

文章编号:1006-9941(2009)04-0381-04

NTO 晶体生长:从分形结构到立方结构

薛其彬^{1,2}, 黄 辉², 康 彬², 徐瑞娟², 谷 兵¹, 薛 超^{1,2}

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:用扫描电镜研究了 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)溶液在玻璃基片上挥发结晶行为,观察到随着 NTO 溶液的初始浓度升高,其晶体形貌从分形结构转变为立方状结构,并用扩散受限模型(DLA)解释这一现象。通过傅立叶红外光谱(FTIR)和 X 射线粉末衍射(XRD)研究表明,分形结构和立方结构的 NTO 晶体属于同一种晶型,晶体形貌的改变并未造成 NTO 晶型的转变,仅分形结构的 NTO 晶体呈现了一定的择优取向,某些晶面出现优势生长。

关键词:物理化学; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO); 晶体生长; 分形结构; 立方状结构; 扩散受限模型(DLA)

中图分类号: TJ55; TQ564; O78

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.001

1 引 言

自然界中充满了许多由非平衡生长而自发形成的精美图案,如冬天的雪花,生长在野外的大树,材料准晶态的晶体结构等等。一直以来,科学家很早就开始研究这些图案的形成过程及其本质,推测这些相似性的图案是否具有共同的形成原因或效应。随着 Mandelbrot^[1]于 1975 年提出立分形理论以来,它已成为揭示自然界中这些不规则事物的规律性的一门新学科。其中,分形结构是组成部分以某种方式与整体具有相似性的结构,它的形成不仅依赖于粒子的运动形式,即弹道运动或无规扩散运动;还依赖于粒子的凝聚方式,即简单的物理凝聚或化学反应凝聚;而且还与粒子的不同状态有关,粒子的不同运动和凝聚方式影响了局域粒子的浓度、梯度和粘附几率,从而决定了分形的结构。近年来,随着分形几何学的研究深入和计算机模拟技术的日趋成熟,科学家引入“分形”这一概念并相应提出 DLA 模型^[2],DBM 模型和 EDEN 模型等来解释上述现象^[3]。用计算机对分形结构的生长过程进行模拟和计算,已经取得了一定的成果^[4-9],但是从实验中看到在金属和薄膜中分形生长的一些结果^[10-15],在溶液中获得的分形结构却相对较少。目前,还未见关于含能材料 NTO 晶体结构方面的分形研究报告,在本研究

中,首次发现 NTO 在玻璃基片上挥发结晶出现具有分形结构特征的树枝状晶体,且其结晶形态随着溶液初始浓度的改变从分形结构转变为立方结构,红外和 X 衍射结果表明这些不同形貌的 NTO 晶体同属于一种晶型,仅生长取向发生了变化,并用 DLA 模型讨论、分析了这种从分形生长及转变的机理,为获得生长取向、形貌可控的含能材料提供理论依据。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂及实验条件

D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪,德国 Bruker 公司; TM-1000 型扫描电子显微镜,日本日立公司; Nicolet5700 智能傅立叶红外光谱仪,美国尼高力仪器公司; Millipore IMS5001 型超纯水制备仪,美国 Millipore 公司; PL4002-IC 电子天平,瑞士 Mettler-Toledo 公司; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO): 中国工程物理研究院化工材料研究所提供。

采用日立公司的 TM-1000 型扫描电子显微镜(SEM)观察表面诱导生长的 NTO 晶体的形貌特征。加速电压: 15 kV,真空条件下进行扫描。

采用 Nicolet5700 智能傅立叶红外光谱仪对 NTO 样品进行结构定性分析。KBr 压片,样品与 KBr 的质量比为 1:100,波数范围为 400~4000 cm⁻¹。

采用 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行晶型分析。衍射条件为: Cu 靶 K α 辐射, $\lambda_{K\alpha 1} = 0.154 \text{ nm}$; 光管电压 40 kV, 电流 40 mA; Vantec 探测器, Ni 滤光片消除 K β 辐射,未使用单色器; 24 °C 下 10°~60°步进扫描,步长 0.05°,每步扫描 0.2 s。

收稿日期:2008-12-17;修回日期:2009-03-23

基金项目:国防 973 项目资助(61383);中国工程物理研究院发展基金(2007B03001)

