

海洋中液-固界面作用的分形研究

I. SAXS 法测量固体交换剂的分维*

张正斌 管清录 郭国霖† 刘莲生 王超英

(青岛海洋大学, 青岛 266003) (†北京大学, 北京 100871)

提要 本文将分形作为一个新概念, 应用到海洋化学的液-固界面作用的一系列的研究上。根据用 SAXS 法测定一些常见的粘土矿物(高岭石, 蒙脱石)和水合氧化物(水锰矿、 δ - MnO_2 、氧化铁凝胶、针铁矿、无定形氧化铁)的分维结果, 可将这些结果划分成三类: (1) 小尺度模量下具有表面分形; 大尺度模量下具有质量分形。(2) 只有一种分维值的表面分形。(3) 在小尺度模量下和大尺度模量下分别具有不同分维值的表面分形。

关键词 液-固界面作用 分形研究 SAXS 法测分维

分形 (Fractal) 的概念是由数学家 Mandelbrot 首先提出的、验证并与其他领域联系^[3,4], 但迄今未见应用于海洋化学和液-固界面研究上。

分维 (Fractal dimension) 是分形几何的基本概念之一。主要实验测量方法有: (1) 小角度 X-射线衍射 (SAXS) 法; (2) 二维图形的数字图象过程; (3) 单吸层覆盖结构; (4) 对决定分维数物理性质的有关量进行直接测定。其中 SAXS 法具有精度高, 测量比较方便等优点。本文使用该方法研究海洋中常见的一些粘土矿物和金属氧化物的表面分形。

一、SAXS 与表面分形

应用 SAXS 法研究多孔固体, 在 Guinier 等^[2]和 Glatter 等^[1]的专著中已有介绍。X-射线散射强度 $I(h)$ 与散射角 θ 之间关系为:

$$I(h) = 4\pi I_e \delta^2 C(1 - C)V \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \frac{\sin(hr)}{hr} dr \quad (1)$$

式中, $h = 4\pi/\lambda \sin\theta$, 是散射向量; I_e 是单电子散射强度; V 是样品体积; δ 是电子密度, 其占有样品 V 的 C 部分, 故孔就占 $(1 - C)V$ 散射强度; λ 是 X-射线波长。

$\gamma(r)$ 是 Debye 和 Bueche 相关函数^[2]:

$$\gamma(r) = \frac{1}{V\eta^2} \int_0^\infty \eta(x)\eta(x+r)dx \quad (2)$$

式中,

$$\eta(x) = \rho(x) - \rho_0 \quad (3)$$

* 国家自然科学基金资助课题。本文实验部分取自管清录的海洋化学硕士论文, 1990, 分形在海洋化学上应用。
接受日期: 1990 年 9 月 15 日。

$$\overline{\eta^2} = \phi_1 \phi_2 (\Delta \rho)^2 \quad (4)$$

由概率函数 $P_{ij}(r)$ 则得^[1]:

$$\left. \begin{aligned} P_{11} &= \phi_1 + \phi_2 \gamma(r) \\ P_{12} &= \phi_2 - \phi_2 \gamma(r) \\ P_{21} &= \phi_1 - \phi_1 \gamma(r) \\ P_{22} &= \phi_2 + \phi_1 \gamma(r) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ϕ_1 和 ϕ_2 是组成固体材料和空穴的容积分数。

ρ_1 和 ρ_2 是对应上述两相的电子密度, 则:

$$(\Delta \rho)^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (6)$$

假设我们研究的多孔固体是孔穴很好分离的形状规则的, 对小的 r , 则 $\gamma(r)$ 近似表达成^[1,2]:

$$\gamma(r) = 1 + \left. \frac{\partial \gamma(r)}{\partial r} \right|_{r=0} + \dots = 1 - \frac{S r}{4 \phi_1 \phi_2 V} + \dots \quad (7)$$

式中, S 是分离两相的表面积。 S 为^[1,2]:

$$S = \left(\frac{N_0}{r^D} \right) r^2 \quad (8)$$

分形表面的分维 D 遵循:

$$2 < D < 3 \quad (9)$$

低限 $D = 2$ 相应于光滑表面, $D = 3$ 相应于充满空间的盘形表面。

请注意自相似只是统计意义上的, 故对分形表面, r 小时有:

$$\gamma_{FR}(r) = 1 - \frac{N_0}{4 \phi_1 \phi_2 V} r^{3-D} \quad (10)$$

$$\gamma(r) = \gamma_{FR}(r) \gamma_c \left(\frac{r}{r_c} \right) \quad (11)$$

和

$$\gamma_c \left(\frac{r}{r_c} \right) = e^{-r/r_c} \quad (12)$$

则将(10)–(12)代入公式(1)可得^[5]:

