола, опубликованным в статьях^{43, 44}. Отмечено, что феноменологические зависимости типа⁴⁵

$$S(q) = S(0) \left(1 + \frac{2}{3d_f} R_g^2 q^2 \right)^{-d_f/2}, \quad (16)$$

которые не имеют экстремумов, получены в условиях, при которых существенную роль играет термическая перестройка кластеров.

2. Экспериментальное исследование формирования фрактальных агрегатов

При изучении процессов агрегации исследователи ставят перед собой разнообразные задачи. Мы рассмотрим некоторые основные тенденции в изучении кинетики агрегации частиц, сопровождающейся формированием фрактальных объектов.

Одна из тенденций состоит в получении полной информации о коагулирующей системе и сопоставлении экспериментальных данных с предсказаниями, сделанными на основе кинетического уравнения Смолуховского. Это направление зародилось достаточно давно. В качестве характерного примера можно привести работу⁴⁶, авторы которой рассматривали динамику роста фрактальных агрегатов из частиц золота размером 10 нм. Агрегация происходила при добавлении в гидрозоль соляной кислоты. Скорость коагуляции частиц регулировали, изменяя количество кислоты. С помощью метода динамического светорассеяния была установлена зависимость размера агрегатов от времени. Фрактальную размерность агрегатов точно не определяли, а оценили значением $d_f = 1.9$. Получено соотношение для размера агрегата как функции времени

$$R \propto t^{z/d_f},$$

где $z = 1/(1 - \mu)$ (μ — параметр однородности ядра коагуляции). При высоких концентрациях кислоты $\mu = -0.6$, с уменьшением концентрации добавляемой кислоты значение μ плавно возрастало до 1. Отмечено, что полученное предельное значение параметра μ при высоких концентрациях кислоты не равно нулю ($\mu = 0$ отвечает режиму ДКА). Стремление μ к единице при малых концентрациях кислоты соответствует режиму ККА, при котором размер агрегатов увеличивается по экспоненциальному закону. Следовательно, в работе⁴⁶ продемонстрировано соответствие экспериментальной кинетики агрегации частиц предсказаниям теории Смолуховского.

«Работоспособность» уравнения Смолуховского подтверждена в ряде исследований, проведенных с использованием методов светорассеяния, в частности, при изучении агрегации наночастиц кремнезема размером 3 нм в водных растворах при различных значениях pH и температуры (d_f изменялась от 1.75 до 2.01),⁴⁷ а также частиц латекса полистирола размером 60 и 140 нм, диспергированных в водных растворах, в широком диапазоне изменения концентрации соли в растворе.⁴⁸ В обоих случаях получено хорошее согла-

сие теоретических и экспериментальных зависимостей размеров агрегатов от времени.

Другая тенденция состоит в усложнении коллоидной дисперсии и изучении кинетики агрегации, сопровождающейся формированием фрактальных агрегатов, в условиях, не соответствующих ни ДКА, ни ККА. Проиллюстрируем это на примере работ^{49–52}. Авторы работ^{49, 50} экспериментально изучали коагуляцию противоположно заряженных частиц, имеющих разные размеры и форму. Были получены агрегаты с низкой фрактальной размерностью, легко подвергающиеся перестройке. Отклонения от закономерностей, установленных для режимов ДКА и ККА, были обнаружены^{51, 52} в экспериментах, в которых коагуляция частиц происходила при добавлении неиндифферентных электролитов, способных изменять заряд поверхности частиц. Эти отклонения были приписаны⁵² короткодействующим силам отталкивания, обнаруженным в таких системах (см.^{53–55}).

Динамика формирования агрегатов и их фрактальная размерность зависят и от наличия на поверхности частиц стабилизирующих агентов (поверхностно-активных веществ (ПАВ) или полимеров). Причем поверхностно-активные модификаторы могут служить не только регуляторами скорости коагуляции, но и ее инициаторами. Для таких систем закономерности формирования агрегатов могут существенно различаться.^{56–58} Впрочем, следует отметить, что модифицирование поверхности частиц не всегда сказывается на фрактальной размерности их агрегатов.⁵⁹

Несколько неожиданный результат был получен в работе⁶⁰, авторы которой исследовали агрегацию частиц латекса полистирола, стабилизированных поли(*N*-изопропил)акриламидом. Скорость агрегации частиц регулировали, изменяя температуру системы и добавляя соль. Оказалось, что с повышением концентрации соли и, следовательно, скорости коагуляции фрактальная размерность агрегатов увеличивалась с 1.8 до 2.7. Это изменение не могло быть получено при сочетании ДКА и ККА. Более того, установленные закономерности изменения фрактальной размерности нельзя объяснить перестройкой агрегатов (агрегаты, выращенные по механизму ДКА, до перестройки имели фрактальную размерность 1.7, а после перестройки — 2.1).

Для выяснения механизма столь необычного процесса формирования агрегатов было проведено комплексное исследование закономерностей формирования фрактальных агрегатов частиц латекса полистирола, стабилизированных додецилсульфатом натрия.⁶¹ В экспериментах варьировали размеры частиц и степень их покрытия слоем ПАВ. Коагуляцию частиц вызывали, добавляя соль. Использовали два метода — статического и динамического светорассеяния: первым методом определяли фрактальную размерность агрегатов, а вторым — зависимость массы агрегатов от времени. Установлено, что добавки соли влияют и на механизм агрегации, и на структуру агрегатов, а адсорбционный слой ПАВ влияет только на структуру агрегатов, причем в основном на их перестройку по завершении процесса агрегации. Изменения кинетики агрегации частиц и фрактальной размерности агрегатов были сопоставлены с изменением потенциала межчастичного взаимодействия, определенного в приближении Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека с учетом адсорбционного слоя ПАВ. Оказалось, что необычный механизм формирования фрактальной структуры определяется достаточно сложной процедурой объединения частиц в агрегаты: первичный акт агрегации соответствует сближению частиц на расстояние, примерно равное удвоенной толщине адсорбционного слоя; на этом расстоянии частицы еще обладают латеральной подвижностью, что обуславливает перестройку агрегатов; лишь по истечении некоторого

времени частицы начинают непосредственно контактировать и теряют подвижность в агрегате.

Неожиданный результат работы⁶⁰, по-видимому, можно объяснить тем, что авторы предполагали линейную зависимость массы агрегатов от времени, которая, как оказалось, в случае сложного механизма их образования не всегда выполняется. Так, авторами статьи⁶¹ получены степенные зависимости массы агрегатов от времени с разными показателями и даже указано на отклонения от степенной зависимости при некоторых концентрациях соли.

Проведено исследование агрегации частиц гематита размером 50 нм в присутствии адсорбирующегося полимера — полиакриловой кислоты.⁶² Фрактальную размерность агрегатов определяли методом статического светорассеяния с использованием различных обрезаящих функций. В экспериментах использовали полимеры с разными молекулярными массами ($1.36 \cdot 10^6$ и $3.69 \cdot 10^4$). Были реализованы три режима агрегации частиц — диффузионно-контролируемый, предшествующий диффузионно-контролируемому и постдиффузионно-контролируемый. Показано, что при использовании экспоненциальной обрезаящей функции значение фрактальной размерности на 0.1–0.2 выше, чем при использовании гауссовой обрезаящей функции. Значения фрактальных размерностей не зависели от молекулярной массы полимера. При ДКА формировались агрегаты с фрактальной размерностью 1.84 (экспоненциальная обрезаящая функция) или 1.73 (гауссова обрезаящая функция); если вводили мало полимера, режим ДКА не достигался и агрегация шла в режиме ККА (росли более компактные агрегаты с фрактальной размерностью 2.0). По завершении выхода на режим ДКА (при избытке полимера) агрегация также шла медленно, но структура агрегатов соответствовала структуре, формирующейся при ДКА, а фрактальная размерность агрегатов была равна 1.8.

Авторы исследований, предшествующих работе⁶², изучали только агрегацию стабилизированных полимером частиц, вызванную добавками соли,^{60, 63} или флокуляцию с использованием полимера, радиус инерции которого был много меньше гидродинамического радиуса коллоидных частиц.⁶⁴ В работе⁶³ при малом содержании полимера (фульвиновых кислот) даже были получены значения фрактальной размерности > 3 (показатель степени в зависимости $S(q)$ изменялся от 2.83 до 3.42). При большом содержании фульвиновых кислот фрактальная размерность изменялась от 2.03 до 2.27. Формирование более рыхлых структур объяснили образованием полимерных мостиков, несмотря на малую молекулярную массу полимера (~ 1000).

Авторы статьи⁶² ранее исследовали^{65, 66} агрегацию частиц гематита, вызванную добавками полиакриловой кислоты, методом динамического светорассеяния. Они установили, что агрегация происходит вследствие нейтрализации заряда на поверхности частиц адсорбирующимися макромолекулами. Полученное значение фрактальной размерности агрегатов 1.88 не зависело от молекулярной массы полимера.

3. Перестраивающиеся агрегаты

В большинстве систем на разных стадиях формирования фрактальных агрегатов практически всегда происходит их перестройка. При проведении экспериментов обычно пытаются учесть этот процесс и провести его самостоятельное исследование. Теоретически перестройку агрегатов начали изучать сразу же после проведения первых численных экспериментов по формированию фрактальных агрегатов. Первоначально процесс уплотнения описывали формально: допускали свободное вращение частиц и агрегатов, их изгиб, перекручивание и т.д., а в дальнейшем стали учитывать относительное движение частиц в агрегатах.^{67–69}

Спонтанное увеличение фрактальной размерности выращенных агрегатов было обнаружено при исследовании кинетики агрегации частиц кремнезема радиусом 11 нм, диспергированных в водных растворах.²⁶ В этих экспериментах коагуляцию частиц вызывали, добавляя соль, а зависимости радиуса агрегатов от времени и их фрактальную размерность находили методом динамического рассеяния света. Показано, что при различных исходных концентрациях частиц и разных режимах коагуляции средний радиус растет со временем по степенному закону, что соответствует обычной кинетике агрегации частиц. Фрактальная размерность изменялась от 1.73 в случае быстрой (диффузионно-контролируемой) до 2.05 в случае медленной (кинетически-контролируемой) агрегации. Вместе с тем было отмечено, что в исследованной системе фрактальная размерность определяется не только режимом агрегации, но и другими параметрами, в частности, концентрацией и природой добавленной соли. Длительные наблюдения показали, что у некоторых агрегатов происходит резкое изменение фрактальной размерности, обусловленное их перестройкой. Аналогичная перестройка агрегатов имела место и при воздействии на дисперсию сдвигового течения.

Сходные результаты получены в работе⁷⁰, авторы которой использовали частицы кремнезема размером 5 и 9.4 нм (агрегацию также вызывали, добавляя соль). Кинетика агрегации частиц в режимах ДКА и ККА отвечала предсказываемой уравнением Смолуховского, в котором использовались соответствующие ядра коагуляции. Однако по истечении длительного времени фрактальная размерность агрегатов, выращенных в режиме ДКА, возрастала до значения 1.8. Изменение фрактальной размерности авторы также связали с перестройкой уже сформировавшихся агрегатов.

Перестройка агрегатов была зафиксирована и в исследованиях^{71,72} (агрегацию вызывали, добавляя в раствор полимер), а также в работах, посвященных изучению различных аэрозольных систем.^{73,74}

4. Анизотропные агрегаты

Большинство фрактальных агрегатов являются анизотропными,^{75,76} и это открывает дополнительные возможности при изучении их структуры и кинетики роста.

Чтобы охарактеризовать анизотропные агрегаты, можно ввести две фрактальные размерности и показатель самоаффинности. Для их нахождения необходимо получить агрегаты с ярко выраженной анизотропией. Таким свойством обладают агрегаты частиц сажи и некоторых других высокодисперсных аэрозолей. Для таких систем префактор и фрактальная размерность являются хорошо определенными величинами,⁷⁷ однако значения префактора для них существенно превосходили установленные для обычной модели ККА. Чтобы устранить это противоречие, был проведен⁷⁸ детальный анализ агрегатов частиц сажи и показано, что они являются скорее самоаффинными, чем самоподобными объектами. После обработки большого массива экспериментальных данных были получены обычные значения фрактальной размерности $d_f = 1.7$ и показатель самоаффинности¹ $A = 0.91$.

В случае анизотропных частиц статический и динамический структурные факторы могут быть представлены в виде мультипольных разложений⁷⁵

$$S(q) = \sum_l S_l(q), \quad (17)$$

$$S(q, t) = \sum_l S_l(q) \exp \left[-Dq^2 t - l(l+1)\Theta t \right],$$

где

$$S_l(q) = \sum_{m=-l}^l \left| \sum_{i=1}^N J_l(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) Y_{lm}(\Omega_i) \right|^2 \quad (18)$$

($J_l(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)$ — сферические функции Бесселя порядка l , Y_{lm} — сферические гармоники порядка lm , Ω_i — ориентация вектора $\mathbf{r}_i$, определяющего положение i -й частицы относительно центра масс агрегата); Θ — коэффициент вращательной диффузии, равный

$$\Theta = \frac{kT}{8\pi\eta R_h^3}.$$

Поведение членов мультипольного разложения (17) для агрегатов, сформированных при ДКА и ККА типа кластер-кластер и при ДКА типа частица-кластер, детально исследовано в работе⁷⁵. Отмечено, что при агрегации по механизму кластер-кластер фрактальная размерность обуславливает зависимость от волнового вектора не только суммарного структурного фактора, но и членов мультипольного разложения. В случае агрегации по механизму частица-кластер такой универсальности не наблюдается.

Соотношение (15) для анизотропных агрегатов выполняется только в пределе малых волновых чисел $q \rightarrow 0$. Однако поведение второго кумулянта для анизотропных агрегатов изменяется и в пределе $q \rightarrow 0$. Легко установить, что для анизотропных агрегатов при $q \rightarrow 0$ выполняется отношение

$$\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1^2} = Q \left(\frac{\Theta}{D} \right)^2, \quad (19)$$

где Q — некоторый числовой коэффициент; для сферически симметричных агрегатов это отношение равно нулю.

Оптический метод исследования фрактальных агрегатов, основанный на их естественной анизотропии, предложен в работах^{79,80}. Его суть заключается в следующем. Измеряют интенсивность рассеяния света при включении и выключении постоянного электромагнитного поля. Под действием этого поля фрактальные агрегаты ориентируются в пространстве, что приводит к изменению интенсивности рассеяния света; при выключении поля происходит разориентация агрегатов и интенсивность рассеяния изменяется. Анализируя динамику изменения интенсивности рассеяния во времени и сопоставляя стационарные значения интенсивности рассеяния при наличии и в отсутствие внешнего поля, можно найти коэффициенты диффузии агрегатов. Если использовать набор дисперсий, получаемых последовательным удалением (например, центрифугированием) агрегатов разного размера, то можно определить их фрактальную размерность. В экспериментах с частицами кремнезема найдено значение фрактальной размерности, равное 2.5.⁸⁰ При обработке экспериментальных данных удалось также извлечь зависимость индуцированного дипольного момента агрегатов от их размера; она оказалась прямо пропорциональной.

Авторы работ^{81–83} при теоретическом рассмотрении закономерностей релаксации ориентационных оптических эффектов показали, что анизотропная структура агрегатов может проявиться в ориентационном турбидиметрическом эффекте, который измеряют в неполяризованном свете. Эффект проявляется в различии оптических плотностей коллоидных дисперсий, в которых фрактальные агрегаты не ориентированы и ориентированы под действием внешнего поля. Данный эффект обусловлен зависимостью полного сечения экстинкции анизотропных агрегатов от их ориентации. В работе⁸⁴ теория ориентационного турбидиметрического эффекта обобщена на более общий случай: авторы учли взаимодействие диполей во фрактальном рассеивающем агрегате. Были определены величины эффекта для спе-

циально выращенных фрактальных кластеров разного размера, и осуществлена их экспериментальная проверка. Предсказания теории, в частности, в отношении масштабной инвариантности структуры и турбидиметрического эффекта, подтверждены в экспериментах с частицами аэрозоля размером 40 нм: наблюдаемые зависимости величины эффекта от размера агрегата и длины волны излучения при специальной нормировке укладывались на одну кривую.

В работе⁸⁵ реализован еще один подход к изучению закономерности роста анизотропных агрегатов, основанный на определении кинетики развития и релаксации двойного лучепреломления, которое наблюдается в дисперсиях фрактальных агрегатов при наложении внешнего электромагнитного поля. Метод был апробирован на дисперсиях частиц латекса полистирола размером 9.5 нм, агрегацию которых вызывали, добавляя соль. Полученные значения фрактальной размерности агрегатов и скорости их роста согласуются с соответствующими значениями, установленными для данных систем методом динамического светорассеяния.

5. Агрегация в переходном режиме

Агрегацию частиц проводят в определенном режиме. При ДКА типа кластер–кластер формируются кластеры с фрактальной размерностью 1.8, при ККА того же типа фрактальная размерность достигает 2.1. Различаются не только фрактальные размерности, но и функции $f(x)$, определяющие распределение агрегатов по размерам. В случае ДКА типа кластер–кластер

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

и функция $f(x)$ имеет вид

$$f(x) \approx e^{-x}.$$

Средний размер агрегатов изменяется со временем по закону

$$\langle s \rangle(t) \propto t.$$

В случае ККА типа кластер–кластер

$$f(x) \approx x^{-1.5} e^{-x}$$

и $\langle s \rangle$ растет экспоненциально со временем. Обычно для ДКА результаты теоретических исследований хорошо согласуются с экспериментальными данными, а также с данными численного моделирования. Для ККА согласие наблюдается только на начальных стадиях. Отклонения от ККА установлены как в реальных,³³ так и в численных^{86,87} экспериментах: отмечены изменения во времени фрактальной размерности и переход от экспоненциального к степенному росту размера агрегатов.

Целенаправленное изучение перехода от ККА к ДКА (в общих случаях по типу кластер–кластер) осуществлено авторами работ^{88–92}. Агрегацию частиц латекса полистирола^{88–91} и кремнезема⁹² вызывали, добавляя соль. Концентрацию соли выбирали таким образом, чтобы в эксперименте заведомо мог осуществиться переход от ККА к ДКА. Методами динамического и статического светорассеяния надежно установлено, что такой переход действительно имеет место. Экспериментальные данные подтверждены расчетами на основе уравнения коагуляции Смолуховского, в котором ядро коагуляции изменялось со временем, причем параметры ядра подбирали на основе данных о взаимодействии частиц латекса в растворах электролитов. Показана возможность решить и обратную задачу: по кинетике коагуляции, точнее по точке перехода от одного режима

агрегации к другому, определить параметры взаимодействия частиц латекса.

Экспериментально найдено,⁹⁰ что размер агрегатов со временем увеличивается по линейному закону, а так называемый фактор устойчивости w_c связан с фрактальной размерностью соотношением

$$d_f = 1.45 + 0.857 \ln w_c. \quad (20)$$

Эта зависимость выполняется при изменении фактора устойчивости в пределах одного порядка величины.

Отмечено⁹¹ различие зависимостей $I(q)$, полученных для ДКА и ККА. При проведении кластер–кластерной коагуляции частиц латекса полистирола в режиме ДКА наблюдали максимум на зависимости $I(q)$ при конечном значении q . По мере протекания коагуляции пик смещался в сторону малых q . Такое смещение соответствует спиновальному распаду. При проведении процесса в режиме ККА пика на зависимости $I(q)$ не наблюдали (как и на зависимостях, установленных авторами ранее для других систем^{43,93}). Изучение промежуточного режима агрегации показало, что переход от одного режима к другому осуществляется плавно: сначала протекает ККА, затем — ДКА. При смене режима происходила задержка момента появления пика на зависимости $I(q)$; по мере развития процесса коагуляции пик исчезал.

При изучении различных систем с использованием расчетов по уравнению Смолуховского для переходного режима агрегации были подобраны ядра коагуляции, наилучшим образом соответствующие экспериментальным зависимостям кинетики агрегации частиц.^{89,94–97}

6. Анизотропные частицы

Большинство исследователей в теоретических и экспериментальных работах используют сферические частицы. При агрегации анизотропных частиц также формируются фрактальные структуры.^{98,99} Детально этот процесс был изучен авторами статьи¹⁰⁰, которые проводили эксперименты с частицами гидроксида железа длиной 20–30 нм и диаметром 2–3 нм, стабилизированными электростатически в водной дисперсионной среде. Коагуляцию частиц вызывали, добавляя электролит. Характеристики агрегатов определяли методами динамического светорассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Проведенные исследования показали, что из частиц формируются фрактальные агрегаты с $d_f = 1.95$. На зависимости размера агрегата от времени можно выделить два линейных участка; изменение скорости роста имеет место при достижении агрегатами размера ~ 300 нм. Отмечено, что в агрегате частицы стремятся принять одинаковую ориентацию. Поэтому в них существуют области достаточно плотной упаковки частиц, причем на степень упорядочения сильно влияет скорость коагуляции. Именно из таких уплотненных областей формируется фрактальная структура агрегата в целом.