作者简介:薛其彬(1980-),男,在读硕士研究生,从事含能材料结晶化学研究。e-mail:cdxueqibin1980@yahoo.com.cn

通讯联系人:康彬,e-mail:Kb502@sina.com

2.2 实验方法

2.2.1 NTO 溶液的配制

分别称量 0.81, 1.33, 1.44, 1.56, 1.71, 1.81 g 的 NTO 溶解到 100 mL 超纯水中, 配制成 $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下 NTO 的未饱和溶液 ($8.1, 13.3, 14.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、饱和溶液 ($15.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 和过饱和溶液 ($17.1, 18.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。过饱和溶液采取在 70°C 水浴加热溶解, 然后冷却到 $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ 制得。

2.2.2 玻璃基片的处理

先用稀盐酸清洗, 再用酒精浸泡 24 h 后取出用超纯水洗净, 烘干备用。

2.2.3 样品制备

移取不同浓度的 NTO 溶液 200 μL 于玻璃基片上, 使之尽量铺展, 在 $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、大气条件下挥发溶剂, 使 NTO 晶体在玻璃基片上析出生长, 12 h 后水挥发完全, NTO 晶体完全析出。溶液铺展如图 1 所示。

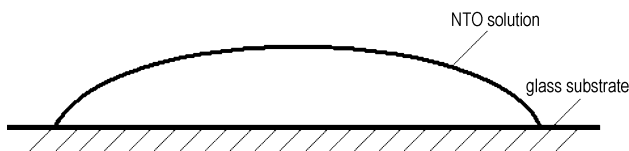


图1 NTO 溶液在玻璃基片上铺展示意图

Fig.1 Sketch map of NTO solution on glass substrate

3 结果与讨论

不同初始浓度的 NTO 溶液在玻璃基片上挥发结晶 SEM 结果如图 2 所示, 在基片上形成的晶体形貌具有很大的差异。通过比较发现, 在实验条件下, 随着 NTO 溶液初始浓度的升高, NTO 在基片上形成的晶体形貌由树枝状分形结构转变为立方状晶体。图 2a - 2c 是未饱和的 NTO 溶液在基片上挥发结晶的形貌, 图 2a 呈树枝状的结晶, 枝干直径在 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间; 图 2b 呈现出从中心向四周发散生长的枝状结晶; 图 2c 呈现较粗的树枝状结晶, 其枝干直径在 $150 \sim 200 \mu\text{m}$ 之间。可以看出这些树枝状结晶都是随机分叉的开放结构, 是一种典型的分形结构, 体现了分形学中的非均匀性和自相似性, 这种自相似是在统计意义下的自相似。图 2d 是 $15.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的饱和 NTO 溶液在玻璃基片上挥发结晶的形貌, 在该浓度条件下 NTO 的结晶形貌出现颗粒状和树枝状结晶共存的现象, 且树枝和颗粒状的直径都在 $300 \sim 400 \mu\text{m}$ 之间, 其粒度较大。图 2e 和图 2f 为 $17.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $18.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过饱和的 NTO 溶液在玻璃基片上挥发结晶的形貌, 在这两种浓度条件下 NTO 在玻璃基片上呈立方状的结晶。