$$\begin{aligned} I(h) = 4\pi I_c (\Delta \rho)^2 \phi_1 \phi_2 V h^{-1} & \left\{ \frac{\Gamma(2)}{\left[\left(\frac{1}{r_c} \right)^2 + h^2 \right]} \sin [2 \tan^{-1}(r_c h)] \right. \\ & \left. - \frac{N_0 \Gamma(5-D)}{4 \phi_1 \phi_2 V \left[\left(\frac{1}{r_c} \right)^2 + h^2 \right]^{(5-D)/2}} \sin [(5-D) \tan^{-1}(r_c h)] \right\} \quad (13) \end{aligned}$$

其中 $\Gamma(x)$ 是 γ -函数。应用 $\sin(2 \tan^{-1} x) = \frac{2x}{(1+x^2)}$, 则

(1) $D = 2, h \gg r_c^{-1}$;

$$I(h) = 2\pi I_c (\Delta \rho)^2 N_0 h^{-4} \quad (\text{即 Porod 定律}) \quad (14)$$

(2) $D = 3$, 则

$$I(h) = -8\pi I_c (\Delta\rho)^2 \phi_1 \phi_2 \frac{V}{r_c} \left(1 - \frac{N_0}{4\phi_1 \phi_2 V}\right) h^{-4} \quad (15)$$

(3) $2 < D < 3, h \gg r_c^{-1}$, 则得:

$$I(h) = \pi I_c N_0 (\Delta\rho)^2 T(5-D) \sin \left[(D-1) \frac{\pi}{2} \right] h^{-6+D} \quad (16)$$

应用公式(16), 作 $\log I(h) - \log h$ 图, 即可计算表面分维 D 。由此可见对表面分形采用公式:

$$I(h) \sim C(D) h^{-(6-D)} \quad (17)$$

由管清录论文¹⁾同样可得, 对质量分形则采用下式:

$$I(h) \sim C(D) h^{-D} \quad (18)$$

二、实验部分

1. 试剂

实验用的高岭石和蒙脱石经文献[6]中方法处理加工后备用。无定形氧化铁、针铁矿、氧化铁凝胶、水锰矿、 δ - MnO_2 等的制备方法见文献[6]。

2. 仪器和实验条件选择

D/Max- γ A 理学 X-射线衍射仪。

实验条件选择:

(1) 狭缝选择 Kratky slit $70\mu\text{m}$, 0.14° ; R15; S10, 0.3° 。

(2) 靶选择 Cu 靶, Ni 滤波, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 。

(3) X-光发射功率 电压 40kV, 电流 100mA。

(4) 模式 选择步扫描。散射角度从 5° 到 0.03° , 为使分维计算中误差小, 使得对数图上数据间隔等同, 故实验中又将角度分成 4 段: 即 $5-2^\circ$, $2-0.9^\circ$, $0.9-0.18^\circ$, $0.18-0.03^\circ$, 相应的步宽和记数速度见表。

表 1 步扫描条件的选择

Tab. 1 Selection of step scan conditons

角度范围	步 宽	停留时间选择 (S/a)
$5-2^\circ$	0.2°	40
$2-0.9^\circ$	0.05°	40
$0.9-0.18^\circ$	0.02°	40
$0.18-0.03^\circ$	0.005°	40