Впервые теоретически процесс агрегации анизотропных частиц в диффузионно-контролируемом режиме был рассмотрен в работе¹⁰¹. Для двумерной системы были проанализированы варианты быстрого и медленного вращения частиц, вероятности слипания которых при двух различных ориентациях существенно отличались. Показана сильная зависимость структуры формирующихся агрегатов от скорости вращения частиц: при малых скоростях и заданной ориентации частиц вырастают иглоподобные агрегаты; при больших скоростях вращения частиц или при их разориентации формируются разветвленные агрегаты.

В работе¹⁰² исследованы агрегация стержнеобразных и волокнистых частиц и формирование из них геля. С помощью простых оценок были получены выражения для концент-

рации дисперсной фазы в точке гелеобразования, координаты максимума структурного фактора дисперсии и плотности геля, которые мало чем отличаются от соответствующих выражений, установленных для сферических частиц: единственное отличие состоит в том, что вместо радиуса фигурирует величина, равная кубическому корню из объема частиц. Приведены экспериментальные данные по объемным долям дисперсной фазы, отвечающим переходу в гель дисперсий частиц гидроксида железа, глины, стержнеобразных частиц имоголита (волокон силиката алюминия), бемита и кремнезема. Отмечено, что гель формируется при объемных долях дисперсной фазы примерно на порядок (а в некоторых случаях и на два порядка) меньших отвечающих случайной упаковке стержней. Фрактальная размерность агрегатов стержнеобразных частиц зависит от их природы; она изменялась от 1.95 для агрегатов гематита до 2.35 для агрегатов бемита.

При изучении агрегации оптически анизотропных частиц очень удобным оказался метод деполяризованного динамического светорассеяния. Для систем с такими частицами доля деполяризованного света не зависит от степени их агрегации, и, как показано в работах ^{103, 104}, при достаточно малых значениях вектора рассеяния затухание корреляционной функции фотонов зависит только от коэффициента вращательной диффузии. Эксперименты по изучению агрегации кристаллов сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропена показали, что корреляционная функция имеет вид растянутой экспоненты

$$g_d(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_d} \right)^{\beta_d} \right],$$

где τ_d — некоторое характерное время, а параметр β_d связан с фрактальной размерностью соотношением

$$\beta_d = \frac{d_f}{3 + d_f}.$$

Для указанных полимерных кристаллов размером 40 нм найдено значение фрактальной размерности, равное 2, которое хорошо соответствует модели ККА.

7. Полидисперсные коллоиды

Исследование влияния полидисперсности частиц на фрактальную структуру их агрегатов проведено в работе ¹⁰⁵. В эксперименте использовали смеси, сформированные из практически монодисперсных частиц гематита размером 70 и 216 нм. Предварительно смешивали две устойчивые дисперсии частиц одного размера, затем вызывали их коагуляцию, добавляя соль. Параллельно проводили эксперименты по коагуляции монодисперсных частиц. Фрактальную размерность определяли методом статического светорассеяния в трех различных вариантах. В первом фрактальную размерность находили из соотношения (9). Во втором варианте — из уравнения Гинье для очень малых углов рассеяния

$$I(q) = I(0) \left[1 - \frac{1}{3} (qR_g)^2 \right]. \quad (21)$$

В различные моменты времени определяли радиус инерции агрегатов и по этой зависимости находили фрактальную размерность. Третий подход был основан на том, что зная интенсивность рассеяния $I(0)$, можно установить среднюю массу агрегата. В этом случае по зависимости массы от радиуса инерции агрегата также можно найти фрактальную размерность. Оказалось, что значения фрактальной размерности, полученные в трех вариантах, близки между собой и

равны ~ 1.75 независимо от того, является ли исследованная система моно- или бидисперсной.

К числу полидисперсных коллоидных систем можно отнести атмосферные аэрозоли, в которых также формируются фрактальные структуры. Авторы работы ¹⁰⁶ изучали атмосферные аэрозоли, а также их аналоги, сформированные в лабораторных условиях, различными методами. Интерпретация экспериментальных данных была осложнена тем, что структура атмосферных аэрозолей может значительно перестраиваться за счет поглощения ими атмосферной влаги. Показано, что фрактальная размерность агрегатов, присутствующих в атмосфере, может изменяться от 1.5 до 3; структурный множитель (префактор) фрактальных агрегатов также изменяется в широких пределах. В отдельных случаях наблюдали рост фрактальной размерности с ростом числа частиц в агрегатах. Очевидно, это связано с перестройкой структуры агрегатов.

8. Поиск новых систем и методов

Основной целью большинства экспериментальных работ, опубликованных в последние годы и посвященных фрактальным агрегатам, был поиск новых систем, в которых такие агрегаты могут формироваться. Так, в работе ¹⁰⁷ с использованием метода светорассеяния показано, что из молекул порфиринов в водных растворах формируются фрактальные агрегаты, причем агрегация протекает в режиме ДКА. Фрактальная размерность агрегатов частиц гуминовых кислот отвечает ¹⁰⁸ режиму ККА. Агрегация частиц оксида меди, вызванная добавками экзотического биополимера, вырабатываемого микроорганизмами, исследована в работе ⁶⁴. Результаты изучения влияния добавок ферроцена на плотность и фрактальную размерность агрегатов сажи, формирующихся при сжигании метана в ламинарном диффузионном пламени, приведены в статье ¹⁰⁹. Авторы работы ¹¹⁰ исследовали агрегацию фуллеренов C_{60} и C_{70} в смешанном растворе толуола и ацетонитрила. Размеры агрегатов определяли методами статического и динамического светорассеяния. Агрегация протекала обратимо, и седиментация агрегатов начиналась по достижении ими размера ~ 300 нм. Были определены гидродинамический радиус и радиус инерции агрегатов, а также их фрактальная размерность (равная 2.1 и 2.9 для агрегатов C_{70} и C_{60} соответственно).

Формирование фрактальных агрегатов из везикул, связанных специальным агентом (стрептавидином), исследовано в работе ¹¹¹. Особенность осуществленного процесса агрегации состояла в том, что вводили малое количество связывающего агента, так что выращиваемые агрегаты имели конечные размеры: рост агрегатов прекращался после того, как прореагировал весь введенный связывающий агент. Для агрегатов разного размера с помощью метода статического светорассеяния было получено одинаковое значение фрактальной размерности, равное 2.9.

Несколько иную структуру везикул наблюдали авторы исследования ¹¹²: везикулы диаметром 30–50 нм формировались из молекул фуллерена, в которые были введены разные функциональные группы. При агрегации везикулы объединялись в структуру типа пены с полостями разного размера. Данные, полученные с использованием методов светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии, показали, что формирующаяся структура имеет фрактальную размерность 1.4 и обладает самоподобием.

Ряд работ посвящен изучению закономерностей формирования фрактальных агрегатов из частиц непосредственно после их образования в различных физико-химических процессах. Формирование фрактальных структур непосредственно после завершения стадии нуклеации гидроксида

железа из частиц размером 10 нм рассмотрено в работе¹¹³. Было установлено увеличение фрактальной размерности агрегатов частиц гидроксида железа со временем от 1.5 до 2. Методом статического светорассеяния исследована¹¹⁴ агрегация частиц AgI, образовавшихся при смешении водных растворов AgNO₃ и KI. В зависимости от соотношения концентраций этих солей в растворе получали агрегаты, фрактальная размерность которых изменялась от 1.61 до 2.88 (чем больше доля AgNO₃, тем выше значение d_f). Зависимость фрактальной размерности от соотношения концентраций солей была достаточно гладкой. По-видимому, в исследуемой системе с изменением концентраций компонентов происходила смена режима агрегации частиц от ДКА к ККА. Не исключено, что имела место и перестройка агрегатов. В работе¹¹⁵ рассмотрено формирование фрактальных агрегатов из наночастиц серебра, образовавшихся в водных растворах под действием γ -излучения. Были получены фрактальные агрегаты размером 20 и 100 нм. В зависимости от условий синтеза наночастиц значение d_f агрегатов изменялось от 1.7 до 1.8.

Для изучения кинетики агрегирования коллоидных частиц авторы работы¹¹⁶ предложили использовать метод усиленного поверхностью комбинационного рассеяния. Эксперименты были проведены с молекулами пиридина, адсорбированными на поверхности бромида серебра. Были определены зависимости от времени интенсивности комбинационного рассеяния при различных режимах агрегации частиц. Согласно предложенной модели интенсивность со временем снижается по степенному закону

$$I_R \propto t^{(d_f-3)/d_f} \quad (22)$$

Показатель степени зависит от механизма агрегации частиц. При сопоставлении модели с экспериментальными данными получены значения фрактальной размерности 1.81 и 2.16 для коллоидных дисперсий, агрегация которых осуществлялась в режимах ДКА и ККА соответственно.

III. Гидродинамика фрактальных агрегатов и их дисперсий

1. Гидродинамический радиус фрактального агрегата

В работах^{117–120} рассмотрены гидродинамические свойства фрактальных агрегатов. Методом численного моделирования и путем экспериментальных исследований установлено,^{118, 121–123} что гидродинамический радиус и радиус инерции агрегата связаны между собой простым соотношением

$$R_h = \beta_h R_g. \quad (23)$$

Для трехмерных сферических агрегатов значение β_h можно выразить через фрактальную размерность¹²¹

$$\beta_h = \left[\frac{2(2 + d_f)(d_f - 1)^2}{d_f^3} \right]^{1/2}. \quad (24)$$

Для агрегатов с $d_f = 2.1$ значение β_h равно 1.04. В других моделях (см., например,¹²⁴) учтена зависимость β_h от числа частиц в агрегате. Однако она мало влияла на абсолютные значения этого параметра.

Получены и другие значения параметра β_h . Например, расчеты на основе модели Кирквуда – Райзмана (см.¹²⁵), проведенные автором статьи¹²³, для достаточно крупных агрегатов дали значение β_h , равное 1.03 при использовании ступенчатой обрезающей функции, и равное 0.62 — при использовании экспоненциальной обрезающей функции.

Этот результат свидетельствует о сильной «чувствительности» гидродинамического радиуса к структуре периметра агрегата. Экспериментально измеренный гидродинамический радиус фрактальных агрегатов из частиц кремнезема размером 3.5 нм, выращенных в режиме ККА, оказался равным 0.72. Это значение находится в интервале между предельными теоретическими значениями. В работе¹²² отмечено, что данный результат является заниженным, поскольку при обработке экспериментальных данных не учитывалась возможная полидисперсность агрегатов. С учетом полидисперсности значение β_h изменяется в зависимости от типа обрезающей функции в диапазоне 0.82–0.98.¹²² При численном моделировании¹²¹ (внерешеточная модель ККА) получено значение $\beta_h = 0.97$, которое оставалось практически постоянным с изменением размера агрегатов.¹²¹ Расчеты,¹²⁴ выполненные для модели Бринкмана в предположении однородной проницаемости агрегатов, дали значение $\beta_h = 1.23$. При решении гидродинамической задачи методом отражений с использованием различных моделей самоподобных агрегатов¹¹⁹ получено $\beta_h \approx 1$. Такой подход может быть реализован только для кластеров, содержащих малое число частиц. Авторы экстраполировали полученное выражение для β_h как функции числа частиц в агрегате на случай больших агрегатов с помощью специальной процедуры, основанной на замене группы частиц в больших агрегатах одной сферической частицей. Численные расчеты, выполненные в рамках модели Бринкмана в предположении радиального изменения пористости агрегата,¹²⁰ позволили установить зависимость параметра β_h от фрактальной размерности и размера агрегата. Полученные значения β_h соответствуют данным расчетов с использованием других моделей, а также результатам экспериментов.

На основе размерных соображений в работе¹²⁶ установлена простая связь между радиусом инерции и гидродинамическим радиусом агрегата, что привело к следующему выражению

$$\beta_h = k_0^{1/d_f} \sqrt{\frac{2 + d_f}{d_f}}.$$

Значения β_h , рассчитанные по этому уравнению, соответствуют полученным ранее. В этой же работе приведен расчет зависимости вязкости дисперсий, содержащих фрактальные агрегаты, от объемной доли первичных частиц. Для расчета вязкости были использованы различные модели, развитые для определения гидродинамической проницаемости пористых тел.

Расчет гидродинамических характеристик фрактального агрегата на основе модели Бринкмана для течения жидкости внутри такой структуры осуществлен численно¹²⁷ и аналитически.¹²⁸ Показано,¹²⁷ что если фрактальная размерность агрегата превышает 2, то неоднородность его структуры не сказывается на гидродинамических характеристиках, и агрегат можно рассматривать как частицу с однородной пористостью.

Расчеты гидродинамического радиуса фрактального агрегата были выполнены автором статьи¹²⁹, который использовал мультипольное разложение решения гидродинамических уравнений Стокса и численными методами решил систему алгебраических уравнений для коэффициентов разложения. В расчетах был учтен эффект вязкого скольжения жидкости на поверхности сферических частиц, образующих фрактальный агрегат. Результаты расчета показали, что значения R_h в пределах 5–10% совпали с радиусом инерции агрегата для широкого диапазона изменения числа частиц в нем. Как и следовало ожидать, учет эффекта скольжения привел к уменьшению значения R_h . Такой же подход был использован при расчете скоростей термо- и электро-

форетического движения фрактальных агрегатов.¹³⁰ Показано, что с ростом числа частиц в агрегате скорости термомоторного и электрофореза убывают, и для достаточно крупных агрегатов они на $\sim 10\%$ меньше соответствующих скоростей одиночной сферической частицы.

Близкой к гидродинамической является задача о теплообмене между фрактальным агрегатом и окружающей средой.¹³¹ Расчеты, проведенные для свободно-молекулярного и континуального режимов теплообмена, показали, что использование радиуса инерции в качестве эквивалентного радиуса может привести к большим ошибкам, особенно в случае агрегатов с малой фрактальной размерностью, а также в случае свободно-молекулярного режима теплообмена.

В работе¹³² проведено сравнение результатов расчетов по различным уравнениям гидродинамических сопротивлений фрактальных агрегатов с экспериментальными данными по скоростям седиментации агрегатов разного размера. Для моделей, учитывающих радиальное изменение гидродинамической проницаемости агрегатов, удалось согласовать теоретические и экспериментальные результаты.

В случае агрегатов, взвешенных в газе, гидродинамический радиус будет определяться числом Кнудсена

$$\text{Kn} = \frac{l}{d'},$$

где l — длина пробега молекул, d' — диаметр первичных частиц.

Результаты численных расчетов показали,¹³³ что частота столкновений молекул газа с малым агрегатом, сформированным в режиме ДКА, практически не зависит от числа Кнудсена. С ростом же размера агрегата эффективный диаметр столкновений растет как $N^{0.417}$ (N — число частиц в агрегате) при $\text{Kn} = 2$ и как $N^{0.446}$ при $\text{Kn} = 200$.

Более детально столкновение точечной частицы с фрактальными агрегатами исследовано в работе¹³⁴. Рассмотрены агрегаты, сформированные в режимах ДКА, ККА, а также по баллистической модели, в том числе с перестройкой агрегатов. Рассеяние точечной частицы на поверхности мономеров было описано законами упругого и диффузного рассеяния, а также законом косинуса. Моделирование показало, что при $d_f < 2$ сечение столкновения σ пропорционально числу частиц в агрегате N . При $d_f > 2$ выполняется зависимость

$$\sigma \propto N^{2/d_f}.$$

Число столкновений точечной частицы с агрегатом не зависит от его размера при $d_f < 2$ и возрастает как N^{1-2/d_f} при $d_f > 2$. Были рассчитаны также импульс и момент импульса, передаваемые точечной частицей агрегату при столкновении, и показано, что сопротивление движению агрегата в разреженном газе пропорционально N при $d_f < 2$ и пропорционально N^{2/d_f} при $d_f > 2$. Угловой момент, передаваемый равномерно движущемуся агрегату, пропорционален N^{1/d_f} .

В общем виде задача о движении частицы, рассеивающейся на структуре фрактального типа, рассмотрена в работе¹³⁵. В соответствии с проведенными расчетами среднеквадратичное значение угла многократного рассеяния растет с увеличением пробега частиц как l^{d_f} . Такая зависимость показывает, что угловое распределение частиц, рассеивающихся в фрактальной среде, характеризуется меньшей шириной, чем для нефрактальной среды с той же длиной пробега частиц. Отмечено, что по форме углового распределения данных частиц можно восстановить фрактальную размерность структуры.

2. Агрегация в сдвиговом потоке

Первые эксперименты по изучению формирования фрактальных агрегатов в сдвиговом потоке, по-видимому, были выполнены авторами работ^{136, 137}. В экспериментах с частицами латекса полистирола варьировали скорость сдвигового потока, концентрацию частиц и состав дисперсионной среды, определяющий параметры силового взаимодействия частиц. Была установлена слабая зависимость фрактальной размерности агрегатов от скорости сдвига и концентрации частиц. Полученные значения d_f (от 1.8 до 2.5) зависели главным образом от силового взаимодействия между частицами. В этих же работах установлена взаимосвязь между средним размером агрегатов (R) и скоростью сдвига ($\dot{\gamma}$)

$$R \propto \dot{\gamma}^{-\kappa_R}, \quad (25)$$

где $\kappa_R = 0.35$. Размер агрегатов не зависел от концентрации частиц.

Соотношение (25) можно получить также теоретически, если представить агрегат в виде набора цепочек, с помощью которых осуществляется перенос механического напряжения от одного конца агрегата к другому. Цепочки характеризуются химической размерностью d_c , их модуль упругости на изгиб (E) определяется соотношением^{138–140}

$$E \approx E_1 \left(\frac{a}{r} \right)^{2+d_c}, \quad (26)$$

где E_1 — модуль упругости одиночного звена, r — расстояние между концами цепочки, a — длина сегмента цепочки (или размер первичных частиц).

С использованием метода численного моделирования показано,^{141, 142} что гидродинамические напряжения локализуются на периферийной части агрегатов. Это позволяет легко найти их предельный размер, при котором начинается перестройка под действием гидродинамических сил. Для течения со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ гидродинамическая сила равна

$$F_h \propto \eta \dot{\gamma} R^2, \quad (27)$$

а предельный радиус задается соотношением

$$\frac{R_r}{a} \propto \left(\frac{\eta a \dot{\gamma}}{E_1} \right)^{-1/(3+d_c)}; \quad (28)$$

тогда

$$\kappa_R = \frac{1}{3+d_c}.$$

Параметр E_1 не может быть рассчитан на основе известных выражений для потенциала взаимодействия коллоидных частиц, поскольку это взаимодействие зависит только от расстояния между частицами. Поэтому значение E_1 обычно подбирают эмпирически (как некоторую долю от силового взаимодействия частиц).

Проверка соотношений (27) и (28) осуществлена авторами работ^{143–145} в рамках численного эксперимента. В эксперименте варьировали взаимодействие между частицами, формирующими фрактальные агрегаты, и их структурную организацию. Были рассмотрены случаи «жестких» и «мягких» агрегатов. Результаты расчетов показали, что для агрегатов различной природы эти соотношения выполняются с хорошей точностью, причем значения параметров для «мягких» и «жестких» агрегатов соответствуют экспериментально найденным значениям для дисперсий частиц латекса полистирола^{136, 146} и кремнезема,¹⁴⁶ агрегаты которых

можно рассматривать как «мягкие» и «жесткие» соответственно.

В теоретических исследованиях^{147–156}, также выполненных в основном в рамках численного моделирования, рассмотрено влияние концентрации первичных частиц,^{147,148} их броуновского движения,¹⁵¹ стенок,¹⁵⁰ гидродинамического взаимодействия¹⁵² и структуры поля течения^{153–155} на закономерности формирования фрактальных агрегатов в неоднородных потоках жидкости. Рассмотрены режимы агрегации типа частица–кластер и кластер–кластер.^{147–149,153–155} Моделировали ламинарное течение и слаботорбулентное течение при перемешивании жидкости.¹⁵⁵ Показана¹⁵⁶ возможность формирования в сдвиговом потоке автомодельного распределения компактных агрегатов по размерам. Для фрактальных агрегатов автомодельного распределения получить не удалось: их средний размер экспоненциально возрастал. Для модели двухфракционной коллоидной дисперсии, в которой возможен распад агрегатов под действием сдвиговых напряжений, получены стационарные распределения фрактальных агрегатов в сдвиговом потоке.¹⁵⁷

Авторами экспериментальных исследований^{158–162} изучено влияние перемешивания¹⁵⁸ и скорости сдвига^{159–161} на структуру агрегатов, формирующуюся в условиях быстрой и медленной коагуляции и при значительном вкладе броуновской диффузии (см.¹⁶²). В отсутствие броуновского движения фрактальная размерность не зависела от скорости сдвига,^{163–165} а при заметном броуновском движении агрегаты имели¹⁶² две структурные зоны с разными фрактальными размерностями, причем большему масштабу соответствовало и большее значение фрактальной размерности. Данная ситуация была воспроизведена при численном моделировании:¹⁶³ рассматривали агрегацию частиц в сдвиговом потоке при допущении полной или частичной перестройки агрегатов; также смоделирован процесс формирования агрегатов в отсутствие их перестройки. Одновременно в приближении Рэлея–Ганса–Дебая был проведен расчет интенсивности малоуглового рассеяния света на сформированных агрегатах, который показал, что на малых масштабах интенсивность рассеяния соответствует фрактальной размерности, равной 1.8, а на больших — 2.1. Следовательно, изменение фрактальной размерности агрегатов в сдвиговом потоке возможно только на больших масштабах.