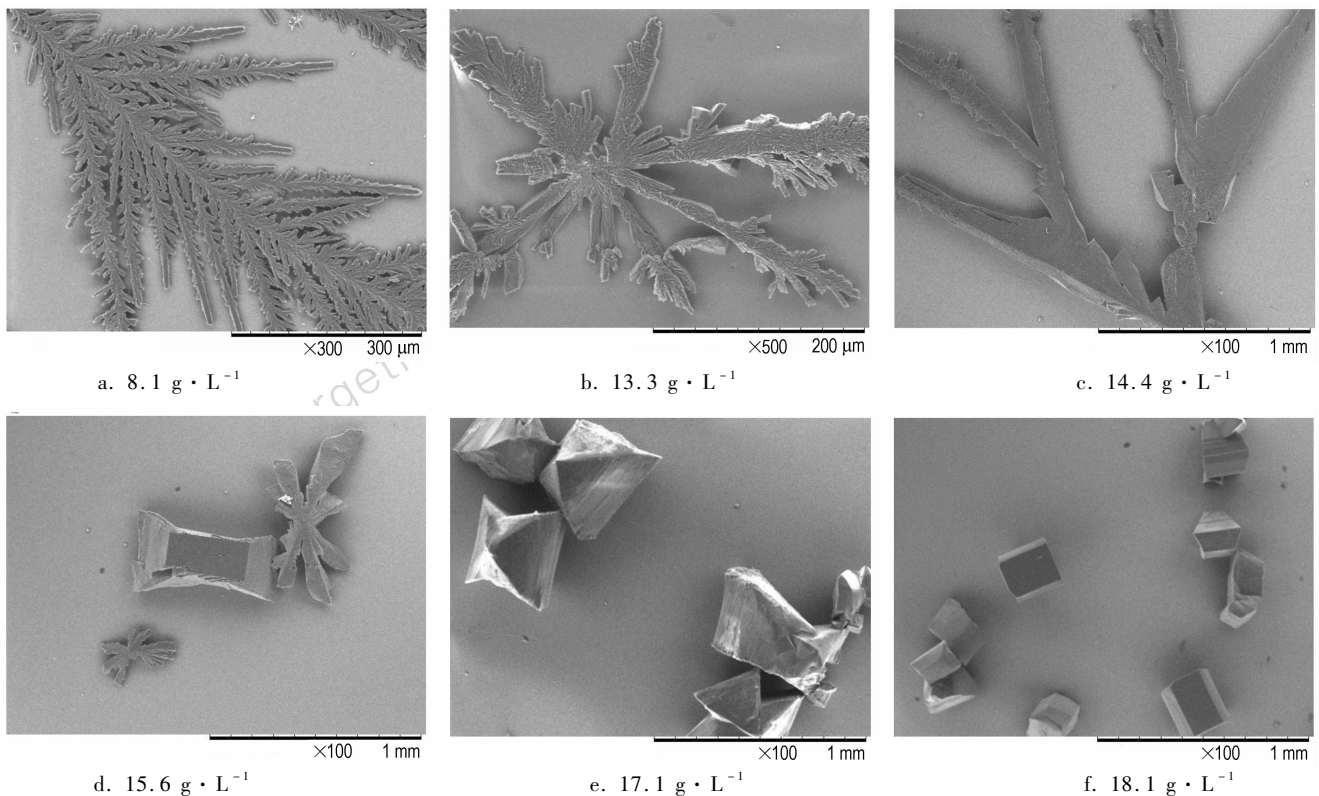


图2 不同浓度的 NTO 溶液在玻璃基片上结晶形貌

Fig.2 The morphologies of NTO crystallized from different concentration solutions on glass substrate

由图2可见,低浓度未饱和 NTO 在基片上的晶体生长属于分形生长。分形生长是远离平衡状态下的扩散控制动力学过程,可以用扩散受限(DLA)理论来描述^[16]。NTO 的结晶过程包括晶核的生成和生长两个过程。溶剂在玻璃基片上挥发结晶,当初始的晶核形成后,要进一步长大需要扩散更多的 NTO 分子进行晶体生长,由于溶液在基片上铺展成一层液膜使得 NTO 扩散空间减小,而且由于浓度较低,单位时间扩散到晶核上的 NTO 分子减少,形成了扩散受限,使先生长的晶核极不稳定,吸附 NTO 分子后呈树枝状分形生长,因此形成了复杂的树枝状的分形结构 NTO 晶体。

这种分形结构的结晶和自然界中很多物质的结构是相似的,但是这种从树枝状分形结构转变为立方状结晶还是很值得研究的。可以看出低浓度的 NTO 溶液挥发结晶形成的树枝状分形结构的结晶;但是,随着初始 NTO 溶液浓度的升高,NTO 在玻璃基片上的结晶形貌由分形结构逐渐转变为立方状的晶体。在实验中仅通过改变 NTO 溶液的初始浓度,就形成了这几种不同形貌的 NTO 晶体。因此,可以认为溶液的初始浓度在这个转化过程中起了至关重要的作用。晶体生长过程中需要溶质不停地扩散到晶体表面形成生长,溶液初始浓度大小决定了溶质扩散的快慢。可表示为:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r(r + \delta)D}{\delta}(c - c')$$