3. 样品测试

样品采用粉末, 样品架为不锈钢薄片, 中间为长方形空槽, 样品压在空槽中, 样品压膜厚度约为 0.5mm 。

选择以上 X-光散射实验条件后, 先测量样品的散射强度。由于存在背底散射, 故接

1) 管清录, 分形在海洋化学上应用, 1990。

下来必测量背底散射,以便在最后的处理中扣除背底散射部分。散射强度(I)与 θ 对应记录。

三、结果和讨论

本文用 SAXS 法测量了蒙脱石、高岭石、 δ - MnO_2 、水锰矿、无定形氧化铁、针铁矿和氧化铁凝胶等 7 种交换剂的分维数,结果如图 1a—h 所示。

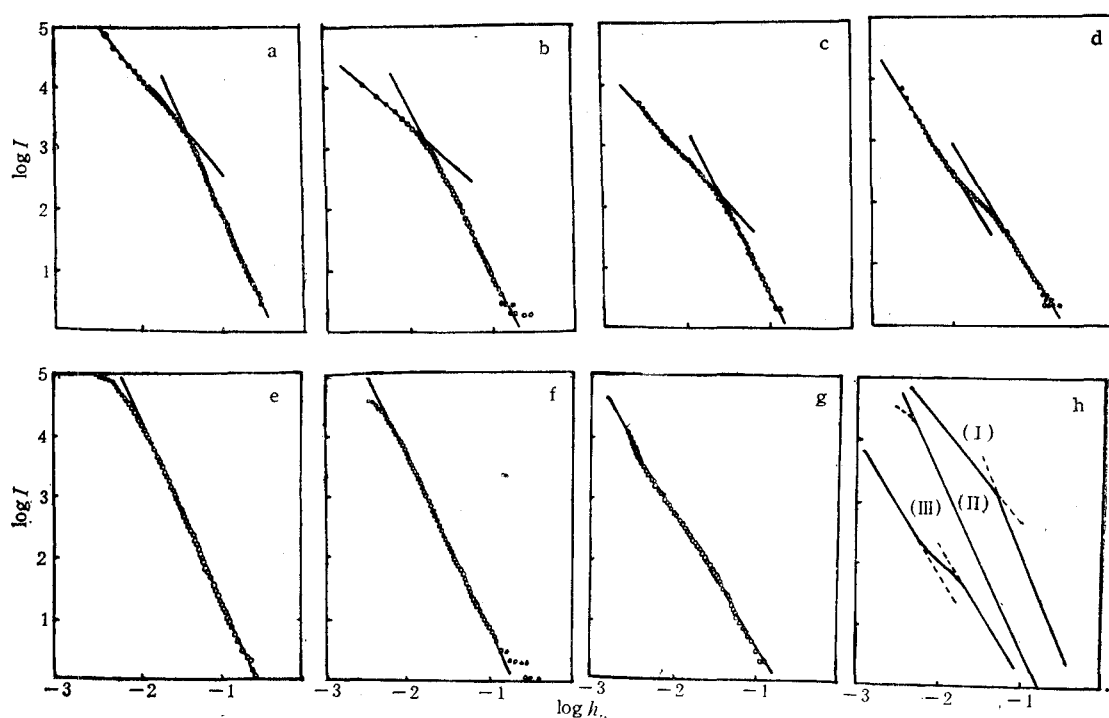


图 1 若干粘土矿物和水合氧化物的 SAXS 的实验点和拟合线

Fig. 1 Experimental SAXS data and fitting curves of some clays and metal oxides

a. 蒙脱石(I类); b. 无定形氧化铁(I类); c. 针铁矿(I类); d. 氧化铁凝胶(III类); e. 高岭石(II类); f. δ - MnO_2 (II类); g. 水锰矿(II类); h. 散射曲线分类图(I)-a, (II)-f, (III)-d。

由图 1a—h 可见:

1. SAXS 曲线可分成两个区域者为多数,它们又可分成图 1h 三类情况。即:

I 类曲线: 蒙脱石、无定形氧化铁和针铁矿。

II 类曲线: 高岭石、 δ - MnO_2 和水锰矿。

III 类曲线: 氧化铁凝胶。

2. I 类 SAXS 曲线可分成两个区域,两个区域内均表现为很好的拟合曲线。由计算表明,这两个区域分别对应于不同的分形,在小角散射的高角度部分是表面分形;低角度部分是质量分形。由 hR 关系可知¹⁾,高角部分对应小尺度模量;低角部分对应大尺度模

1) 见第 136 页脚注。

量。这说明粒子生长过程中经历了由表面分维到质量分维的变化。由 SAXS 曲线计算分维时采用公式 (17) 和 (18)。这两个公式成立的先决条件是 $R \gg h^{-1} \gg a$, 设 $hR = 3.5$, $ha = 0.45$, 则由散射曲线知, 在 $0.04 < h < 0.28$ 表现为表面分形, 在 $0.004 < h < 0.04$ 表现为质量分形。

3. II 类 SAXS 曲线的特点是从高角到低角很大区域内 (亦即在很宽的尺度范围内) 表现为一直线。计算表明在直线部分, 其分形是表面分形。

4. III 类 SAXS 曲线只有一例即氧化铁凝胶, 计算表明在高角和低角部分均为表面分形。在中间散射角度出现一个过渡区域, 但其长度模量范围不大。

5. 7 个样品具体计算得的表面分维 $D_{s(1)}$, $D_{s(2)}$ 和质量分维 D_f 的数值列于表 2。

表 2 粘土矿物和氧化物的分维 $D_{s(1)}$, $D_{s(2)}$ 和 D_f 之值
Tab. 2 Fractal dimensions $D_{s(1)}$, $D_{s(2)}$ and D_f on clays and oxides