Значительное число экспериментальных исследований последних лет посвящено изучению закономерностей формирования фрактальных агрегатов в турбулентных потоках.^{164–166} Установлен рост фрактальной размерности с увеличением интенсивности турбулентного потока. Эта закономерность подтверждена при численном моделировании.¹⁶⁶

3. Седimentация фрактальных агрегатов

Скорость седimentации (v_s) плотного агрегата, стоящего из s частиц, определяется выражением

$$v_s = \frac{2\Delta\rho g a^2}{9\eta} \frac{a}{R_h} s, \quad (29)$$

где $\Delta\rho$ — разность плотностей частицы и жидкости, g — ускорение свободного падения, η — вязкость жидкости. Число частиц во фрактальном агрегате связано с размером соотношением (2), так что скорость его седimentации равна

$$v_s = v_{s0} \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f-1}, \quad (30)$$

где v_{s0} — скорость седimentации одиночной частицы.

Из соотношения (30) видно, что значение v_s увеличивается с ростом размера агрегата. Поэтому для достаточно мелких первичных частиц существует критический размер агрегата, при котором в процессах агрегации седimentация начинает превалировать над броуновским движением. Такой критический размер R_s легко найти, приняв условие равенства времен, необходимых агрегату для преодоления среднего расстояния между агрегатами за счет седimentации и при броуновской диффузии. На основании простых оценок найдено,¹⁶⁷ что

$$R_s \propto a\varphi^{1/4d_f} \left(\frac{3kT}{4\pi\Delta\rho g a^4} \right)^{1/4d_f}, \quad (31)$$

где φ — объемная доля первичных частиц.

На начальном этапе роста седimentирующие агрегаты малы и нечувствительны к гидродинамическим напряжениям. Однако при достижении некоторого критического размера они могут претерпевать структурную перестройку. Определить критический размер можно двумя способами. Если седimentируют уже сформировавшиеся агрегаты, то критический размер находят по аналогии с критическим размером агрегата в сдвиговом потоке (см. соотношение (28)): при седimentации

$$F_h \approx 6\pi\eta R v_s$$

и первый критический радиус

$$R_r \propto a \left(\frac{3E_l}{4\Delta\rho g a^2} \right)^{1/(1+d_f+d_c)}. \quad (32)$$

Показатель степени в последнем выражении равен ~ 0.25 , и критический радиус слабо зависит от модуля упругости одиночного звена. При сопоставлении теоретических и экспериментальных данных необходимо принимать во внимание возможность перестройки, которая приводит к уплотнению агрегатов и увеличению их фрактальной размерности. Перестройку агрегатов моделировали в численных экспериментах^{143,144} и наблюдали в реальных коллоидных системах,^{24,34,136,137,146,168} при этом фрактальная размерность обычно изменялась от 1.8 до 2.4

Второй критический радиус появляется при формировании фрактальных агрегатов в процессе их седimentации: если сила связи двух столкнувшихся агрегатов оказывается меньше гидродинамической силы, агрегаты будут разделены и удалятся друг от друга. Предельный размер агрегата в этом случае определяют из условия равенства сил притяжения и гидродинамической силы. Если основной является сила молекулярного притяжения, сила связи двух сфер (частиц), находящихся на расстоянии h_s , будет равна

$$F_b = \frac{Ha}{12h_s^2},$$

где H — константа Гамакера. В этом случае предельный радиус для седimentирующих агрегатов оказывается равным

$$R_b \propto a \left(\frac{1}{16\pi\Delta\rho a^2 h_s^2} \right)^{1/d_f}. \quad (33)$$

Его величина может быть определена из экспериментальных данных или оценена из условия равенства сил молекулярного притяжения и стерического отталкивания. Результаты расчетов распределения седimentирующих агрегатов по размерам,^{169,170} а также реальных экспериментов^{171,172} подтвердили существование предельных размеров, задаваемых зависимостями (28) и (33).

В основу ряда экспериментальных методик определения фрактальной размерности агрегата методами седиментационного анализа положен факт совпадения с высокой точностью значений гидродинамического радиуса и радиуса инерции. Авторы работ^{173, 174} сопоставляли плотность седиментационного осадка

$$\varphi_s \propto R_h^{d_f-3} \quad (34)$$

с вязкостью дисперсии фрактальных агрегатов

$$\eta_d = \frac{n}{(1 - b_v \varphi_a)^{c_v}}, \quad (35)$$

где b_v и c_v — числовые параметры, определяющие эмпирическую зависимость¹⁷⁵ вязкости дисперсии от объемной доли твердой фазы ($c_v \approx 5.2$ и $b_v \approx 0.4$), $\varphi_a \propto R_h^3$ — объемная доля агрегатов в дисперсии. Радиус фрактальных агрегатов оценивали по данным о вязкости дисперсии, а фрактальную размерность — по величине седиментационного объема. Для определения фрактальной размерности можно также использовать данные по вязкости и скорости седиментации агрегатов.^{176, 177}

Количественная взаимосвязь между скоростью седиментации дисперсии и седиментационным объемом была установлена в работе¹⁷⁸. Было показано, что скорость седиментации v_s и седиментационный объем V_s связаны соотношением

$$v_s = A_0 \left(\frac{V_s}{V_0} \right)^{(d_f-1)/(3-d_f)} \left[1 - B_0 \frac{V_s}{V_0} \right]^{c_v}, \quad (36)$$

где A_0 и B_0 — числовые постоянные, V_0 — седиментационный объем неагрегированных частиц.

В работах^{179, 180} предложены методы определения фрактальной размерности только по скорости седиментации агрегатов разного размера, имеющих одну и ту же фрактальную размерность. В соответствии с этими методами проводят специальную обработку экспериментальных данных,¹⁸⁰ затем устанавливают связь между скоростями седиментации двух отдельных фрактальных агрегатов и третьего, полученного из первых двух.¹⁷⁹ (Следует отметить, что современные методы позволяют достаточно просто контролировать процесс агрегации частиц, поэтому их часто используют и для практических целей,¹⁸¹ в частности, для получения аэрозолей с высокой седиментационной устойчивостью.) При условии сохранения числа частиц из соотношения (30) следует, что скорости седиментации таких трех фрактальных агрегатов должны удовлетворять равенству

$$v_{s1}^{d_f/(d_f-1)} + v_{s2}^{d_f/(d_f-1)} = v_{s3}^{d_f/(d_f-1)}, \quad (37)$$

Измерив скорости седиментации этих агрегатов, можно однозначно определить их фрактальную размерность. В экспериментах, проведенных по предложенной схеме с аэрозольными частицами сажи и оксида магния, получено $d_f = 1.97$ и 1.19 соответственно. Эти значения хорошо согласуются с найденными методом электронной микроскопии для тех же систем.

Можно определить фрактальную размерность, изучая только осадок частиц,¹⁸² однако реализация такого подхода возможна при использовании специальных методов, позволяющих изучать структуру осадка без его разрушения.

Для агрегатов достаточно мелких частиц или при небольшой разнице плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды седиментация может затормозиться вследствие теплового движения частиц и агрегатов. Поскольку в поле гравитационных сил локальная концентрация мономеров

изменяется по высоте, то по высоте будет изменяться и характерный размер агрегатов.¹⁸³ Измерения плотности дисперсной фазы и размеров агрегатов на разной высоте позволяют определить их фрактальную размерность, а также сделать определенные заключения об особенностях структурной организации агрегатов.

Процесс седиментации коллоидных дисперсий не завершается формированием рыхлого осадка: высота осадка, как правило, со временем медленно уменьшается, что обусловлено уплотнением фрактальных агрегатов. Динамика уплотнения рассмотрена авторами работы¹⁸⁴, которыми предварительно было установлено, что объемная вязкость η_v и предел текучести P_c осадка фрактальных агрегатов определяются соотношениями

$$\eta_v \propto \left(\frac{1 - \varphi}{\varphi_m} \right)^{-\kappa} \varphi^{\gamma_\eta}, \quad (38)$$

$$P_c \propto \left(\frac{1 - \varphi}{\varphi_m} \right)^{-\kappa} \varphi^{\gamma_P},$$

где $\varphi_m \approx 0.61$ — предельная объемная доля заполнения и κ_φ — некоторый подгоночный параметр,

$$\gamma_\eta = \frac{3 + 2d_c}{1 - d_f},$$

$$\gamma_P = \frac{3}{3 - d_f}.$$

Результаты расчетов, проведенных с использованием зависимостей (38), хорошо согласуются с экспериментальными данными,¹⁸⁵ полученными для частиц оксида алюминия, стабилизированных олеиновой кислотой. Отмечено, что лучшее согласие с экспериментом достигается при использовании двухзонной модели для седиментирующей дисперсии — собственно осадка и дисперсии, оседающей без формирования упругой сетки.

4. Реология фрактальных гелей

Типичное и достаточно полное реологическое исследование коллоидной дисперсии, переходящей в состояние геля, проведено авторами статьи¹⁸⁶. Они изучали коллоидную дисперсию частиц кремнезема размером 43 нм, флокуляцию которых вызывали, добавляя соль. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей определяли структуру дисперсии, методом осцилляционной сдвиговой реометрии — модули накопления и потерь дисперсии. Была определена область размеров, отвечающая формированию фрактальной структуры, но саму фрактальную размерность не находили. Показано, что с течением времени формируется сетка геля, проявляющая упругие свойства. Установлено, что в системе протекает длительный процесс, вследствие которого изменяется (возрастает) модуль накопления геля при практически неизменной его локальной структуре. При разрушении сетки геля под действием сдвига локальная структура дисперсии существенно не меняется, а модули накопления и потерь резко падают. Кинетика восстановления модулей после прекращения сдвига отличается от кинетики их нарастания в процессе флокуляции дисперсии. Установленные закономерности характерны для коллоидных гелей различной природы с фрактальной структурой. В частности, только с использованием представлений о фрактальной структуре удалось объяснить наблюдавшееся¹⁸⁷ реологическое поведение геля, сформированного из белковых молекул.

С использованием модели, в которой гель рассматривается как ансамбль контактирующих фрактальных агрега-

тов, получено простое выражение для модуля упругости геля как функции объемной доли частиц¹⁴

$$E_c \propto \varphi^{(1+\zeta)/(3-d_f)}, \quad (39)$$

где ζ — параметр, определяющий изменение упругой постоянной фрактального объекта (K_c) в зависимости от его размера¹⁸⁸

$$K_c \propto \frac{K_0}{R^\zeta}. \quad (40)$$

В более поздних исследованиях анализ упругих и реологических характеристик гелей проводили с учетом введенных в работах^{139, 140} представлений о цепочках, определяющих перенос упругой энергии в агрегатах и характеризующихся химической размерностью.

Значительное внимание в теоретических исследованиях уделяют так называемым слабым гелям, сформированным из наноразмерных частиц. В этих системах образуются рыхлые фрактальные агрегаты, что приводит к формированию гелей даже при очень низком содержании частиц (на уровне 2–3 об. %). Для таких систем характерны необычные реологические свойства. Так, для дисперсий частиц кремнезема при малых и больших напряжениях сдвига можно выделить два ньютоновских режима течения со значениями вязкости, различающимися на девять порядков. В то же время эти системы поддаются теоретическому анализу. Реологические свойства таких гелей рассмотрены в большом числе работ (см., например,^{138, 189–195}).

Вязкость геля при низких скоростях сдвига определяется процессами релаксации, связанными с разрушением и практически полным восстановлением связей между частицами. При повышении скорости сдвига наступает момент, когда связи между частицами не успевают восстановиться. В этом случае изменяется механизм диссипации энергии. Система переходит в состояние дисперсии фрактальных агрегатов, взаимодействие между которыми становится чисто гидродинамическим. Фактически система как бы переходит из «твердоподобного» в «жидкоподобное» состояние.

Поскольку силовое взаимодействие между частицами в этом случае играет определяющую роль, то реологические характеристики зависят не только от строения геля, но и от параметров взаимодействия частиц. К числу основных параметров относятся энергия связи частиц U_c , сила связи частиц F_c и силовая постоянная

$$k_{el} = \frac{d^2 U}{dh_s^2} = k_g \frac{F_c}{h_c} \approx k_g \frac{U_c}{h_c^2}, \quad (41)$$

где U — потенциал взаимодействия частиц, h_s — расстояние между их поверхностями, h_c — расстояние между поверхностями частиц в минимуме потенциальной ямы.

Используя уравнения баланса для сил и энергии, можно получить¹⁹⁵ зависимости для реологических характеристик слабых гелей как функции объемной доли частиц дисперсной фазы.

Модуль накопления при осциллирующих возмущениях малой амплитуды

$$G' \propto c_g k_g^{1/2} c_1^{-1} \frac{F_c}{a^2} \varphi^{\gamma_G}, \quad (42)$$

где c_g — число порядка единицы,

$$c_1 = \frac{U_c}{kT} \exp\left(-\frac{z_c U_c}{kT}\right)$$

(z_c — координационное число для частиц в агрегате),

$$\gamma_G = \frac{7 + 2d_c - 2d_f}{3 - d_f}.$$

Вязкость дисперсии при малых скоростях сдвига

$$\eta \propto c_\eta c_1^{-2} \tau_0 \frac{F_c h_c}{a^3} \varphi^{\gamma_\eta}, \quad (43)$$

где c_η — числовая постоянная,

$$\tau_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_0 a^3} — \text{характеристическое время диффузии частиц}$$

в дисперсионной среде, η_0 — ее вязкость,

$$\gamma_\eta = \frac{7 + 3d_c - 2d_f}{3 - d_f}.$$

Эффективная вязкость при высоких скоростях сдвига

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\varphi_a}{\varphi_m}\right)^{-2.5\varphi_m} + \frac{1}{\dot{\gamma}} c_\eta \frac{F_c h_c}{a^3} \varphi_a^2 \left(\frac{\varphi}{\varphi_a}\right)^{(5-2d_f-d_c)/(3-d_f)}, \quad (44)$$

где $\varphi_a = \varphi/\varphi_i$ — объемная доля агрегатов, $\varphi_i \approx (R_g/a)^{d_i-3}$ — объемная доля частиц в агрегате. Величина объемной доли агрегатов зависит от скорости сдвига и прочности агрегатов. Ее можно определить из соотношения

$$\frac{5\pi}{2} \eta \dot{\gamma} R_g^2 \approx F_c \left(\frac{\varphi}{\varphi_a}\right)^{1/(3-d_f)}, \quad (45)$$

представляющего собой равенство гидродинамических напряжений, действующих на агрегат, и предела прочности агрегата. Модель хорошо воспроизводит экспериментальные данные. В частности, анализ уравнения (44) показал, что при больших скоростях сдвига гель должен характеризоваться ньютоновской реологией.

Механизм течения геля, рассмотренный в работе¹⁹⁵ в качестве гипотезы, был подтвержден¹⁹⁶ при численном моделировании в условиях постоянного сдвига. У геля установлено наличие предела текучести и показано, что по мере нарастания приложенных напряжений реализуются три режима течения. При малых напряжениях связи между частицами успевают восстановиться, и в системе наблюдается вязкоупругое течение. При повышении напряжения система распадается на крупные агрегаты. Устанавливающееся при этом вязкопластичное течение способствует дальнейшему распаду агрегатов на мелкие фрагменты, и система переходит к чисто вязкому течению.¹⁹⁷

Для двумерной системы коллоидных частиц, взаимодействующих посредством сложного потенциала, учитывающего упругость связей между частицами при изгибе, были получены¹⁹⁸ зависимости, сходные с зависимостями (42)–(44). Для описания динамики геля в сдвиговом потоке использовали метод Монте-Карло. Предварительно в системе формировали гель с фрактальной структурой. Затем систему подвергали деформации сдвига. В этих условиях прослеживались изменение во времени напряжений, развивающихся в геле, а также зависимости напряжений от относительной деформации и скорости сдвига в стационарном состоянии. Показано, что большинство зависимостей степенные, т.е. типичные для фрактальных структур. Из соображений подобия были получены аналогичные степенные зависимости, использование которых позволило также проследить связь между показателями степеней и фрактальными параметрами геля. При изучении закономерностей

распада фрактальных агрегатов в сдвиговом потоке показано, что этот процесс в значительной мере определяется упругостью связи между частицами на изгиб.

IV. Оптические свойства фрактальных агрегатов

В разделе II мы рассмотрели особенности малоуглового рассеяния света, обусловленные структурой фрактальных агрегатов, в предположении только однократного рассеяния и малости размера первичных частиц по сравнению с длиной волны излучения.

Выход за рамки этих условий был предпринят авторами работы¹⁹⁹. Для учета эффектов, связанных с многократным рассеянием и сопоставимостью размеров частиц и длины волны, они провели расчет интенсивности рассеяния света в рамках теории Ми. Каждую рассеивающую частицу в агрегате считали находящейся в некоторой эффективной среде с коэффициентом преломления, отвечающим средней плотности агрегата. Этот подход развит в статье²⁰⁰. Авторами дополнительно было учтено, что оптические характеристики эффективной среды, в которую погружены частицы, изменяются в соответствии с изменением плотности фрактального агрегата. В результате форм-фактор, определяющий рассеяние на одной частице, стал зависеть от ее положения в агрегате, что сказалось на общей интенсивности. Появилась возможность извлечь дополнительную информацию: были найдены не только фрактальная размерность, но и размеры агрегатов.

Экспериментальная проверка полученных результатов осуществлена в работе²⁰¹, в которой изучено рассеяние света агрегатами частиц латекса размером 0.8 мкм. В экспериментах варьировали концентрацию и степень агрегации первичных частиц. Привлечение теории Ми при описании рассеяния на отдельных частицах сделало более информативными методы как малоуглового светорассеяния, так и рассеяния на большие углы. Это позволило не только найти фрактальные размерности агрегатов, но и получить их распределение по размерам.

Интересные результаты получены при исследовании поведения электромагнитного излучения в самих фрактальных агрегатах и изучении спектра рассеиваемого излучения, особенно при наличии нелинейных эффектов.

Оптические свойства фрактальных агрегатов впервые рассмотрены в работе²⁰². Расчеты оптических характеристик были проведены в самосогласованном приближении с учетом диполь-дипольного взаимодействия мономеров. Показано, что фрактальные агрегаты обладают уникальными оптическими свойствами, отличающимися от свойств отдельных частиц и сплошных сред. В спектре поглощения линии, характерные для первичных частиц, при образовании фрактала уширяются и расщепляются, однако остаются центрированными вблизи исходного положения, на которое приходится минимум поглощения фрактала. Следовательно, частично сохраняется резонансный характер линий, что связано с быстрым падением плотности фрактала при движении к его периферии (см. уравнение (1)).

Уширение линий металлических частиц, объединенных в фрактальные агрегаты, подтверждено экспериментально (см., например,²⁰³), его используют для контроля за формированием агрегатов в коллоидных дисперсиях даже в условиях очень быстрого протекания этого процесса.^{204, 205} Теория, рассмотренная в работе²⁰², была развита в исследовании²⁰⁶. Это позволило объяснить все особенности спектров агрегированных коллоидных частиц серебра. В частности, отмечено, что наличие второго пика в спектре поглощения коллоидной дисперсии связано не с особыми резонансами в ансамбле частиц, а с наличием в агрегатах двух

доминирующих геометрических параметров — размера первичных частиц и расстояний между соседними частицами, которые определяют возрастание спектральной плотности поверхностных плазмонных резонансов в определенном диапазоне длин волн. Причем данная особенность проявляется в спектрах золей с достаточно узким диапазоном размеров первичных частиц (5–25 нм).

В работе²⁰³ было также показано, что фракталам присуще важное свойство — наличие гигантского комбинационного рассеяния на примесных центрах. Тем самым был объяснен²⁰⁷ факт наблюдения в экспериментах наиболее сильного сигнала гигантского комбинационного рассеяния на агрегированных металлических частицах в коллоидных растворах.

При исследовании нелинейных оптических свойств фрактальных агрегатов металлических частиц показано,^{202, 208–221} что объединение частиц приводит к резкому увеличению их нелинейного оптического отклика в области плазмонного резонанса, характерного для отдельных металлических частиц. При отстройке частоты падающего излучения от резонансной поглощение фрактальным агрегатом спадает медленнее, чем для одиночных частиц, а коэффициент поглощения в расчете на одну частицу увеличивается. Мнимая часть поляризуемости частицы в кластере как функция отстройки Δ изменяется в соответствии со степенной зависимостью²¹⁰

$$\chi''(\Delta) \propto a_p^2 (a_p \Delta)^{d_0-1}, \quad (46)$$

где a_p — расстояние между первичными частицами, d_0 — оптическая спектральная размерность, которая для разных типов фракталов лежит в диапазоне 0.3–0.6. Из этого соотношения видно, что частотная зависимость отклика частицы в агрегате резко отличается от резонансной зависимости для отдельной частицы: поглощение падающей волны велико и вдали от резонанса, где оно медленно спадает по степенному закону с ростом отстройки частоты. В отдельных случаях рост сечения поглощения настолько велик, что для фрактальных агрегатов можно говорить о переходе видимость — невидимость.²²²

Результаты расчета коэффициентов поглощения фрактальными и нефрактальными агрегатами металлических частиц достаточно полно представлены в работе²²³. Были рассмотрены кластеры, сформированные в различных режимах агрегации. Расчеты показали, что, в отличие от спектра поглощения нефрактальных агрегатов, характеризующегося наличием одного резкого максимума, спектр поглощения фрактальных агрегатов более сложный. В точке резонанса уже нет максимума поглощения, а имеется целая система максимумов, положение и интенсивность которых определяются строением фрактального агрегата и числом содержащихся в нем частиц.

Фрактальные агрегаты также характеризуются наличием собственных оптических (дипольных) мод,²¹⁰ которые могут быть локализованы в областях длин волн, меньших длины волны излучения,^{210, 214} и, следовательно, способствуют концентрации электромагнитной энергии в областях, размер которых меньше дифракционного предела обычной оптики.

Дисперсионное уравнение для собственных мод фрактального агрегата имеет вид

$$\lambda \propto a_p (a_p^3 \Delta)^{(d_0-1)/(3-d_0)}, \quad (47)$$

где λ — длина волны излучения.

Вблизи резонансной частоты $a_p \Delta \ll 1$, собственная дипольная мода является делокализованной, а при удалении от резонансной частоты $a_p \Delta \approx 1$, на крыльях полосы поглощения собственная мода является сильно локализованной, т.е. $\lambda \approx a_p$. Локализация оптических возбуждений способствует

созданию сильных локальных полей, приводящих к резкому усилению резонансных рэлеевского и комбинационного рассеяния, а также нелинейного рассеяния света,^{215–217, 224, 225} которые наблюдают в коллоидных дисперсиях некоторых металлов. Установленный в работе²²⁶ эффект фотомодификации фрактальных агрегатов частиц серебра также объяснен локализацией оптических возбуждений.

Результаты расчетов локализованных дипольных мод на фракталах представлены на рис. 1. Распределения интенсивностей локальных полей (на рисунке представлены изолинии, отвечающие различным интенсивностям электромагнитного поля) явно указывают на локализацию поля во фрактальном объекте.

Типичный размер фрактальных агрегатов из частиц размером ≈ 10 нм не превышает длины волны излучения оптического или инфракрасного диапазона, поэтому такие агрегаты можно рассматривать как элементарные диполи. Тем не менее их нелинейные оптические характеристики во многом определяются флуктуациями электромагнитного поля внутри агрегатов. Численные расчеты флуктуаций электромагнитного поля выполнены авторами исследований^{214, 227–233}. Показано, что зоны больших флуктуаций локализованы в различных малых областях фрактала и их положение изменяется с изменением длины волны излучения.

Оценки коэффициента усиления излучения дали величину

$$G_e \approx \delta_r \left(1 + \frac{A^2}{\delta_r^2} \right) |\chi''(A)|, \quad (48)$$

где δ_r — обратная добротность резонанса, определяемая его амплитудой и шириной. Видно, что при $A \gg \delta_r$ коэффициент усиления может быть очень большим.

Расчетные зависимости коэффициента усиления для различных ансамблей частиц — регулярных упаковок и фрактальных агрегатов металлических частиц серебра с размерностью 1.78 — представлены на рис. 2. Видно, что наиболее существенно коэффициент усиления растет при формировании фрактальных агрегатов. Локальное усиление электромагнитных волн может быть объяснено следующими причинами. Во фрактальных агрегатах, несмотря на рыхлость их структуры, высока вероятность найти несколько частиц вблизи некоторой выделенной частицы. Это связано с тем, что для фрактальных структур корреляционная функция является убывающей независимо от выбора начала координат.¹ Таким образом, во фрактальных структурах всегда

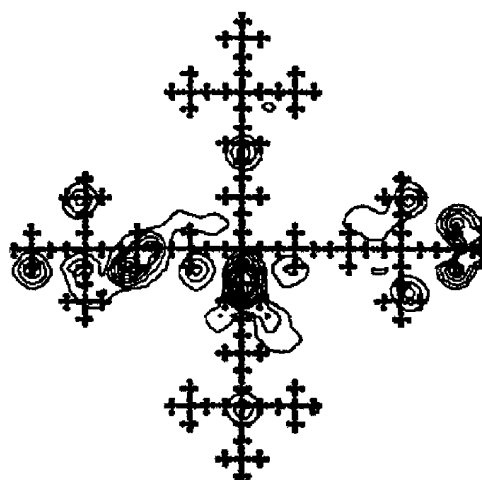


Рис. 1. Распределение интенсивности электромагнитного поля на модельном фрактальном агрегате.²²³

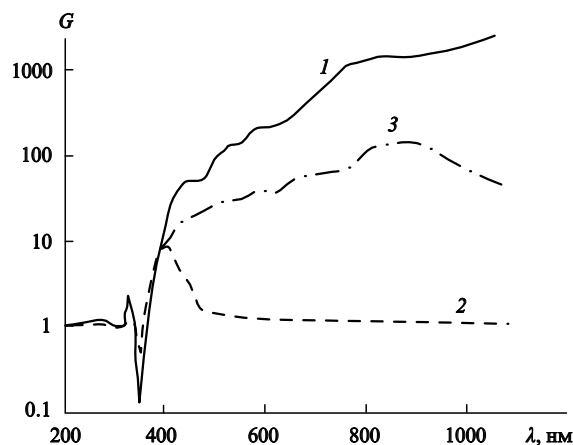


Рис. 2. Зависимости коэффициента усиления от длины волны для фрактальных агрегатов (1), случайно распределенных металлических частиц с той же плотностью упаковки (2) и металлических частиц с плотной упаковкой (3).²²³

Полное число частиц в системах равно 500. В расчетах были использованы параметры, характерные для серебра.

имеется сильное взаимодействие между частицами — ближайшими соседями. В результате при произвольной ориентации поля и его поляризации существуют ансамбли частиц, находящиеся в резонансе, что приводит к возбуждению локализованных оптических мод. Эти моды могут быть значительно сдвинуты от резонанса.

Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие частиц во фрактальном агрегате служит источником формирования широкого спектра локализованных резонансных мод. Локализация мод в разных случайным образом расположенных участках кластера приводит к сильным локальным флуктуациям поля, в результате появляются области, в которых наблюдаются сильные и слабые поля. В случае фрактальных коллоидных агрегатов серебра размер области локализации изменяется с длиной волны и составляет ≈ 100 нм в голубой области спектра и 20 нм в ближней инфракрасной области при размере одной частицы порядка 10 нм.

Результаты расчета усиления других нелинейных оптических эффектов в фрактальных агрегатах — четырехфотонного рассеяния, генерации второй оптической гармоники, комбинационного рассеяния — представлены в работе²²³. Механизм усиления нелинейных оптических эффектов аналогичен механизмам рассмотренных выше эффектов локализации оптического излучения и усиления локальных полей.

Предсказания сильного усиления нелинейных оптических свойств отдельных частиц,^{202, 206–221} организованных во фрактальные структуры, были проверены экспериментально при исследовании четырехфотонного рассеяния и нелинейных преломления и поглощения.^{234, 235} Объединение первоначально изолированных частиц во фрактальные агрегаты приводило к увеличению коэффициента преобразования для четырехфотонного рассеяния в 10^6 раз и нелинейных преломления и поглощения в 10^3 раз. Авторы работ^{214, 231–233} наблюдали (был использован метод сканирующей оптической микроскопии ближнего поля) локализацию и сильные флуктуации локальных полей во фракталах. Эксперименты²³¹ выполняли с частицами серебра размером 10 нм, объединенными во фрактальные агрегаты с $d_f = 1.78$. Агрегаты возбуждались под действием лазерного излучения с длинами волн 488 и 514.5 нм. Установлено, что область локализации полей имеет размер от 60 до 140 нм, что хорошо согласуется с данными расчетов.

Выше рассмотрены далеко не все нелинейные оптические свойства фрактальных агрегатов. В работе²³⁶ сообщено об экспериментальном обнаружении нелинейной гиротропии фрактальных кластеров серебра, обусловленной нелокальностью взаимодействия, и ее усилении при агрегации наночастиц серебра в коллоидном растворе. С помощью специального приема авторы выделили вклад в гиротропию от локального и нелокального эффектов. Измерения показали, что при объединении частиц во фрактальные агрегаты с $d_f = 1.7$ вклад от нелинейной гиротропии существенно возрастает (на ~ 2 порядка).

Локализация динамических возбуждений на неупорядоченных структурах, в частности на фракталах, является универсальным свойством и играет важную роль во многих физических процессах.^{237–241} Помимо локализации дипольных возбуждений, генерированных под действием света, фрактальная структура способствует и «захвату» электромагнитного излучения (света).²¹⁷ Механизм «захвата» света аналогичен рассмотренному выше механизму локализации электромагнитного поля. Несколько иной механизм захвата света фрактальным агрегатом описан в работе²⁴². Этот механизм «работает» в случае достаточно больших агрегатов и связан с предсказанной²⁴³ сильной локализацией света в плотноупакованных гранулированных средах, обусловленной движением фотонов по петлевым траекториям. Для реализации данного механизма локализации света необходимо, чтобы агрегат состоял из слабо поглощающих частиц, длина волны фотона была сопоставима с размером агрегата, а положение частиц в кластере должно быть сильно скоррелировано. В этом случае при достаточно низких значениях фрактальной размерности агрегатов (в работе²⁴² получено критическое значение d_f , равное 2) рассмотренный механизм захвата также приводит к сильной концентрации электромагнитных полей во фрактальных агрегатах. Этим, по мнению автора статьи²⁴², можно объяснить высокую химическую активность наночастиц во фрактальных агрегатах.

Фрактальной структурой агрегатов обусловлено и усиление резонансного рэлеевского рассеяния электромагнитного излучения. Численные и аналитические расчеты рэлеевского рассеяния на фрактальных агрегатах выполнены в работе²¹⁵. Коэффициент усиления рэлеевского рассеяния

$$F_R = \frac{\sigma_s}{N\sigma_{s1}}$$

(σ_s — сечение рассеяния на фрактальном агрегате, состоящем из N частиц, σ_{s1} — сечение рассеяния на одной частице) зависит от фрактальной размерности и размеров агрегатов.

Для малых агрегатов

$$F_R \propto \frac{N}{a_p^3 \delta_r} (a_p^3 \Delta)^{d_o+1}. \quad (49)$$

Для больших агрегатов
при $d_f < 2$

$$F_R \propto \frac{(a_p/\lambda)^{-d_f}}{a_p^3 \delta_r} (a_p^3 \Delta)^{d_o+1},$$

при $d_f = 2$

$$F_R \propto \frac{(a_p/\lambda)^{-2}}{a_p^3 \delta_r} \ln[(ka_p)^2 N] (a_p^3 \Delta)^{d_o+1},$$

при $d_f > 2$

$$F_R \propto \frac{(a_p/\lambda)^{-2}}{a_p^3 \delta_r} N^{1-2/d_f} (a_p^3 \Delta)^{d_o+1}, \quad (50)$$

В заключение напомним, что фрактальной структурой обладают и агрегаты проводящих частиц в композиционных материалах вблизи порога перколяции. Поэтому в перколяционных системах также наблюдают флуктуации электромагнитного поля, и они проявляют нелинейные оптические свойства.²²³ Во многом природа флуктуаций магнитного поля и нелинейных оптических свойств перколяционных систем и фрактальных агрегатов сходна. По этой причине мы не будем рассматривать перколяционные системы.[‡]

V. Капиллярные явления в фрактальных системах

1. Смачивание фрактальных поверхностей

Краевой угол на подложке с фрактальной структурой существенно отличается от краевого угла на гладкой подложке. Теоретически величина краевого угла на фрактальной поверхности определена в работе²⁴⁵. Была рассмотрена ситуация, когда размер капли превышал масштабы, на которых выполнялись закономерности, отвечающие фрактальной структуре. Эта ситуация типична для макроскопических систем. Полученные выражения для величины краевого угла на фрактальной поверхности подтверждены экспериментально.^{246–249} Мы приведем выражение для краевого угла, отвечающее более общей ситуации,²⁵⁰ когда размер капли сопоставим с масштабом, на котором подложка проявляет фрактальные свойства. В этом случае краевой угол зависит от эффективного радиуса капли R_d и определяется соотношением[§]

$$\cos \theta_f = \cos \theta_0 \left\{ \left[\frac{1 - (\gamma_{02}/\gamma_{01})(d_2/d_1)^{2-d_f}}{1 - (\gamma_{02}/\gamma_{01})} \right] \left(\frac{d_1}{R_d} \right)^{2-d_f} \right\}, \quad (51)$$

где d_1 — размер молекул жидкости; d_2 — размер молекул газа (или эквивалентной ему фазы); $\cos \theta_0 = (\gamma_{02} - \gamma_{01})/\gamma_{12}$, θ_0 — краевой угол на гладкой поверхности; γ_{01} , γ_{02} , γ_{12} — межфазные энергии для поверхностей раздела жидкость/твердое тело, газ/твердое тело и жидкость/газ соответственно. Если размер капли превышает верхний масштаб, на котором поверхность проявляет фрактальные свойства, то под R_d следует понимать этот верхний масштаб.

Из формулы (51) видно, что с увеличением размера капли косинус краевого угла увеличивается по абсолютной величине. Это означает, что с ростом размера капель они все лучше (или все хуже) смачивают поверхность. Эффект ухудшения смачивания фрактальных поверхностей был подтвержден экспериментально.^{246, 247}

Поверхности с фрактальной структурой, обладающие очень высокой способностью отталкивать воду и масло, описаны в статье²⁴⁸. Результаты большой серии экспериментов по изучению водо- и маслоотталкивающих свойств фрактальных поверхностей обсуждены в работе²⁴⁹. Чтобы поверхность анодированного алюминия с $d_f = 2.19$ стала сильно отталкивать воду и масло, ее обрабатывали перфторалкилтрихлорсиланами и перфторированными моноалкил-

[‡] Читателям, интересующимся данной проблемой, рекомендуем обстоятельный обзор²⁴⁴, в котором подробно рассмотрены эти эффекты.

[§] Для фрактальной размерности поверхностей мы будем использовать тот же символ d_f , что, на наш взгляд, не должно привести к недоразумениям.

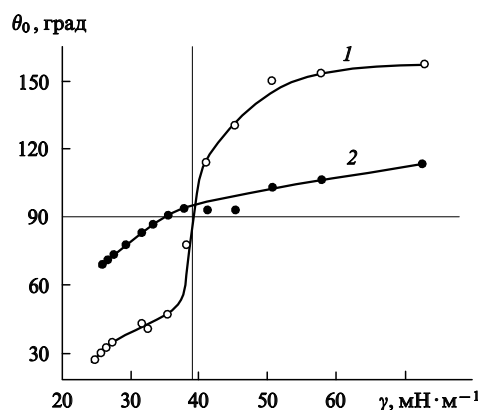


Рис. 3. Зависимости краевого угла смеси вода/этанол на обработанных различными модификаторами гладкой (1) и фрактальной (2) поверхностях анодированного алюминия от поверхностного натяжения смеси.²⁴⁹

фосфатами соответственно. Зависимости краевого угла смеси вода/этанол на гладкой и фрактальной поверхностях анодированного алюминия, обработанных различными модификаторами, представлены на рис. 3. Видно, что для гладких поверхностей имеет место плавное увеличение краевого угла с ростом поверхностного натяжения, а для фрактальных поверхностей области медленного изменения краевого угла разделены участком скачкообразного изменения. На рис. 4 представлена зависимость краевого угла на фрактальной поверхности от краевого угла на гладкой поверхности. Экспериментальные данные хорошо соответствуют расчету по уравнению

$$\cos \theta_f = \cos \theta_0 \left(\frac{d_l}{R_d} \right)^{2-d_f}, \quad (52)$$

которое представляет частный случай соотношения (51).

Фрактальная природа подложки сказывается не только на величине краевого угла. При рассмотрении капиллярных явлений на фрактальных поверхностях необходимо пересмотреть ряд установленных ранее соотношений. Так, отмечено,²⁵⁰ что в случае поверхностей с фрактальной структурой может заметно измениться кинетика гетерогенной

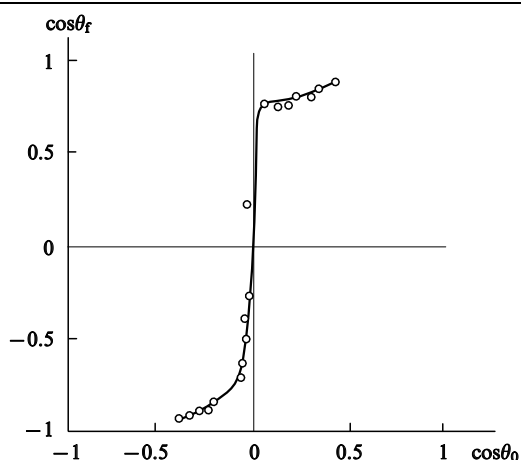


Рис. 4. Корреляционная зависимость краевого угла на фрактальной поверхности от краевого угла на гладкой поверхности для смеси вода/этанол.²⁴⁹

нуклеации. Для них открывается помимо классического химического еще один механизм проявления эффекта Ребиндера, предсказанный в работах^{251, 252}. Этот механизм может реализоваться при смачивании поверхности металла эвтектической смесью металлов или другим жидким металлом. По мнению авторов работ^{251, 252}, из-за сильной шероховатости межфазной поверхности и ее фрактальной структуры возможна локализация электромагнитного излучения в зоне контакта двух металлов или металла и эвтектической смеси. Локализованное электромагнитное поле при этом служит источником энергии, затрачиваемой на разрушение поверхности твердых тел.

Исследование смачивания фрактальных поверхностей имеет прямое отношение к проблеме определения характеристик пористых тел. Разработаны два подхода к этой проблеме. Один основан на капиллярной конденсации на фрактальных поверхностях (смачивание пористого тела жидкостью), а другой — на методе ртутной порометрии (вдавливание несмачивающей жидкости в пористое тело).

Сначала рассмотрим задачу о вдавливании несмачивающей жидкости в пористое тело, поскольку она более проста.[¶] При вдавливании ртути в несмачиваемое пористое тело первыми заполняются поры, радиус кривизны которых r_h удовлетворяет неравенству

$$r_h \geq \frac{2\gamma_h |\cos \theta_0|}{p}, \quad (53)$$

где p — давление ртути, γ_h — ее поверхностное натяжение, θ_0 — краевой угол на гладкой поверхности. Физический смысл неравенства довольно прост: чтобы пора была заполнена ртутью, внешнее давление должно превысить капиллярное давление. В качестве масштаба при измерении площади фрактальной поверхности здесь выступает радиус кривизны, определяемый равенством в соотношении (53). Площадь поверхности раздела ртуть/пористое тело Σ определяют по работе W_h , совершаемой при вдавливании ртути, которая целиком идет на увеличение межфазной поверхности,

$$W_h = -\Sigma \gamma_h \cos \theta_0 = - \int_0^V p dV, \quad (54)$$

где V — объем ртути, вдавненной в пористое тело.

Фрактальную размерность поверхности пористого тела определяют, используя экспериментальные данные, по уравнению

$$d_f = 2 - \frac{d \ln \Sigma(r_h)}{d \ln r_h}. \quad (55)$$

Такой подход к определению фрактальной размерности пористых тел предложен в работе²⁵⁵. Несколько иной вариант определения фрактальной размерности модельного пористого тела был развит ранее,²⁵⁶ однако он носит частный характер. Отмечено,²⁵⁷ что соотношение (55) должно быть уточнено, поскольку не вся поверхность ртути находится в непосредственном контакте с твердой фазой. Более точные соотношения позволили согласовать данные по фрактальным размерностям пористых тел, полученные с помощью ртутной порометрии и адсорбционным методом.

Следует отметить, что такое уточнение не всегда является необходимым. Потребность в нем скорее всего обусловлена нечетко выраженной фрактальной структурой исследуемых пористых тел. Следует просто специальным образом (см.²⁵⁸)

[¶] Мы не будем анализировать детали ртутной порометрии, которые достаточно подробно описаны, например, в работах^{253, 254}.

выбирать участки на зависимости $\Sigma(p)$, которые относятся именно к фрактальной структуре. При аккуратном выборе таких участков с использованием ртутной порометрии можно получить²⁵⁸ значения фрактальных размерностей для различных объектов (сажи, аэрогелей), совпадающие со значениями, найденными методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и адсорбции.