样 品	$D_{s(1)}$	$D_{s(2)}$	D_f	$a(\text{\AA})$	$R_{\min}(\text{\AA})$	$R_{\max}(\text{\AA})$
高岭石	2.00 ± 0.01			3	440	
蒙脱石	2.00 ± 0.02			4	450	
$\delta\text{-MnO}_2$	2.20 ± 0.01			4	880	
水锰矿	2.88 ± 0.02		2.63 ± 0.01	2	80	
无定形氧化铁	2.19 ± 0.02		2.20 ± 0.03	4	130	1100
针铁矿	2.35 ± 0.03		2.49 ± 0.01	4	120	880
氧化铁凝胶	2.90 ± 0.04	2.81 ± 0.02		5	100	1000

由 SAXS 测量而计算得分维值大小与其表面特性^[6]一致, 即: 氧化物 > 粘土矿物; 氧化物凝胶 > 针铁矿 > 无定形氧化铁; 水锰矿 > $\delta\text{-MnO}_2$ 。

6. 与 Reich 等^[5]的结果相比, 本文结果不仅精度较好, 而且线性范围亦广, 实验点与拟合线吻合较好。Reich 等的结果比较单一, 而本文得到三类 SAXS 曲线。这在海洋化学文献上尚未见报道。

参 考 文 献

- [1] Glatter, O., et al. Eds, 1982, Small Angle X-Ray Scattering, Academic Press, New York, pp. 10, 11, 42—48, 474—481.
- [2] Guinier, A., et al., 1955, Small Angle X-Ray Scattering, Freeman, New York, pp. 75—82, 182—194.
- [3] Mandelbrot, B. B., 1977, Fractal: Form, Chance and Dimension, Freeman, San Francisco, 319 pp.
- [4] Mandelbrot, B. B., 1983, The Fractal Geometry of Nature, Freeman, New York, pp. 249—365.
- [5] Reich, M. H., et al., 1990, The Application of SAXS to determine the Fractal properties of porous carbon-based materials, *J. Colloid Interface Sci.*, 135(2): 353—362.
- [6] Zhang Zhengbin et al., 1985, Theory of Interfacial Stepwise Ion/Coordination Particle Exchange and Its Applications, China Ocean Press, Beijing, 356pp.

FRactal Study of Liquid-Solid Interfacial Interaction in Seawater

I. Application of SAXS for Determining the Surface Fractal Dimension of Solid Exchanger

Zhang Zhengbin, Guan Qinglu, Guo Guolin[†], Liu Liansheng
and Wang Chaoying

(Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003)

([†] Beijing University, Beijing 100871)

ABSTRACT

1. Fractal, as a new concept, is first used in the marine chemistry. A simple Derivation of the $I(h)$ equation for the intensity of X-rays scattered through small angles (SAXS) by some clays and metal oxides with a fractal surface is given. This equation can be written as

$$I(h) = \pi I_0 N_0 (\Delta\rho)^2 T (5 - D) \sin[(D - 1)\pi/2] h^{-6+D} \quad (16)$$

This expression is then used in conjunction with experimental SAXS data to estimate the surface fractal dimension D_s and mass fractal dimension D_f .

2. The surface fractal dimensions $D_{s(1)}$, $D_{s(2)}$ and mass fractal dimensions D_f of Montmorillonite, Kaolinite, δ -MnO₂, Manganite, Amorphous ferric oxide, α -FeOOH, ferric oxide gel measured by SAXS curves are as follows:

Sample	$D_{s(1)}$	$D_{s(2)}$	D_f
Kaolinite	2.00 ± 0.01		
Montmorillonite	2.00 ± 0.02		
δ -MnO ₂	2.20 ± 0.01		
Manganite	2.88 ± 0.02		2.63 ± 0.01
Amorphous ferric oxide	2.19 ± 0.02		2.20 ± 0.03
α -FeOOH	2.35 ± 0.03		2.49 ± 0.01
Ferric oxide gel	2.90 ± 0.04	2.81 ± 0.02	

3. Three types of fractal dimension (see Fig. 1h) were obtained from Figures of $\log I(h) - \log h$:

(1) Surface fractal dimensions were determined at small scale and mass fractal dimension at large scale e.g. Montmorillonite, Amorphous ferric oxide, α -FeOOH, etc.

(2) There is only one surface fractal dimensions $D_{s(1)}$ e.g. Kaolinite, δ -MnO₂, Manganite, etc.

(3) There are two different surface fractal dimensions $D_{s(1)}$ and $D_{s(2)}$ e.g. Ferric oxide gel.

Key words: Liquid-solid interfacial interaction, Fractal study, SAXS method.