Метод, основанный на капиллярной конденсации и являющийся разновидностью адсорбционного метода, также был предложен в работе²⁵⁵. В соответствии с этим методом предполагается, что адсорбционная (достаточно толстая) пленка полностью покрывает поверхность пористого тела. Площадь межфазной поверхности пленка/пар определяется давлением пара: радиус кривизны мениска, служащий размером «зонда», задается соотношением

$$r_1 = \frac{2\gamma_1 V_m}{kT \ln(p_s/p_v)}, \quad (56)$$

где γ_1 — поверхностное натяжение жидкости, V_m — молекулярный объем, p_s — давление насыщенного пара, p_v — текущее давление пара. Выражение для площади поверхности раздела жидкость/пар Σ_1 как функции давления, найденное через работу образования межфазной поверхности, имеет вид

$$\Sigma_1 = \frac{RT}{\gamma_1} \int_r^{\Gamma_{\max}} \ln\left(\frac{p_s}{p}\right) d\Gamma, \quad (57)$$

где Γ — адсорбция (в молях), $\Gamma_{\max}$ — ее максимальное значение. Фрактальную размерность определяют затем по уравнению (55), в котором вместо r фигурирует радиус r_1 .

В работах^{259,260} рассмотрена модификация метода капиллярной конденсации. Однако предложенную модификацию нельзя считать строго обоснованной.

2. Перестройка агрегатов

В эволюции фрактальных агрегатов капиллярные явления играют важную роль. Можно выделить капиллярные явления двух типов. К первому типу относится конденсация жидкости на аэрозольных фрактальных агрегатах. Капиллярные силы, действующие на поверхности раздела жидкость/пар, при низкой прочности фрактальных агрегатов могут изменить их структуру. Капиллярные явления второго типа обуславливают эволюцию агрегатов за счет «спекания» частиц.

В серии экспериментов было отмечено изменение структуры агрегатов,^{261,262} помещенных в атмосферу с циклически изменяющейся влажностью. Первые эксперименты носили качественный характер. Подробные исследования были выполнены авторами статьи²⁶³, которые варьировали состав аэрозольных частиц сажи, меняли длительность циклов насыщения атмосферы парами воды и измеряли фрактальную размерность агрегатов в разные моменты времени. На основании проведенных экспериментов было сделано заключение об основной роли капиллярных сил в процессе эволюции агрегатов и установлена прямая пропорциональная зависимость между фрактальными размерностями, которые агрегаты имели до и после насыщения атмосферы парами воды. Было показано, что коэффициент пропорциональности в значительной мере определяется степенью гигроскопичности частиц. В работе²⁶⁴ предложен механизм изменения структуры агрегатов, а также обсуждены закономерности его проявления применительно к агрегатам частиц сажи в парах воды и бензола. Для изменения гидрофобности агрегаты обрабатывали в парах полиэтиленгликоля. Степень гидро-

фобности частиц контролировали по изотермам адсорбции паров воды. Экспериментально установлено, что изменение структуры агрегатов сильно зависит от размера формирующихся на них капель. Если размер капель был достаточно велик, происходило уплотнение всего агрегата и он превращался в плотную глобулу. При малых размерах капель уплотнялась только малая (преимущественно центральная) часть агрегата. В этой же работе была предложена простая модель, качественно воспроизводящая эти экспериментальные зависимости.

Как отмечено выше, капиллярные силы изменяют структуру агрегатов и в отсутствие конденсирующихся веществ. Авторы исследований^{265,266} наблюдали уплотнение агрегатов сажи при кратковременном нагревании до 300°C. Обнаружено²⁶⁷ уплотнение агрегатов кремнезема при длительном хранении, однако механизм такого уплотнения не выяснен (формально предполагали оствальдовское созревание, а также спекание частиц). Изменение фрактальной размерности частиц сажи при нагреве установлено и в работе²⁶⁸. Детально влияние нагрева на фрактальные характеристики частиц рассмотрено в статье²⁶⁹. Эксперименты были проведены с частицами серебра. Агрегаты частиц в потоке инертного газа прогревали в течение различного времени при температурах от 25 до 520°C. Установлена хорошая корреляция между временем прогрева, температурой и фрактальной размерностью агрегатов (рис. 5). На основании полученных результатов сделано заключение о возможности целенаправленного изменения фрактальной размерности агрегатов частиц серебра путем варьирования температуры и времени обработки. Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами численного моделирования методом Монте-Карло процесса спекания фрактальных агрегатов.²⁷⁰

Следует отметить, что спекание фрактальных агрегатов не всегда сопровождается увеличением их фрактальной размерности. Так, в работе²⁷¹ показано, что если фрактальный агрегат достаточно большой, то спекание приводит лишь к изменению масштабов, на которых проявляется фрактальная структура, сама же фрактальная размерность агрегатов при этом практически не меняется. Эксперименты с аэрогелями кремнезема²⁷² подтвердили эти теоретические результаты. Более детальные модели спекания аэрогелей,

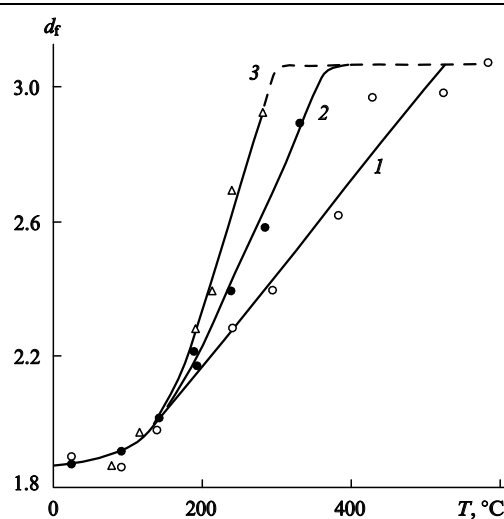


Рис. 5. Зависимость фрактальной размерности агрегатов частиц серебра от температуры их прогрева.²⁶⁹ Время прогрева, с: 1 — 1.6, 2 — 3.2, 3 — 4.8.

которые предсказывали неизменность фрактальной размерности, предложены в работах^{273–275}. Проведено²⁷⁶ подробное исследование закономерностей изменения d_f спекающихся агрегатов. В численных экспериментах прослежена связь между размером агрегата и эволюцией его фрактальной размерности: при малых размерах спекание обязательно сопровождается увеличением фрактальной размерности; с увеличением размера изменения фрактальной размерности становятся все менее заметными, хотя морфология агрегатов существенно трансформируется.

Авторами статьи²⁷⁷ проведен термодинамический анализ процесса спекания фрактальных агрегатов. Найдены условия, при которых начинается уплотнение структуры агрегатов, показана возможность их распада на фрагменты. Расчетные температурные зависимости фрактальной размерности агрегатов золота совпали с найденными экспериментально.

При численном моделировании спекания двумерных фрактальных агрегатов за счет диффузии частиц по периметру²⁷⁸ авторы формировали агрегаты предложенным ими ранее²⁷⁹ методом, позволяющим получать структуры с заданной фрактальной размерностью. Был реализован режим, при котором фрактальный агрегат мог распадаться на отдельные фрагменты. Показано, что число фрагментов, на которые распадался агрегат, пропорционально его начальной площади. Коэффициент пропорциональности сложным образом зависел от фрактальной размерности агрегата (установлено только, что с ростом d_f он убывал).

VI. Фрактальные поверхности

Поверхностью с фрактальными свойствами обладают многие материалы — от классических адсорбентов до частиц руды.²⁸⁰ Мы рассмотрим фрактальные поверхности, выделив в особый раздел поверхности аэрогелей, поскольку для них характерны определенные структурные особенности по сравнению с поверхностями других пористых тел.

Фрактальную размерность поверхности определяют разными методами: путем измерения площади поверхности с помощью молекул разного размера, по микроскопическим снимкам сечений пористых тел, по зависимости площади поверхности пористых частиц от их размера, по оценке времени передачи энергии возбуждений от молекул-доноров к адсорбированным молекулам-акцепторам, с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и адсорбционных измерений, по гидродинамической проницаемости пористых тел, с помощью измерения скоростей химических реакций на поверхности, по кинетике адсорбции и т.д.^{281–283} Значительная часть перечисленных методов опирается на описание кинетики процессов, протекающих на фрактальных поверхностях, рассмотрение которых требует введения ряда новых понятий и размерностей. Поэтому мы ограничимся анализом классических подходов к определению фрактальной размерности поверхности и укажем несколько новых методов. Исследований, посвященных разработке различных моделей пористых тел, не так уж много (см., например,^{284, 285}), и они во многом воспроизводят модели, использованные при формировании фрактальных агрегатов.

Существуют различные определения фрактальной размерности пористых тел, на которых мы останавливаться не будем. Отметим лишь, что ИЮПАК рекомендует²⁸⁶ фрактальную размерность пористых сред определять по распределению пор по размерам

$$\frac{dV_p}{dr_p} \propto r_p^{2-d_f}, \quad (58)$$

где V_p и r_p — объем и размер пор соответственно.

1. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

Методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов уже давно используют для определения структуры пористых тел. С их помощью удастся охватить диапазон размеров от атомарных до наблюдаемых методами обычной оптической микроскопии. В этот диапазон попадают практически все известные пористые среды, что предопределило широкое использование данных методов. Зависимость интенсивности $I(q)$ рассеяния излучения от угла (вектора) рассеяния q определяется структурой пористого тела.

Рассеяние рентгеновского излучения происходит на электронах, а нейтронов — на ядрах атомов. Рассеяние на ядрах определяется их изотопным составом. Известно, что используя различные комбинации изотопов, можно усилить или замаскировать некоторые свойства, присущие структуре пористого тела. Принципиальных различий результатов, полученных методами рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, не установлено.

Поскольку атомная структура при малоугловом рассеянии не проявляется, для анализа кривых рассеяния обычно используют двухфазную модель пористой среды. Принимается, что пористая среда состоит из двух фаз постоянной плотности, одна из которых — твердое тело, а другая — пустота. Интенсивность рассеяния на фрактальной поверхности определяется равенством²⁸⁷

$$I(q) = \pi c (\Delta\rho)^2 I_e \Gamma(5 - d_f) \sin \left[\frac{\pi(d_f - 1)}{2} \right]^{-(6-d_f)}, \quad (59)$$

где c — постоянная, не зависящая от угла рассеяния, $\Delta\rho$ — разность между электронными плотностями или плотностями длин рассеяния нейтронов в двух фазах, I_e — интенсивность рассеяния на одном электроны или на одном рассеивающем центре, $\Gamma(x)$ — гамма-функция.

Фрактальную размерность при малых значениях q определяют по углу наклона зависимости логарифма интенсивности рассеяния от логарифма угла рассеяния.

При $d_f = 2$ формула (59) переходит в хорошо известный закон Порода для рассеяния рентгеновского излучения на гладких поверхностях,^{288, 289} согласно которому

$$I(q) \propto q^{-4}. \quad (60)$$

Авторы статьи²⁹⁰ обобщили эту зависимость на случай длин волн излучения, сопоставимых с радиусом кривизны гладких поверхностей. Они получили соответствующие поправки к закону Порода. Поправки, связанные с кривизной поверхности, были также найдены в работе²⁹¹, в которой приведена следующая зависимость для интенсивности рассеяния

$$I(q) \propto q^{d_f-6} + q^{d_f-8} \frac{(6-d_f)(5-d_f)}{12} \times \left[\frac{1}{R_1 R_2} + \frac{3}{8} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)^2 \right], \quad (61)$$

где R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны, усредненные по внутренней (фрактальной) поверхности. Проверка этой зависимости при определении фрактальной размерности типичных адсорбентов подтвердила необходимость учета поправок на кривизну поверхности пористых тел.

2. Адсорбционный метод

Фрактальная размерность поверхности на масштабах до 1 нм может быть определена путем измерения значений емкостей монослоев для молекул, имеющих разный размер

δ , и их сопоставления с зависимостью площади поверхности от δ

$$\Sigma(\delta) \propto \left(\frac{1}{\delta}\right)^{d_f-2}. \quad (62)$$

Способ нахождения фрактальной размерности, основанный на определении площади поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием молекул разного размера, довольно часто встречает возражения.²⁹² Это связано с тем, что «посадочная площадка» молекул на поверхностях не всегда точно известна. В результате разные авторы для одних и тех же материалов приводят противоречивые данные по фрактальной размерности, причем иногда получают значения d_f , превышающие предельное, равное 3. Следует отметить, что для полной характеристики фрактальной структуры поверхности адсорбентов со сложным строением порового пространства одного значения фрактальной размерности может оказаться недостаточно, поэтому приходится вводить распределение фрактальных размерностей для данного пористого тела.²⁹³ Распределение фрактальных размерностей можно трактовать как определенную характеристику неоднородности пористого тела. Введение распределения фрактальных размерностей соответствует так называемому мультифрактальному подходу (см. раздел IV в работе¹).

На масштабах от 1 до 100 нм фрактальную размерность определяют по данным полимолекулярной адсорбции, используя два подхода. В основе первого подхода лежит зависимость, установленная в работе²⁹⁴: с увеличением толщины адсорбционного слоя число молекул, необходимых для покрытия его свободной поверхности, уменьшается. Применительно к адсорбции на фрактальных поверхностях используют модификацию уравнения Френкеля–Хэлси–Хилла

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{A_F}{kT\Gamma^n}, \quad (63)$$

где p — давление адсорбирующегося газа, p_0 — давление насыщения, A_F — параметр, определяющий молекулярное взаимодействие адсорбат–адсорбент, Γ — число адсорбированных молей газа. Если не принимать в расчет эффекты, связанные с поверхностным натяжением, то

$$n = \frac{3}{3 - d_f}.$$

Если вклад от поверхностного натяжения становится доминирующим,^{295, 296} то

$$n = \frac{1}{3 - d_f}.$$

Приведенные выше соотношения относятся к самоподобным поверхностям. При рассмотрении самоаффинных поверхностей важную роль играет показатель шероховатости (α), определяющий связь «ширины» поверхности w и латерального размера участка L

$$w \propto L^\alpha.$$

При слабом влиянии поверхностного натяжения $n = 3$; при доминирующем вкладе поверхностного натяжения $n = 2/\alpha - 1$ ($\alpha > 0.5$) и $n = 3$ ($\alpha < 0.5$) (см.²⁹⁷).

Уравнение Френкеля–Хэлси–Хилла использовали разные авторы для оценки фрактальной размерности различных пористых тел.^{298–300} В последнее время для определения фрактальной размерности поверхности адсорбентов стали привлекать обобщенное на случай фрактальных поверхностей уравнение Дубинина–Астахова.^{301–303} С этой же

целью также достаточно широко используют упомянутый выше метод Неймарка.^{304–306}

Сопоставление фрактальных размерностей, найденных указанными выше методами, было проведено в работе³⁰⁷ в рамках модельных расчетов. Основной упор был сделан на учет влияния конечности диапазона размеров, в котором поверхность проявляет фрактальные свойства. Результаты расчетов показали, что если этот диапазон охватывает два порядка величины, то фрактальные размерности, определенные разными методами, совпадают. Если же диапазон не превышает одного порядка величины, то фрактальные размерности, найденные разными методами, могут различаться более чем на 10%. Этот вывод был подтвержден при определении фрактальных размерностей аэрогелей оксида титана,³⁰⁸ полученных в разных режимах. Показано, что методы монослойной и полимолекулярной адсорбции дают согласованные значения фрактальной размерности, хотя разность фрактальных размерностей для них может составлять ≈ 0.1 . К аналогичному выводу пришли авторы статьи³⁰⁹, использовавшие для сопоставления разных методов частицы кремнезема, полученные гидролизом тетраэтоксисилана в микроэмульсиях. Были найдены одинаковые значения фрактальной размерности даже при использовании разных подходов,^{255, 260} хотя проведенные ранее исследования иногда выявляли различия результатов, полученных этими методами.

Еще один метод определения фрактальной размерности пористых тел по данным об адсорбции развит в работах^{310–312}. В соответствии с этим методом строят так называемую комбинированную изотерму адсорбции. Ее построение базируется на предположении, что адсорбция в порах каждого размера протекает независимо. Для пор определенного размера изотерму адсорбции определяют методом функционала плотности.³¹¹ При этих допущениях и при принятии фрактальной структуры поверхности можно построить комбинированную изотерму, вид которой будет определяться величиной фрактальной размерности поверхности. При сопоставлении экспериментальной и модельной изотерм можно найти фрактальную размерность пористого тела. Авторами работы³¹² с использованием комбинированной изотермы адсорбции определены фрактальные размерности ряда объектов, которые были сопоставлены с фрактальными размерностями, полученными по уравнениям Френкеля–Хэлси–Хилла и Неймарка. Показано, что зависимость между фрактальными размерностями, определенными разными методами, линейная, однако угол ее наклона не постоянен (он определяется диапазоном размеров пор, в котором поверхность проявляет фрактальные свойства).

Для разных адсорбентов разные методы зачастую дают заметно различающиеся результаты еще и потому, что, как уже отмечалось, пористые тела характеризуются не одним значением фрактальной размерности, а их распределением. Распределение фрактальных размерностей может быть достаточно широким и обычно перекрывает величины, определяемые в отдельных экспериментах.³⁰³

Отметим два важных обстоятельства. Нижний по размерам предел области, в котором поверхность проявляет фрактальные свойства, может быть установлен³⁰⁴ при сопоставлении изотермы адсорбции на данном образце со стандартной изотермой адсорбции на гладкой поверхности. (Если говорить точнее, в работе³⁰⁴ был указан верхний предел размеров, начиная с которого следует ожидать проявления фрактальных свойств поверхности.) Вместе с тем отмечено, что предложенный метод не позволяет однозначно установить является ли поверхность фрактальной или нет, для этого необходимы дополнительные исследования.

От фрактальной структуры поверхности зависит вид изотерм адсорбции. Это связано с тем, что фрактальная

природа подложки влияет на свойства адсорбционного слоя.^{313, 314} В частности, показано,³¹⁵ что изотерма адсорбции Темкина может быть получена и в отсутствие взаимодействия между адсорбированными молекулами при учете фрактальной природы поверхности адсорбента. Авторы высказали предположение, что широкое применение изотермы Темкина связано с распространенностью адсорбентов с фрактальной поверхностью.

3. Профили поверхности

Метод адсорбции обычно используют для закрытых фрактальных поверхностей. В случае открытых поверхностей можно определить фрактальную размерность путем измерения профиля поверхности. Если поверхность является изотропной, то для нахождения фрактальной размерности достаточно определить профиль по одному сечению поверхности. В случае анизотропных поверхностей одного сечения оказывается недостаточно. Существуют несколько способов обработки профиля поверхности: можно находить корреляционную функцию высот профиля h_f , используя соотношение

$$R_s(y) = \langle h_f(x)h_f(x+y) \rangle, \quad (64)$$

или определять структурную функцию

$$S_s(y) = \langle [h_f(x) - h_f(x+y)]^2 \rangle, \quad (65)$$

где $x, x+y$ — координаты в плоскости.

В случае фрактальных поверхностей зависимость и корреляционной функции высот, и структурной функции от y степенная

$$S_s(y) \propto R_s(y) \propto y^{6-2d_f}.$$

Детальный анализ возможностей определения размерностей открытых фрактальных поверхностей по данным метода сканирующей зондовой микроскопии, а также по измерению профилей поверхности проведен в работе³¹⁶. Было отмечено, что по виду корреляционной или структурной функции можно определить не только фрактальную размерность, но и в случае самоаффинных поверхностей выявить характерный размер, начиная с которого поверхность перестает быть фракталом.

Выход на более крупные масштабы, на которых поверхность уже не является фрактальной, не означает³¹⁷ постоянства площади поверхности, измеряемой зондами разного размера. Измеряемая площадь и на больших масштабах зависит от размера зонда, так как вследствие флуктуаций положения поверхности, она, естественно, становится шероховатой. В этом случае измеряемая площадь поверхности убывает с ростом размера зонда по степенному закону,³¹⁷ причем показатель степени зависит от фрактальной размерности, однако существенно более сложным образом, чем предсказывает формула (62).

Особенности поведения структурной и корреляционной функций и проблемы, возникающие при определении фрактальной размерности анизотропных поверхностей, подробно обсуждены в работах^{318, 319}. В частности, отмечено, что фрактальная размерность модельных поверхностей может зависеть от типа функции (S_s или R_s), используемой для ее нахождения. Фрактальная размерность может зависеть и от других физико-химических параметров твердых тел.³²⁰

4. Другие методы

Для определения фрактальной размерности металлических поверхностей предложен³²¹ оригинальный метод, основанный на изучении рассеяния поверхностных плазмонных поля-

ритонов на шероховатостях поверхности. В случае сильно развитой фрактальной поверхности может наблюдаться локализация поверхностных плазмонных поляритонов. Разработанная схема расчета фрактальной размерности по закономерностям рассеяния поверхностных плазмонных поляритонов апробирована на пленках, полученных методом испарения – конденсации в различных режимах, обеспечивающих получение гладких и шероховатых пленок. Измеренные значения фрактальной размерности хорошо согласуются с найденными по профилю поверхности пленок.

Для определения фрактальных размерностей поверхностей проводящих твердых тел можно использовать методы электрохимии. Сопоставление фрактальных размерностей, найденных методом атомно-силовой микроскопии и по циклическим вольтамперограммам, показало³²² их близость.

Для полупроводниковых пленок был предложен³²³ метод, основанный на измерении фототока с их поверхности. Предполагалось, что фототок (I_f) пропорционален поглощаемой энергии и, соответственно, поверхности образца. В этом случае

$$I_f \sim L^{d_f}, \quad (66)$$

где L — линейный размер образца.

В подтвердивших эту зависимость экспериментах,³²³ проведенных с пленками различных линейных размеров, получены значения фрактальной размерности, совпавшие со значениями, найденными для этих пленок методом атомно-силовой микроскопии.

Еще один метод определения фрактальной размерности открытых поверхностей рассмотрен в статье³²⁴, посвященной исследованию закономерностей рассеяния атомов гелия на субмонослоях серебра различной структуры на поверхности платины (111). Расчеты показали, что интенсивность рассеяния как функция разности тангенциальных к поверхности компонент волновых векторов падающего и рассеянного пучков атомов (Δk) изменяется по закону

$$I_a(\Delta k) \sim (\Delta k)^{d_f-4}. \quad (67)$$

Эта закономерность подтверждена экспериментально. Предложенный метод имеет хорошие перспективы, поскольку экспериментальные подходы к изучению рассеяния атомов и молекул на твердых поверхностях разработаны достаточно хорошо.

VII. Аэрогели

Аэрогели используют как теплоизоляторы, носители катализаторов,³²⁵ резервуары для горючих жидкостей и элементы акустических и оптических устройств,³²⁶ в черенковских счетчиках³²⁷ и солнечных батареях,³²⁸ для выращивания фотолюминесцирующих кристаллов кремния³²⁹ (при этом они сами могут проявлять фотолюминесцентные свойства³³⁰). Аэрогели — высокопористые материалы, главными особенностями которых является низкая плотность и малый размер пор. Аэрогели получают сушкой в закритических условиях гидрогелей, полученных в золь – гель-процессе. Для наиболее распространенных аэрогелей кремнезема такой процесс представляет собой гидролиз тетраэтоксисилана или тетраметоксисилана в водно-спиртовых растворах. Для получения аэрогелей других оксидов металлов используют соответствующие алкоксиды.³²⁶

Золь – гель-процесс основан на гидролизе прекурсоров и поликонденсации его продуктов. Частицы, образующиеся при поликонденсации (золь), объединяются в агрегаты, которые затем формируют непрерывную сетку (гель). После формирования геля его сушат. В зависимости от режима сушки могут быть получены стекло, керамика или аэрогель.

При этом плотность аэрогелей можно изменять в пределах двух порядков величины: от нескольких сотых долей до $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

При исследовании аэрогелей сталкиваются с определенными трудностями,³³¹ обусловленными тем обстоятельством, что при использовании традиционных методов типа ртутной порометрии, термопорометрии и адсорбции в структуру аэрогелей зачастую вносятся сильные возмущения. Поэтому для исследования аэрогелей часто применяют бесконтактные методы: малоугловое рассеяние нейтронов, света и рентгеновских лучей, а также оптические, акустические и термомеханические методы.

С помощью методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей^{332, 333} и нейтронов^{334, 335} достаточно давно установлено, что аэрогели на масштабах от нескольких ангстрем до $1000 \text{ \AA}$ обладают фрактальной структурой, а их массовая фрактальная размерность лежит в диапазоне от 2.1 до 2.4. Фрактальной является и поверхность пор аэрогелей, причем d_f может достигать практически предельного значения ≈ 3 .

Максимальный масштаб, на котором проявляются фрактальные свойства аэрогелей ξ , обычно называют корреляционной длиной (по аналогии с корреляционной длиной в теории перколяции). Размер фрактальных областей, как правило, составляет от нескольких десятков до сотни нанометров. Плотность аэрогелей совпадает с плотностью формирующих их фрактальных кластеров и определяется корреляционной длиной

$$\rho(\xi) = \rho_0 \left(\frac{\xi}{a} \right)^{d_f-3}, \quad (68)$$

где ρ_0 — плотность вещества первичных частиц радиусом a . Зависимость распределения пор аэрогелей по размерам также степенная.³³⁶

Рассмотрим результаты нескольких последних исследований структуры аэрогелей. Авторы работы³³⁷ изучали структуру трех аэрогелей, полученных гидролизом тетраэтоксисилана (ТЕЭС), триэтоксисилана (ТЭС) и триметоксисилана (ТМС), методом малоуглового рассеяния нейтронов. Анализ сформированных гелей проводили на базе трех моделей — интерференционной, фрактальной и энтропийной. Предполагалось, что в соответствии с первой моделью аэрогель состоит из однородных сфероидальных гранул, характеризующихся логарифмически нормальным распределением по размерам с заданным отношением полуосей,³³⁸ в соответствии со второй — гель образован из фрактальных фрагментов размером ξ ; в соответствии с третьей — гель сформирован из однородных частиц, распределение которых по размерам отвечало максимуму конфигурационной энтропии.³³⁹ Расшифровка спектров рассеяния показала, что ТЕЭС-аэрогели наилучшим образом описываются энтропийной, а ТЭС- и ТМС-аэрогели — фрактальной моделью, причем для ТЭС-аэрогелей оптимальным является вариант с фрактальной структурной организацией первичных частиц, а для ТМС-аэрогелей — с фрактальной поверхностью порового пространства.

Структура аэрогелей может быть модифицирована разными способами. Наиболее эффективным является введение в дисперсионную среду аэросила. При этом можно получить как аэрогели, не обладающие фрактальной структурой,³⁴⁰ так и аэрогели с бинарной фрактальной структурой.³⁴¹ При получении аэрогелей из растворов силиката натрия формирующаяся структура существенно зависит³⁴² от pH среды, что можно объяснить изменением заряда первичных частиц, от которого зависят скорость коагуляции и фрактальная размерность агрегатов. Несколько неожиданным оказалось влияние добавок перекиси водорода на структуру аэрогелей, полученных гидролизом метилсиликата:³⁴³ при введении

перекиси в некоторые системы фрактальная размерность не изменялась, а в некоторых даже увеличивалась с уменьшением их плотности.

Большой практический интерес представляют механические свойства аэрогелей, поэтому им уделяют особое внимание. Степенная зависимость модуля упругости Юнга E аэрогелей от их плотности ρ (ρ_0 — плотность материала, образующего каркас аэрогеля)

$$E = E_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^m \quad (69)$$

подтверждена в многочисленных исследованиях. Показатель степени m не является универсальным, даже для гелей на основе кремнезема он изменяется в интервале от 2.5 до 3.8 в зависимости от веществ, используемых при получении аэрогелей, режимов сушки и термической обработки аэрогелей. Очевидно, этот показатель связан с фрактальной размерностью аэрогеля, однако строго такая связь пока не установлена. В работе³⁴⁴ предложен один из возможных вариантов

$$m = \frac{5 - d_f}{3 - d_f}. \quad (70)$$

При описании механических свойств аэрогелей часто используют объемный модуль упругости K_b , связывающий изменение давления Δp на образец с относительным изменением его объема

$$\Delta p = -K_b \left(\frac{\Delta V}{V} \right). \quad (71)$$

Модули E и K_b связаны соотношением

$$K_b = \frac{E}{3(1 - 2\nu)},$$

где ν — коэффициент Пуассона.

Для K_b также получена степенная зависимость от плотности

$$K_b = \rho^{k_b}, \quad (72)$$

где показатель k_b для аэрогеля кремнезема изменяется от 3.08 до 3.38 (среднее значение ≈ 3.2 и 3.6 в областях пластической и упругой деформаций соответственно).³⁴⁵ Анализ большого массива экспериментальных данных по измерению упругих модулей аэрогелей показал,³⁴⁶ что параметр k_b однозначно связан с распределением пор по размерам, причем при выполнении соотношения (72) распределение пор по размерам является иерархическим в широком диапазоне размеров.

Удельная теплоемкость аэрогелей при температурах ниже 1 К следует закономерности

$$C_p \sim T^{\alpha_c},$$

где показатель $\alpha_c \approx 1.4$ практически не зависит от плотности ультралегких аэрогелей ($\rho < 0.4$).³⁴⁷ Теплопроводность аэрогелей постоянна при низких температурах, а при более высоких увеличивается как T^{α_t} с $\alpha_t \approx 1.2$. Теплоемкость аэрогелей при низких температурах определяется плотностью состояний акустических колебаний. Методом бриллюэновского рассеяния установлено, что частотная зависимость $N_v(\omega)$ плотности состояний для акустических колебаний на длинах волн, соразмерных с областями фрактальной структуры аэрогелей, отклоняется от отвечающей фононному спектру: она остается степенной, но с иным показателем ($d_f - 1$ вместо $d - 1$)

$$N_v(\omega) \sim \omega^{d_f-1}.$$

Новый показатель степени носит название фрактонной или спектральной размерности. Для аэрогелей кремнезема

$d_{fr} \approx 1.3$. Фрактонная размерность характеризует особенности колебаний фрагментов аэрогеля, имеющих фрактальную структуру. Особенности колебательных спектров фрактальных структур достаточно подробно проанализированы в обзоре¹⁸⁹, применительно к аэрогелям — в работе³⁴⁸, поэтому на них мы останавливаться не будем. Отметим лишь, что представления о фракталах впервые были введены в работе²³⁷.

Фрактоны — собственные колебания фрактала. Если представить аэрогель как набор фрактальных кластеров, то фрактоны будут характеризовать особенности колебаний этих кластеров. Для кластеров, сформированных в численном эксперименте, строго говоря, расчет фрактонной размерности может быть проведен только численно (см., например,³⁴⁹). Результаты такого расчета демонстрируют достаточно слабую зависимость фрактонной размерности от фрактальной размерности. Вместе с тем с использованием определенных модельных представлений удалось установить и аналитическую связь между этими размерностями. Предложено³⁵⁰ простое соотношение

$$d_{fr} = \frac{d_f}{1 + b(3 - d_f)}, \quad (73)$$

в котором параметр b определяет зависимость скорости звука v_s от плотности аэрогеля

$$v_s(\rho) \propto \rho^b.$$

Соотношение (73) было приведено в работе³⁵¹ как частный случай общих соотношений, полученных для упругих и тепловых характеристик иерархических структур. Приведены также и другие соотношения

$$\begin{aligned} b &= \frac{m-1}{2}, \\ \alpha_t &= d_{fr} + \frac{1-2d_{fr}}{d_f}, \\ \alpha_c &= d_{fr}. \end{aligned} \quad (74)$$

В исследованиях аэрогелей помимо бриллюэновского рассеяния важную роль играет комбинационное рассеяние света. Показано,³⁵² что отклик комбинационного рассеяния на аэрогелях зависит от частоты электромагнитного излучения (ω) и описывается универсальным законом

$$\chi_R(\omega) \sim \omega^{-\phi}, \quad (75)$$

где показатель ϕ определяется тремя размерностями: обычной (массовой) фрактальной размерностью d_f , фрактонной размерностью d_{fr} , характеризующей плотность состояний колебаний, и размерностью d_σ , описывающей деформацию частиц фракталами. Зависимость ϕ от указанных размерностей определяется механизмом комбинационного рассеяния. Для механизма, связанного со взаимодействием стационарных и индуцированных диполей,

$$\phi_{dd} = 2 \left[\frac{d_{fr}}{d_f} (d_f - 3 - d_\sigma) \right] + 1. \quad (76)$$

Для механизма, связанного с модулированием поляризуемости колебаниями атомов,

$$\phi_p = 2 \left(1 - \frac{d_{fr} d_\sigma}{d_f} \right). \quad (77)$$

Проверка соотношений (75)–(77) для аэрогелей кремнезема различной плотности выполнена в работе³⁵³. В этих экспериментах гели подвергали термической обработке, гидростатическому нагружению и одноосному сжатию. Для всех исследованных образцов параметр ϕ не зависел от

плотности. Он не изменялся и при термической обработке аэрогелей, приводившей к их уплотнению. Однако механическое деформирование способствовало снижению ϕ , обусловленному изменением фрактонной размерности нагруженных образцов.

Работы^{354–356} посвящены исследованию изменений других механических и фрактальных характеристик аэрогелей при их уплотнении. Изменения структуры регистрировали преимущественно методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. При уплотнении аэрогелей их корреляционная длина естественно убывала, а фрактальная размерность немного увеличивалась (рис. 6). Параметры уплотненных аэрогелей и аэрогелей, имевших исходно ту же (повышенную) плотность, как правило, совпадали. В отдельных случаях было отмечено³⁵⁶ постоянство фрактальной размерности аэрогелей, подвергаемых механическому уплотнению.

Более существенно фрактальная размерность изменяется при уплотнении за счет термического спекания.^{357–359} Анализ показал,^{271, 274, 360, 361} что, несмотря на увеличение фрактальной размерности аэрогелей при спекании, информация об их исходной структуре в значительной мере сохраняется. Различие в процессах механического сжатия и спекания состоит в том, что спекание приводит к уплотнению сетки связей, а механическое сжатие — к перераспределению агрегатов в пространстве без образования новых связей. Интересно, что изменение структуры аэрогелей при сжатии или спекании неважно сказывается на их физико-химических свойствах: например, теоретически³⁶² и экспериментально³⁶³ показано, что газопроницаемость аэрогелей определяется только их плотностью, которая может изменяться в широком диапазоне.

Поверхность пор аэрогелей является фрактальной.^{308, 330, 364–370} Значение d_f может быть определено разными методами и обычно лежит в интервале от 2.5 до 2.8, хотя в определенных случаях может достигать предельных значений 2.92–2.98 (см.^{308, 364}). Фрактальная размерность поверхности аэрогелей сильно зависит от способа их получения, точнее от режимов сушки^{365–368} и старения,³⁶⁹ а также от механической обработки.³⁷⁰ При термической обработке аэрогелей фрактальная размерность их поверхности, как

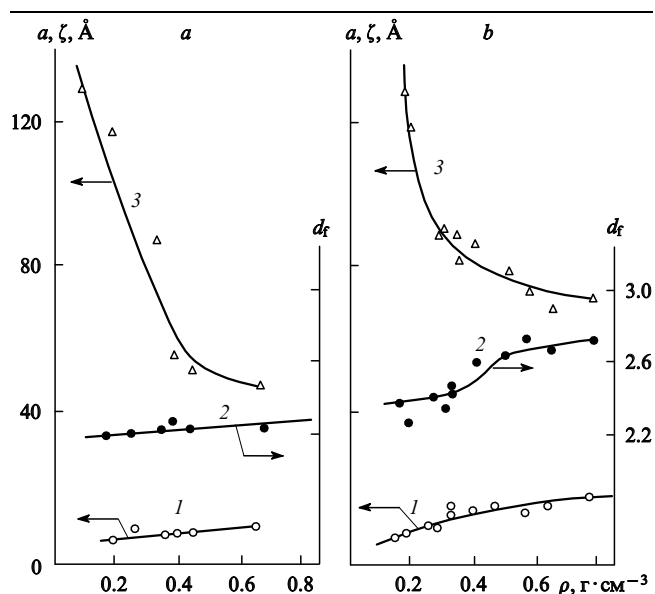


Рис. 6. Зависимости размера первичных частиц (1), фрактальной размерности (2) и корреляционной длины (3) от плотности при механическом уплотнении (а) и спекании (б) аэрогелей.³⁵⁶

правило, уменьшается, а при механической может как уменьшаться так и возрастать.³⁷⁰

Строгой корреляции между массовой фрактальной размерностью аэрогелей и фрактальной размерностью их поверхности не установлено. Описан³⁶⁹ даже случай увеличения массовой фрактальной размерности при старении аэрогелей, сопровождающемся резким падением фрактальной размерности их поверхности от 2.75 до 2 (т.е. до значения, при котором поверхность не является фрактальной).

VIII. Заключение

Методы фрактальной геометрии широко используют в естественных науках. Рассмотренный в данной работе и в обзоре¹ материал показал, что исследования фрактальных структур ведутся достаточно интенсивно. Из-за чрезмерно большого числа публикаций многие аспекты физикохимии поверхностных явлений и коллоидных систем не затронуты в данных работах. Можно отметить следующие из них. С привлечением концепции фракталов рассматривают свойства пен^{371, 372} и кинетику связывания биологически активных молекул с рецепторами, иммобилизованными на поверхности.^{373–378} В рамках фрактального анализа описывают процесс замещения нуклеотидов в молекулах ДНК,³⁷⁹ анализируют спонтанное объединение многослойных липидных везикул.³⁸⁰ В последнее время стали уделять большое внимание фрактальным агрегатам, формирующимся в морской воде;^{381, 382} фрактальными являются и поверхности осадочных пород,^{383–385} для описания фрактальной структуры трещин, развивающихся в хрупких материалах и полимерах,^{386–388} используют не только фрактальный, но и мультифрактальный подход.^{389, 390} В рамках фрактального формализма проводят описание границ зерен в поликристаллических материалах³⁹¹ и их преобразование при различных внешних воздействиях.³⁹² Перемагничивание тонких поликристаллических слоев рассматривают³⁹³ как процесс развития фрактальных кластеров, сформированных из магнитных доменов. Представления о фракталах используют при рассмотрении капиллярного электрофореза³⁹⁴ и моделировании процессов формирования желчных камней.³⁹⁵ И это опять же далеко не полный перечень направлений исследований, в которых успешно применяют представления о формировании фрактальных структур.

Несмотря на многочисленные публикации, связанные с изучением фрактальных структур в разнообразных коллоидных системах, остается еще много открытых вопросов, которые требуют решения. Как показывает опыт двух предшествующих десятилетий, для решения новых прикладных задач часто необходимо пересмотреть фундаментальные положения теории фрактальных объектов. Так что представления о фракталах будут развиваться.

Литература

1. В.И.Ролдугин. *Успехи химии*, **72**, 931 (2003)
2. D.A.Weitz, M.Oliveria. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1433 (1984)
3. D.A.Weitz, J.S.Huang, M.Y.Lin, J.Sung. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1416 (1985)
4. M.Tence, J.P.Chevalier, R.Jullien. *J. Phys. (France)*, **47**, 1989 (1986)
5. J.Cai, N.Lu, C.M.Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **171**, 470 (1995)
6. J.Cai, N.Lu, C.M.Sorensen. *Langmuir*, **9**, 2861 (1993)
7. Б.М.Смирнов. *Физика фрактальных кластеров*. Наука, Москва, 1991
8. М.Ю.Яблоков. *Журн. физ. химии*, **73**, 214 (1999)
9. M.Miyazima, H.E.Stanley. *Phys. Rev. B*, **35**, 8898 (1987)
10. F.Zaratarian, C.Mustin, G.Villemin, T.Ait-Ettager, A.Thill, J.Y.Bottero, J.L.Mallet, D.Snidaro. *Langmuir*, **13**, 35 (1997)
11. A.Thill, M.Wagner, J.Y.Bottero. *J. Colloid Interface Sci.*, **220**, 465 (1999)
12. 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)
13. D.W.Schaefer, K.D.Keefer. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2199 (1986)
14. M.A.V.Axelos, D.Tchoubar, R.Jullien. *J. Phys. (France)*, **47**, 1843 (1986)
15. D.W.Schaefer, B.J.Olivier, A.J.Hurd, G.B.Beaucage, J.J.Ivie, C.R.Herd. *J. Aerosol Sci.*, **22** (Suppl. 1), S447 (1991)
16. A.Hasmy, M.Foret, J.Pelous, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **48**, 9345 (1993)
17. S.H.Chen, J.Teixeira. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2583 (1986)
18. K.Wong, B.Cabane, R.Duplessix. *J. Colloid Interface Sci.*, **123**, 466 (1988)
19. G.C.Bushell, R.Amal, J.A.Paper. *Physica A*, **233**, 859 (1996)
20. C.M.Sorensen, J.Cai, N.Lu. *Appl. Opt.*, **31**, 6547 (1992)
21. C.Aubert, D.S.Cannell. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 738 (1986)
22. J.E.Martin, A.J.Hurd. *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 61 (1987)
23. Z.Zhou, P.Wu, B.Chu. *J. Colloid Interface Sci.*, **146**, 541 (1991)
24. V.Oles. *J. Colloid Interface Sci.*, **154**, 351 (1992)
25. R.Amal, J.A.Paper, T.D.Waite. *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 158 (1990)
26. J.E.Martin, J.P.Wilcoxon, D.Schaefer, J.Odinek. *Phys. Rev. A*, **41**, 4379 (1990)
27. B.J.Olivier, C.M.Sorensen. *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 139 (1990)
28. D.A.Weitz, J.S.Huang, M.Y.Lin, J.Sung. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1657 (1984)
29. M.Y.Lin, H.M.Lindsay, D.A.Weitz, R.C.Ball, R.Klein, P.Meakin. *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, **423**, 71 (1989)
30. M.Y.Lin, H.M.Lindsay, D.A.Weitz, R.C.Ball, R.Klein, P.Meakin. *Phys. Rev. A*, **41**, 2005 (1990)
31. M.Y.Lin, H.M.Lindsay, D.A.Weitz, R.Klein, R.C.Ball, P.Meakin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 3093 (1990)
32. M.Carpinetti, F.Ferri, M.Giglio, E.Paganini, U.Perini. *Phys. Rev. A*, **42**, 7347 (1990)
33. D.Asnaghi, M.Carpinetti, M.Giglio, M.Sozzi. *Phys. Rev. A*, **45**, 1018 (1992)
34. M.V.Lin, R.Klein, H.M.Lindsay, D.A.Weitz, R.C.Ball, P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 263 (1990)
35. Н.Г.Хлебцов, А.Г.Мельников. *Коллоид. журн.*, **55**, 167 (1993)
36. R.Ch.Bokun. *J. Aerosol Sci.*, **26**, Suppl. 1, 933 (1995)
37. Н.Г.Хлебцов. *Коллоид. журн.*, **58**, 100 (1996)
38. P.W.Zhu, J.W.White. *J. Chem. Phys.*, **104**, 9169 (1996)
39. T.Nicolai, D.Durand, J.-C.Gimel. *Phys. Rev. B*, **50**, 16357 (1994)
40. B.R.Berne, R.Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Wiley-Interscience, New York, 1976
41. M.Shibayama, T.Norisuye. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 641 (2002)
42. N.Terao, T.Nakayama. *Prog. Theor. Phys.*, **138**, 354 (2000)
43. M.Carpinetti, M.Giglio. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3828 (1993)
44. D.Asnaghi, M.Carpinetti, M.Giglio, A.Vailati. *Physica A*, **213**, 148 (1995)
45. A.Hasmy, E.Anglaret, M.Foret, J.Pelous, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **50**, 6006 (1994)
46. B.J.Olivier, C.M.Sorensen. *Phys. Rev. A*, **41**, 2093 (1990)
47. X.Jiang, G.Chen. *J. Chem. Ind. Eng.*, **50**, 337 (1999)
48. A.S.Kyriakidis, A.G.Yiantzosis, A.J.Karabelas. *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 299 (1997)
49. Y.H.Rim, J.D.Cawley. *Ceram. Trans.*, **26**, 54 (1992)
50. A.Y.Kim, J.C.Berg. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 607 (2000)
51. J.Chorover, J.Zhang, M.K.Amistadi, J.Buffle. *Clays Clay Miner.*, **45**, 690 (1997)
52. T.D.Wait, J.K.Cleaver, J.K.Beattie. *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 333 (2001)
53. G.Vigil, Z.Xu, S.Steinberg, J.Israelachvili. *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 367 (1994)
54. M.P.B.Van Bruggen, M.Donker, H.N.W.Lekkerkerker, T.L.Hughes. *Colloids Surf.*, **150**, 115 (1999)
55. M.E.Karman, R.M.Pashley, T.D.Waite, S.J.Hatch, H.Bustamante. *Colloids Surf.*, **129–130**, 239 (1997)
56. J.Lui, W.Y.Shih, M.Sarikaya, I.A.Aksay. *Phys. Rev. A*, **41**, 3206 (1990)

57. W.Y.Shin, I.I.Aksay, R.Kikuchi. *Phys. Rev. A*, **36**, 5015 (1987)
58. P.Bezot, C.Hesse-Bezot, C.Diraision. *Carbon*, **35**, 53 (1997)
59. М.В.Шамурина, В.И.Ролдугин, Т.Д.Прямова, В.В.Высоцкий. *Коллоид. журн.*, **57**, 580 (1995)
60. P.W.Zhu, D.H.Napper. *Phys.Rev. E*, **50**, 1360 (1994)
61. M.Tirado-Miranda, A.Schmitt, J.Callejas-Fernandez, A.Fernandez-Barbero. *Langmuir*, **15**, 3437 (1999)
62. R.Ferretti, J.Zhang, J.Buffe. *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 509 (1998)
63. R.Amal, J.A.Raper, T.D.Waite. *J. Colloid Interface Sci.*, **151**, 244 (1992)
64. M.Thies, U.Hinze, H.H.Paradies. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **100**, 501 (1996)
65. J.Zhang, J.Buffe. *J. Colloid Interface Sci.*, **174**, 500 (1995)
66. R.Ferretti, J.Zhang, J.Buffe. *Colloids Surf. A*, **121**, 203 (1997)
67. R.Jullien, R.Botet, P.M.Mors. *Discuss. Faraday Soc.*, **83**, 125 (1987)
68. R.Jullien, P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 265 (1989)
69. P.Meakin. *J. Colloid Interface Sci.*, **112**, 187 (1986)
70. R.T.C.Ju, C.W.Frank, A.P.Gast. *Langmuir*, **8**, 2165 (1992)
71. J.A.Molina-Bolivar, F.Galisteo-Gonzalez, R.Hidalgo-Alvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 445 (1998)
72. S.Guillot, D.Lairez, M.A.V.Axelos. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 669 (2000)
73. S.Nyeki, I.Colbeck. *J. Aerosol Sci.*, **25**, 75 (1994)
74. S.Nyeki, I.Colbek. *Aerosol Sci. Technol.*, **127**, 109 (1995)
75. H.M.Lindsay, R.Klein, D.A.Weitz, M.Y.Lin, P.Meakin. *Phys. Rev. A*, **39**, 3112 (1989)
76. М.В.Шамурина, В.И.Ролдугин, Т.Д.Прямова, В.В.Высоцкий. *Коллоид. журн.*, **56**, 451 (1994)
77. Ü.Ö.Köylü, Y.King, D.E.Rosner. *Langmuir*, **11**, 4848 (1995)
78. A.V.Neimark, Ü.Ö.Köylü, D.E.Rosner. *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 590 (1996)
79. K.Starchev, S.Stoylov. *Phys. Rev. B*, **47**, 11725 (1993)
80. K.Starchev, I.Petkanchin, S.Stoylov. *Langmuir*, **10**, 1456 (1994)
81. Н.Г.Хлебцов, А.Г.Мельников, В.А.Богатырев. *Коллоид. журн.*, **59**, 691 (1997)
82. Н.Г.Хлебцов, А.Г.Мельников. *Коллоид. журн.*, **60**, 843 (1998)
83. N.G.Khlebtsov, V.A.Bogatyrev, A.G.Melnikov, A.I.Sirota. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **63**, 469 (1999)
84. Н.Г.Хлебцов, В.А.Богатырев. *Коллоид. журн.*, **63**, 528 (2001)
85. F.Mantegazza, M.E.Giardini, V.Degiorgio, D.Asnaghi, M.Gilgio. *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 50 (1995)
86. В.И.Ролдугин, Д.В.Воронин. *Коллоид. журн.*, **63**, 394 (2001)
87. A.E.Gonzales. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2248 (1993)
88. A.Di Biasio, G.Bolle, C.Cametti, P.Codastefano, F.Sciortino, P.Tartaglia. *Phys. Rev. E*, **50**, 1649 (1994)
89. G.Odriozola, M.Tirado-Miranda, A.Schmitt, F.Martinez-Lopez, J.Callejas-Fernandez, R.Martinez-Garcia, R.Hidalgo-Alvarez. *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 90 (2001)
90. A.Y.Kim, J.C.Berg. *Langmuir*, **16**, 2101 (2000)
91. M.Carpinetti, M.Giglio. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, A329 (1993)
92. S.D.T.Axford. *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, **93**, 303 (1997)
93. M.Carpinetti, M.Giglio. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3327 (1992)
94. A.Schmitt, G.Odriozola, A.Moncho-Jorda, J.Callejas-Fernandez, R.Martinez-Garia, R.Hidalgo-Alvarez. *Phys. Rev. E*, **62**, 8335 (2000)
95. M.Katzer, A.P.Weber, G.Kasper. *J. Colloid Interface Sci.*, **240**, 67 (2001)
96. S.N.Rogak, U.Baltensperger, R.C.Flagan. *Aerosol Sci. Technol.*, **14**, 447 (1991)
97. S.N.Rogak, U.Baltensperger, S.E.Pratsinis. *Aerosol Sci. Technol.*, **14**, 514 (1991)
98. W.Haas, M.Zrinyi, H.-G.Killan, B.Heise. *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 1024 (1993)
99. M.Zrinyi, M.Kabai-Faix, Sz.Juhos, F.Horkay. *Langmuir*, **9**, 71 (1993)
100. R.Brunner, S.Gall, W.Wilke, M.Zrinyi. *Physica A*, **214**, 153 (1995)
101. P.Meakin, Z.-Y.Chen, P.Evesque. *J. Chem. Phys.*, **87**, 630 (1987)
102. A.P.Philipse, A.M.Wierenga. *Langmuir*, **14**, 49 (1998)
103. A.Vailati, D.Asnaghi, M.Giglio, R.Piazza. *Phys. Rev. E*, **48**, R2358 (1993)
104. V.Degiordio, R.Piazza, T. Bellini, M.Visca. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **48**, 61 (1994)
105. G.Bushell, R.Amal. *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 186 (2000)
106. C.Xiong, S.K.Friedlander. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 11851 (2001)
107. F.Mallamace, N.Micali, S.Trusso, L.Monsu Scolaro, A.Romeo, A.Terracina, R.F.Pasternak. *Phys. Rev Lett.*, **76**, 4741 (1996)
108. S.Z.Ren, E.Tombacz, J.A.Rice. *Phys. Rev. E*, **53**, 2980 (1996)
109. G.Skillas, H.Burtscher, K.Siegmann, U.Baltensperger. *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 269 (1999)
110. T.Rudalevige, A.H.Francis, R.Zand. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9797 (1998)
111. E.T.Kisak, M.T.Kennedy, D.Trommeshauser, J.A.Zasadzinski. *Langmuir*, **16**, 2825 (2000)
112. M.Sano, K.Onishi, T.Ishii, S.Shinkai. *Langmuir*, **16**, 3773 (2000)
113. B.Lo, D.Wait. *J. Colloid Interface Sci.*, **222**, 83 (2000)
114. T.Nicola. *Indian J. Phys. B*, **72**, 631 (1998)
115. S.Wang, H.Xin. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5681 (2000)
116. H.-G.Zhang, F.-Z.Liu, T.-J.He, H.-W.Xin. *Sci. China, B*, **37**, 395 (1994)
117. P.Meakin, Z.-Y.Chen, J.M.Deutsch. *J. Chem. Phys.*, **82**, 3768 (1985)
118. W.Hess, H.L.Frisch, R.Klein. *Z. Phys. B: Condens. Matter*, **64**, 65 (1986)
119. S.N.Rogak, R.C.Flagan. *J. Colloid Interface Sci.*, **134**, 206 (1990)
120. S.Veerapaneni, M.R.Wiesner. *J. Colloid Interface Sci.*, **117**, 45 (1996)
121. Z.Chen, P.Meakin, J.M.Deutch. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2121 (1987)
122. P.N.Pusey, J.G.Rarity, R.Klein, D.A.Weitz. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2122 (1987)
123. P.Wiltzius. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 710 (1987)
124. W.VanSaarloos. *Physica A*, **147**, 280 (1987)
125. J.G.Kirkwood, J.Riseman. *J. Chem. Phys.*, **16**, 565 (1948)
126. L.Gmachowski. *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 80 (1996)
127. M.Vanni. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 685 (2000)
128. А.Л.Черняков. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **120**, 883 (2001)
129. A.V.Filippov. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 184 (2000)
130. A.V.Filippov. *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 479 (2001)
131. A.V.Filippov, M.Zurita, D.E.Rosner. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 261 (2000)
132. X.-Y.Li, B.E.Logan. *Water Res.*, **14**, 3373 (2001)
133. R.Hagenlocher, S.K.Friedlander. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 185 (1989)
134. P.Meakin, B.Donn, G.W.Mulholland. *Langmuir*, **5**, 510 (1989)
135. В.В.Учайкин, Д.А.Коробко. *Письма в ЖТФ*, **25**, 34 (1991)
136. R.C.Sonntag, W.C.Russel. *J. Colloid Interface Sci.*, **113**, 111 (1986)
137. R.C.Sonntag, W.C.Russel. *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 378 (1987)
138. R.Wessel, R.C.Ball. *Phys. Rev. A*, **46**, R3008 (1992)
139. Y.Kantor, I.Webman. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1891 (1984)
140. Y.Kantor, T.A.Witten. *J. Phys. Lett.*, **45**, L675 (1984)
141. P.Meakin, J.M.Deutch. *J. Chem. Phys.*, **86**, 4648 (1987)
142. M.Blunt. *Phys. Rev. A*, **39**, 5801 (1989)
143. A.Potani. *J. Chem. Phys.*, **96**, 9191 (1992)
144. A.Potani. *J. Colloid Interface Sci.*, **157**, 399 (1993)
145. А.А.Потанин, В.М.Муллер. *Коллоид. журн.*, **57**, 553 (1995)
146. M.Chen, W.B.Russel. *J. Colloid Interface Sci.*, **141**, 564 (1991)
147. M.Do, D.Chen. *J. Chem. Phys.*, **90**, 5271 (1989)
148. M.Do, D.Chen. *J. Chem. Phys.*, **91**, 2656 (1990)
149. S.B.Santra, H.J.Herrmann. *Physica A*, **218**, 298 (1995)
150. P.B.Warren, R.C.Ball, A.Boelle. *Europhys. Lett.*, **29**, 339 (1995)
151. T.Kovacs, G.Bardos. *Physica A*, **247**, 59 (1997)
152. А.А.Потанин. *Коллоид. журн.*, **52**, 1101 (1990)
153. F.E.Torres, W.B.Russel, W.R.Schowalter. *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 554 (1991)
154. F.E.Torres, W.B.Russel, W.R.Schowalter. *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, 51 (1991)
155. F.J.Muzzio, J.M.Ottino. *Phys. Rev. A*, **38**, 2516 (1988)
156. S.Hansen, J.M.Ottio. *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 89 (1996)
157. P.Marsh, G.Bushell, R.Amal. *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 286 (2001)
158. Б.М.Догоносов. *Коллоид. журн.*, **63**, 39 (2001)

159. P.T.Spicer, W.Keller, S.E.Pratsinis. *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 112 (1996)
160. T.Serra, J.Colomer, X.Casamitjana. *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 466 (1997)
161. T.Serra, X.Casamitjana. *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 505 (1998)
162. K.H.Gardner, T.L.Theis, T.C.Young. *Water Res.*, **32**, 2660 (1998)
163. C.Selomulya, R.Amal, G.Bushell, T.D.Wait. *J. Colloid Interface Sci.*, **236**, 67 (2001)
164. S.Tang, J.M.Preece, C.M.McFarlane, Z.Zhang. *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 114 (2000)
165. H.Saint-Raymond, F.Gruy, M.Cornil. *J. Colloid Interface Sci.*, **186**, 447 (1997)
166. F.Gruy. *J. Colloid Interface Sci.*, **237**, 28 (2001)
167. C.Allain, M.Cloitre. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **46**, 129 (1993)
168. L.L.Hoekstra, R.Vreeker, W.G.M.Agterot. *J. Colloid Interface Sci.*, **151**, 17 (1992)
169. D.G.Lee, J.S.Bonner, L.S.Garton, A.N.S.Ernest, R.L.Autenrieth. *Water Res.*, **34**, 1987 (2000)
170. D.G.Lee, J.S.Bonner, L.S.Garton, A.N.S.Ernest, R.L.Autenrieth. *Water Res.*, **36**, 1056 (2002)
171. P.Deladurantaye, C.Rioux, R.J.Slobodrian. *Chaos, Solitons, Fractals*, **8**, 1693 (1997)
172. C.Allain, M.Cloitre, F.Parisse. *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 411 (1996)
173. M.Zrinyi, M.Kabai-Faix, F.Horkay. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **77**, 165 (1988)
174. T.Aubry, B.Largenton, M.Moan. *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 551 (1998)
175. R.Buscale. *Colloids Surf.*, **43**, 33 (1990)
176. А.В.Игнатченко, Г.Ф.Смагина, А.Б.Солохина, О.А.Беседина, И.Г.Идрисов. *Коллоид. журн.*, **54**, 55 (1992)
177. M.M.Takayasu, F.Galembeck. *J. Colloid Interface Sci.*, **202**, 84 (1998)
178. Е.Д.Молодцова, В.И.Ролдугин. *Коллоид. журн.*, **54**, 102 (1992)
179. Z.Wu, I.Colbeck, S.Simons. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 2291 (1994)
180. P.Tang, J.Greenwood, J.A.Raper. *J. Colloid Interface Sci.*, **247**, 210 (2002)
181. Е.Ф.Михайлов, С.С.Власенко. *Хим. физика*, **11**, 571 (1992)
182. Y.Liu, L.Gao, L.Yu, J.Guo. *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 164 (2000)
183. И.Я.Ладыженский. *Коллоид. журн.*, **54**, 93 (1992)
184. А.А.Potinin, W.B.Russel. *Phys. Rev. E*, **53**, 3702 (1996)
185. L.Bergström. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3201 (1992)
186. P.A.Heiny, R.J.Butera, J.D.Londono, R.V.Davidson, S.Mazur. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8807 (2000)
187. S.Ikeda, E.A.Foegeding, T.Hagiwara. *Langmuir*, **15**, 8584 (1999)
188. В.В.Зосимов, Л.М.Лямшев. *Успехи физ. наук*, **165**, 361 (1995)
189. А.А.Потанин, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **53**, 52 (1991)
190. И.Я.Ладыженский, Г.Н.Урьева, Я.Мевис, Н.Б.Урьев. *Коллоид. журн.*, **54**, 91 (1992)
191. D.P.Patel, W.B.Russel. *Colloids Surf.*, **31**, 355 (1988)
192. W.H.Shih, W.Y.Shih, S.I.Kim, J.Liu, I.A.Aksay. *Phys. Rev. A*, **42**, 4772 (1990)
193. А.А.Potinin. *J. Colloid Interface Sci.*, **145**, 140 (1991)
194. А.А.Potinin. *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 143 (1993)
195. А.А.Potinin, R.De Rooij, D.Van den Ende, J.Mellema. *J. Chem. Phys.*, **102**, 5845 (1995)
196. M.Whittle, E.Dickinson. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10191 (1997)
197. M.Whittle, E.Dickinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2453 (1998)
198. A.H.L.West, J.R.Merlose, R.C.Ball. *Phys. Rev. E*, **49**, 4237 (1994)
199. R.Botet, P.Rannou, M.Cabane. *Appl. Opt.*, **36**, 8791 (1997)
200. S.Lambert, A.Thill, P.Ginestet, J.M.Audic, J.Y.Bottero. *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 379 (2000)
201. A.Thill, S.Lambert, S.Moustier, P.Ginestet, J.M.Audic, J.Y.Bottero. *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 386 (2000)
202. В.М.Шалаев, М.И.Штокман. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **92**, 509 (1987)
203. С.В.Карпов, А.К.Попов, В.В.Слабко. *Письма в ЖЭТФ*, **66**, 97 (1997)
204. С.В.Карпов, А.К.Попов, В.В.Слабко, Г.Б.Шевнина. *Коллоид. журн.*, **57**, 199 (1995)
205. С.В.Карпов, А.Л.Басько, С.В.Кошелев, А.К.Попов, В.В.Слабко. *Коллоид. журн.*, **59**, 765 (1997)
206. С.В.Карпов, А.Л.Басько, А.К.Попов, В.В.Слабко. *Коллоид. журн.*, **62**, 773 (2000)
207. M.Moskovits. *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 785 (1985)
208. А.В.Бутенко, В.М.Шалаев, М.И.Штокман. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **94**, 107 (1988)
209. V.M.Shalaev, R.Botet. *Phys. Rev. B*, **50**, 12987 (1994)
210. В.А.Маркель, Л.С.Муратов, М.И.Штокман. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **98**, 819 (1990)
211. K.Ghosh, R.Fuchs. *Phys. Rev. B*, **38**, 5222 (1988)
212. K.Ghosh, R.Fuchs. *Phys. Rev. B*, **44**, 7330 (1991)
213. I.H.H.Zabel, D.Stroud. *Phys. Rev. B*, **46**, 8132 (1992)
214. V.M.Shalaev, R.Botet, V.Butenko. *Phys. Rev. B*, **48**, 6662 (1993)
215. V.M.Shalaev, R.Botet, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **44**, 12216 (1991)
216. V.M.Shalaev, M.I.Stockman, R.Botet. *Physica A*, **185**, 181 (1992)
217. V.M.Shalaev, M.Moskovits, A.A.Golubentsev, S.John. *Physica A*, **191**, 352 (1992)
218. V.M.Shalaev, V.A.Markel, V.P.Safonov. *Fractals*, **2**, 201 (1994)
219. V.M.Shalaev, E.Y.Polyakov, V.A.Markel, R.Botet. *Physica A*, **241**, 249 (1997)
220. V.M.Shalaev, E.Y.Poakov, V.A.Markel. *Phys. Rev. B*, **53**, 2437 (1996)
221. V.A.Markel, V.M.Shalaev, E.B.Stechel, W.Kim, R.L.Armstrong. *Phys. Rev. B*, **53**, 2425 (1996)
222. В.В.Максименко, А.А.Лушников. *Письма в ЖЭТФ*, **57**, 204 (1993)
223. V.M.Shalaev. *Phys. Rep.*, **272**, 61 (1996)
224. С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, П.А.Чубаков, В.М.Шалаев, М.И.Штокман. *Письма в ЖЭТФ*, **47**, 243 (1988)
225. А.В.Бутенко, Р.А.Чубаков, Ю.Е.Данилова, С.В.Карпов, А.К.Попов, С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, В.В.Слабко, В.М.Шалаев, М.И.Штокман. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **17**, 283 (1990)
226. С.В.Карпов, А.К.Попов, С.Г.Раутиан. *Письма в ЖЭТФ*, **48**, 528 (1988)
227. M.I.Stokman, L.N.Pandey, L.S.Muratov, T.F.Gorge. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2486 (1994)
228. M.I.Stokman, L.N.Pandey, T.F.Gorge. *Phys. Rev. B*, **53**, 2183 (1996)
229. M.I.Stokman. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4562 (1997)
230. M.I.Stokman. *Phys. Rev. E*, **56**, 6494 (1997)
231. D.P.Tsai, J.Kovacs, Z.Wang, M.Moskovits, V.M.Shalaev, J.Sush, R.Botet. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 4149 (1994)
232. V.M.Shalaev, M.Moskovits. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2451 (1995)
233. V.A.Markel, V.M.Shalaev, P.Zhang, W.Huynh, L.Tay, T.L.Hasllett, M.Moskovits. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 10903 (1999)
234. Ю.Е.Данилова, С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, П.А.Чубаков, В.М.Шалаев, М.И.Штокман. *Письма в ЖЭТФ*, **47**, 200 (1988)
235. Ю.Е.Данилова, С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, П.А.Чубаков, В.М.Шалаев, М.И.Штокман. *Изв. АН. Сер. физ.*, **60**, 374 (1996)
236. В.П.Драчев, С.В.Перминов, С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов. *Письма в ЖЭТФ*, **68**, 618 (1998)
237. S.Alexander, R.Orbach. *J. Phys. Lett (Paris)*, **43**, L625 (1982)
238. R.Rammal, G.Toulouse. *J. Phys. Lett. (Paris)*, **44**, L13 (1983)
239. B.Sapoval, Th. Gobron, A.Margolina. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2974 (1991)
240. A.Bunde, H.E.Roman, S.Russ, A.Abroni, A.B.Harris. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3189 (1992)
241. A.Petri, L.Pietronero. *Phys. Rev. B*, **45**, 12864 (1992)
242. В.В.Максименко. *Оптика атмосферы и океана*, **10**, 21 (1997)
243. В.В.Максименко, В.А.Крикунов, А.А.Лушников. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **102**, 1571 (1992)
244. А.К.Сарычев, V.M.Shalaev. *Phys. Rep.*, **335**, 275 (2000)
245. R.D.Hazlett. *J. Colloid Interface Sci.*, **137**, 527 (1990)
246. S.Shibuichi, T.Onda, N.Satoh, K.Tsujii. *J. Chem. Phys.*, **100**, 19512 (1996)
247. K.Tsujii, T.Yamamoto, T.Onda, S.Shibuichi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1011 (1997)
248. S.Shibuichi. *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **37**, 260 (2000)
249. S.Shibuichi, T.Yamamoto, T.Onda, K.Tsujii. *J. Colloid Interface Sci.*, **208**, 287 (1998)

250. В.И.Ролдугин, Н.А.Тихонов. *Докл. АН*, **383**, 362 (2002)
251. В.В.Максименко, А.П.Коробко, Г.Б.Андреев. *Журн. физ. химии*, **72**, 1720 (1998)
252. В.В.Максименко, А.П.Коробко, Г.Б.Андреев. *Поверхность*, (4), 40 (2001)
253. C.D.Tsakiroglou, A.C.Payatakes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **75**, 215 (1998)
254. В.Д.Борман, А.М.Грехов, В.И.Троян. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **118**, 193 (2000)
255. А.В.Неймарк. *Письма в ЖЭТФ*, **51**, 535 (1990)
256. W.I.Friesen, R.J.Mikula. *J. Colloid Interface Sci.*, **120**, 263 (1987)
257. B.Zhang, S.Li. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1383 (1995)
258. B.Sahouli, S.Blacher, R.Pirard, F.Brouers. *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, 450 (1999)
259. B.Zhang, S.Li. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1598 (1997)
260. C.-K.Lee. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3939 (1998)
261. J.Hallet, J.G.Hudson, C.F.Rogers. *Aerosol Sci. Technol.*, **10**, 70 (1989)
262. I.Clobeck, L.Appleby, E.J.Hardman, R.M.Harrison. *J. Aerosol Sci.*, **21**, 527 (1990)
263. P.-F.Huang, B.J.Turpin, M.J.Pipho, D.B.Kittelson, P.H.McMurry. *J. Aerosol Sci.*, **25**, 447 (1994)
264. Е.Ф.Михайлов, С.С.Власенко, А.А.Киселев, Т.И.Рышкевич. *Коллоид. журн.*, **59**, 195 (1997)
265. A.Schmidt-Ott. *J. Aerosol Sci.*, **19**, 553 (1988)
266. A.Schmidt-Ott. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 954 (1988)
267. A.J.Hurd, W.L.Flower. *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 178 (1988)
268. G.Yang, P.Biswas. *Aerosol Sci. Technol.*, **27**, 507 (1997)
269. S.N.Rogak, R.Flagan. *Aerosol Sci. Technol.*, **18**, 25 (1993)
270. M.K.Akhtar, G.G.Lipscomb, S.E.Pratsinis. *Aerosol Sci. Technol.*, **21**, 82 (1994)
271. R.Sempere, D.Bourett, T.Woignier, J.Phalippou, R.Jullien. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3307 (1993)
272. D.W.Schaefer, B.J.Olivier, C.Ashley, G.Beaucage, D.Richter, B.Farago, B.Frick, D.A.Fischer. *J. Non-Cryst. Solids*, **172/173**, 393 (1994)
273. N.Olivi-Tran, R.Jullien, G.W.Cohen-Solal. *Europhys. Lett.*, **30**, 393 (1995)
274. N.Olivi-Tran, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **52**, 258 (1995)
275. N.Olivi-Tran, R.Jullien. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 813 (1997)
276. G.Yang, P.Biswas. *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 142 (1999)
277. Z.Deng, Y.Liang, C.Liu. *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 79 (1995)
278. R.Thouy, N.Olivi-Tran, R.Jullien. *Phys. Rev. B*, **56**, 5321 (1997)
279. R.Thouy, R.Jullien. *J. Phys. A*, **9**, 2953 (1994)
280. T.C.Vaimakis, C.S.Skordilis, P.J.Pomonis. *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 311 (1995)
281. *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surface, Colloids, Polymers*. (Ed. D.Avnir). Wiley, Chichester, 1989
282. D.Avnir, D.Farin, P.Pfeifer. *New J. Chem.*, **16**, 439 (1992)
283. J.P.Hulin. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **49**, 47 (1994)
284. F.Romm. *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 322 (1999)
285. F.Romm. *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 121 (2000)
286. J.Rouquerol, D.Avnir, C.W.Fairbridge, D.H.Everett, J.H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F.Framsay, K.S.W.Sing, K.K.Unger. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739 (1994)
287. H.D.Bale, P.W.Schmidt. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 596 (1984)
288. G.Porod. *Kolloidn. Zh.*, **124**, 83 (1951)
289. G.Porod. *Kolloidn. Zh.*, **125**, 51 (1951)
290. R.Kirste, G.Porod. *Kolloidn. Zh., Z. Polym.*, **184**, 1 (1962)
291. A.Ch.Mitropoulos, N.K.Kanellopoulos, K.L.Sefanopoulos, R.K.Heenan. *J. Colloid Interface Sci.*, **203**, 229 (1998)
292. F.Gottleben, D.Hesse. *Hung. J. Ind. Chem.*, **20**, 121 (1992)
293. В.М.Гуько. *Теорет. и эксперим. химия*, **36**, 1 (2000)
294. P.Pfeifer, Y.J.Wu, M.W.Cole, J.Krim. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1997 (1989)
295. D.Avnir, M.Jaroniec. *Langmuir*, **5**, 1431 (1989)
296. Y.Yin. *Langmuir*, **7**, 216 (1991)
297. M.Kardar, J.O.Indequ. *Europhys. Lett.*, **12**, 161 (1990)
298. I.M.Kismail, P.Pfaeifer. *Langmuir*, **10**, 1532 (1994)
299. Y.Lefevhre, C.Jolicoeur. *Colloid Surf.*, **63**, 67 (1992)
300. Y.Lefevhre, S.Lacelle, C.Jolicoeur. *J. Mater. Res.*, **7**, 1888 (1992)
301. A.P.Terzyk, P.A.Gauden, G.Rychlicki, R.Wojasz. *Colloids Surf. A*, **152**, 293 (1999)
302. A.P.Terzyk, P.A.Gauden, G.Rychlicki, R.Wojasz. *Langmuir*, **15**, 285 (1999)
303. V.M.Gun'ko, F.Villieras, R.Leboda, M.Marciniak, B.Charmas, J.Skubiszewska-Zieba. *J. Colloid Interface Sci.*, **230**, 320 (2000)
304. A.V.Neimark, K.K.Unger. *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 412 (1993)
305. A.V.Neimark, M.Hanson, K.K.Unger. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6011 (1993)
306. S.Lebon, R.Hiller. *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 215 (1995)
307. M.Kolb. *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 227 (1990)
308. F.Meng, J.R.Schlup, L.T.Fan. *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 88 (1998)
309. J.Esquena, C.Solans, J.Llores. *J. Colloid Interface Sci.*, **225**, 291 (2000)
310. M.Jaroniec, M.Kruk, J.P.Olivier. *Surf. Sci.*, **342**, L1127 (1995)
311. J.P.Olivier. *J. Porous Mater.*, **2**, 9 (1995)
312. M.Jaroniec, M.Kruk, J.P.Olivier. *Langmuir*, **13**, 1031 (1997)
313. M.Kardar, J.O.Indequ. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 662 (1990)
314. T.Voung, P.A.Monson. *Langmuir*, **12**, 5425 (1996)
315. J.Dachs, S.J.Eisenreich. *Langmuir*, **15**, 8686 (1999)
316. J.M.Williams, T.P.Beebe. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6249 (1993)
317. A.V.Neimark. *Phys. Rev. B*, **50**, 15435 (1994)
318. J.J.Wu. *Chaos, Solitons, Fractals*, **12**, 2481 (2001)
319. J.J.Wu. *Chaos, Solitons, Fractals*, **13**, 1791 (2002)
320. Я.Л.Кобелев, Л.Я.Кобелев, Е.П.Романов. *Докл. АН*, **370**, 757 (2000)
321. S.I.Bozhevolnui, B.Vohsen, A.Zayats, I.I.Smolyaninov. *Surf. Sci.*, **356**, 268 (1996)
322. M.S.Mattsson, G.A.Niklasson, C.G.Granqvist. *Phys. Rev. B*, **54**, 17884 (1996)
323. A.Provata, P.Falaras, A.Xagas. *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 484 (1998)
324. A.T.Yinnon, D.A.Lidar (Hamburger), I.Farbman, R.B.Gerber, P.Zeppenfeld, M.A.Krzyzowski, G.Cosma. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4228 (1997)
325. C.Houng-Van, B.Pommier, R.Harivololona, P.Pichat. *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 250 (1992)
326. J.Livage, M.Henry, C.Sanchez. *Prog. Solid State Chem.*, **18**, 259 (1988)
327. S.Henning, L.Svensson. *Phys. Scr.*, **23**, 697 (1981)
328. R.Caps, J.Fricke. *Sol. Energy*, **36**, 361 (1986)
329. W.Cao, J.Hunt. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2376 (1994)
330. S.B.Xiong, Z.M.Ye, Z.G.Liu, W.P.Ding, X.Q.Zheng, Y.P.Zhu, C.Y.Lin. *Mater. Lett.*, **32**, 165 (1997)
331. G.W.Scherer. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **76–77**, 321 (1998)
332. T.Lours, J.Zarzycki, A.Graievich, D.I. Dos Santos, M.Aegerter. *J. Non-Cryst. Solids*, **95–96**, 1151 (1987)
333. A.Yasumori, H.Kawazoe, M.Yamane. *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 215 (1988)
334. R.Vacher, T.Woignier, J.Pelows, E.Courtens. *Phys. Rev. B*, **37**, 6500 (1988)
335. F.Chaput, J.P.Boilot, A.Dauger, F.Devreux, A. de Geyer. *J. Non-Cryst. Solids*, **116**, 133 (1990)
336. R.Vacher, E.Couertens, E.Scoll, M.Böffgen, H.Rothuizen. *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, 6531 (1991)
337. R.F.Reidy, A.J.Allen, S.Krueger. *J. Non-Cryst. Solids*, **285**, 181 (2001)
338. A.J.Allen, S.Krueger, G.Skandan, G.G.Long, H.Hahn, H.M.Kerch, J.C.Parker, M.N.Ali. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1201 (1996)
339. G.G.Long, S.Krueger, P.R.Jemian, D.R.Black, H.E.Burdette, J.P.Cline, R.A.Gerhardt. *J. Appl. Crystallogr.*, **23**, 535 (1990)
340. T.Woignier, J.Reynes, J.Phalippou, J.L.Dussossoy. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 835 (2000)
341. C.Marliere, T.Woignier, P.Dieudonne, J.Primera, M.Lamy, J.Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids*, **295**, 175 (2001)
342. B.Knoblich, Th.Gerber. *J. Non-Cryst. Solids*, **296**, 81 (2001)
343. J.Gun, O.Lev, O.Regev, S.Pevzner, A.Kucernak. *J. Sol-Gel Technol.*, **13**, 189 (1998)
344. A.Emmerling, J.Fricke. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 781 (1997)

345. G.W.Scherer, D.M.Smith, X.Qiu, J.M.Anderson. *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 316 (1995)
346. R.Pirard, J.-P.Pirard. *J. Non-Cryst. Solids*, **212**, 262 (1997)
347. R.Calemczuk, A.M. de Goer, B.Salce, R.Maynard, A.A.Zarembowitch. *Europhys. Lett.*, **3**, 1205 (1987)
348. E.Courtens. *J. Phys. IV*, **2**, 3 (1992)
349. T.Terao, A.Yamaya, T.Nakayama. *Phys. Rev. E*, **57**, 4426 (1998)
350. E.Courtens, J.Pelous, J.Phalippou, R.Vacher, T.Woignier. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 128 (1987)
351. R.Maynard. *Physica A*, **157**, 601 (1989)
352. S.Alexander, E.Courtens, R.Vacher. *Physica A*, **195**, 286 (1993)
353. E.Anglaret, I.Beurroies, L.Duffours, C.Levelut, M.Foret, P.Delord, T.Woignier, J.Phalippou, J.Pelous. *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 248 (1998)
354. C.Levelut, E.Anglaret, J.Pelous. *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 272 (1998)
355. I.Beurroies, L.Duffours, P.Delord, T.Woignier, J.Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids*, **241**, 38 (1998)
356. T.Woignier, J.Reynes, A.Hafidi Alaoui, I.Beurroies, J.Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids*, **241**, 45 (1998)
357. W.L.Huang, K.M.Liang, S.R.Gu, S.H.Cui. *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 1681 (2000)
358. S.Roy, R.Dasgupta, S.Tarafdar. *Solid State Ionics*, **86–88**, 383 (1996)
359. C.Marliere, F.Despetis, P.Etienne, T.Woignier, P.Dieudonne, J.Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids*, **285**, 148 (2001)
360. A.Hasmy, M.Foret, E.Anglaret, J.Pelous, R.Vacher, R.Jullien. *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 118 (1995)
361. R.Jullien, N.Olivi-Tran, A.Hasmy, T.Woignier, J.Phalippou, D.Bourret, R.Sempere. *J. Non-Cryst. Solids*, **188**, 1 (1995)
362. A.Hasmy, N.Olivi-Tran, R.Jullien. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 4947 (1998)
363. I.Beurroies, D.Bourret, R.Sempere, J.Phalippou. *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 328 (1995)
364. F.Meng, J.R.Schlup, L.T.Fan. *Chem. Mater.*, **9**, 2459 (1997)
365. C.K.Lee, C.S.Tsay. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4123 (1998)
366. A.B.Jarzebski, J.Lorenc, L.Pajak. *Langmuir*, **13**, 1280 (1997)
367. W.L.Huang, K.M.Liang, S.H.Cui, S.R.Gu. *J. Colloid Interface Sci.*, **231**, 152 (2000)
368. C.-S.Tsay, C.-K.Lee, A.S.T.Chiang. *Chem. Phys. Lett.*, **278**, 83 (1997)
369. M.-A.Einarsrud, M.B.Kirkedelen, E.Nilsen, K.Mortensen, J.Samseth. *J. Non-Cryst. Solids*, **231**, 10 (1998)
370. Л.И.Хейфец, Ю.В.Павлов, П.В.Крыленко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 781 (2000)
371. Ю.В.Пахаруков, Т.Е.Шевнина. *Письма в ЖЭТФ*, **69**, 900 (1999)
372. Ю.В.Пахаруков, Т.Е.Шевнина. *Письма в ЖЭТФ*, **27**, 85 (2001)
373. J.Milum, A.Sadana. *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 128 (1997)
374. A.Sadana. *J. Colloid Interface Sci.*, **190**, 232 (1997)
375. A.Sadana. *J. Colloid Interface Sci.*, **198**, 164 (1999)
376. A.Ramakrishnan, A.Sadana. *J. Colloid Interface Sci.*, **213**, 465 (1999)
377. A.Ramakrishnan, A.Sadana. *J. Colloid Interface Sci.*, **229**, 628 (2000)
378. A.Sadana, A.Ramakrishnan. *J. Colloid Interface Sci.*, **234**, 9 (2001)
379. B.J.West, D.R.Bickel. *Physica A*, **249**, 544 (1998)
380. T.Lahiri, N.S.Kar, A.Chakrabarti, A.K.Dasgupta. *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 89 (1999)
381. D.Risovic, M.Martinis. *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 199 (1996)
382. D.Risovic. *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 391 (1998)
383. A.H.Tompson. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **19**, 237 (1991)
384. A.P.Radlinski, E.Z.Radlinska, M.M.Agamalian, G.D.Wignall, P.Linder, O.W.Randl. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3078 (1999)
385. A.P.Radlinski, E.Z.Radlinska, M.M.Agamalian, G.D.Wignall, P.Linder, O.W.Randl. *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 860 (2000)
386. P.Meakin. *Science*, **252**, 226 (1991)
387. Г.В.Встовский. *Журн. прикл. мех. техн. физики*, 130 (1992)
388. И.Ж.Бунин, Г.В.Встовский. *Изв. РАН. Металлы*, 29 (1992)
389. V.Silberschmidt. *J. Phys. IV*, **6**, 287 (1996)
390. Г.В.Встовский, И.Ж.Бунин, А.Г.Колмаков, И.Ю.Танитовский, *Докл. АН*, **343**, 613 (1995)
391. K.Hisatsune, Y.Takuma, Y.Tanaka, K.Udoh, K.Kawasaki. *J. Mater. Sci.*, **33**, 4783 (1998)
392. M.Tanaka, A.Kayama, Y.Ito, R.Kato. *J. Mater. Sci.*, **33**, 5747 (1998)
393. Л.А.Довбня, Д.Е.Наумов, Б.В.Храмов. *Письма в ЖЭТФ*, **73**, 410 (2001)
394. Y.C.Guillaume, E.Peyrin, C.Guinchard. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5608 (1999)
395. D.Xie, J.Wu, G.Xu, Q.Ouyang, R.D.Soloway, T.Hu. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8602 (1999)

THE CHARACTERISTICS OF FRACTAL DISPERSE SYSTEMS

V.I.Roldugin

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

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

Experimental method of determination of the fractal dimensions of fractal aggregates are described. The results of studies on aggregation of colloidal particles in different regimes are discussed. Data on the hydrodynamics of colloid dispersions containing fractal aggregates and on rheology of fractal gels are presented. Capillary phenomena in fractal systems as well as the structural and mechanical properties of aerogels and peculiar features of the optical properties of fractal aggregates are described.

Bibliography — 395 references.

Received 20th February 2003