式中, n 为时间 t (s) 内粒子摩尔数; D 为溶质扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; δ 为滞留层厚度, m ; r 为离子特征半径, m ; c' 为界面浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为液相主体浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

当初始浓度低时,单位时间扩散的 NTO 分子少,低于扩散限制(DLA)理论的临界点,溶质扩散受限,晶核捕捉到的 NTO 分子的几率低,NTO 晶体呈分形生长,形成树枝状的分形结构 NTO 晶体。当初始浓度增高时,单位时间扩散的 NTO 分子增加,超过扩散限制(DLA)理论的临界点,溶质扩散受到的限制消失,晶核捕捉到的 NTO 分子的几率大大增加,形成立方状晶体(图2e~2f)。这与在水溶液中降温法获得的 NTO 结晶形貌相似(图3)。

不同形貌的 NTO 晶体 FTIR 光谱分析结果如图4所示。从图4可见,在不同条件下得到的 NTO 晶体在官能团和指纹区域内的吸收峰都是一致的,说明 NTO 的晶体结构和化学成分没有发生改变。

对上述 NTO 晶体进行 XRD 分析,结果如图5所示。从图5可以看出,分形结构和立方结构的 NTO 晶体的峰位置都相同,只是峰的强弱发生了变化,表明这

两种结构的晶体属于同一种晶型。分形结构的 NTO 晶体的 $2\theta = 19.96^\circ, 20.52^\circ, 21.34^\circ$ 处的衍射峰强度明显增强,在 $2\theta = 27.58^\circ, 31.94^\circ, 35.81^\circ$ 处的衍射峰强度明显降低,呈现了一定的优先取向,表明在某些晶面出现优势生长,其它的晶面生长受到抑制。

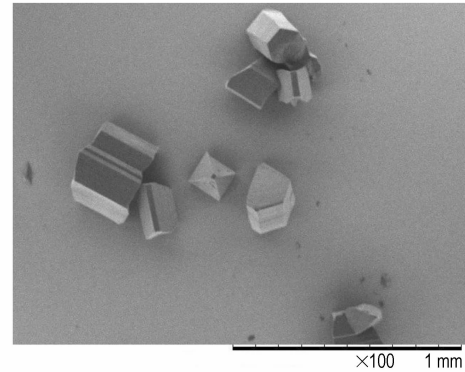


图3 水溶液重结晶制备的 NTO 晶体

Fig. 3 SEM images of NTO solution recrystallization

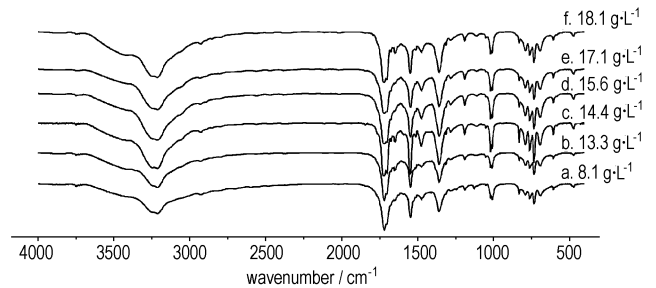


图4 不同浓度的 NTO 溶液在玻璃基片上结晶的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of different concentrations of NTO solution crystallization on glass substrate

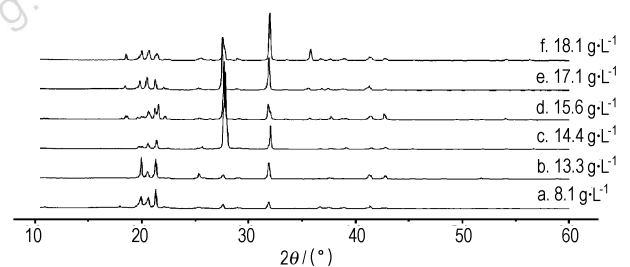


图5 不同浓度的 NTO 溶液在玻璃基片上结晶的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectra of different concentrations of NTO solution crystallization on glass substrate

4 结论

(1) NTO 溶液在玻璃基片上挥发结晶随着初始浓度升高,其结晶形貌从树枝状分形结构转变为立方状结构。这一现象可以用扩散受限模型(DLA)来解释。低浓度未饱和 NTO 溶液在玻璃基片上挥发结晶,

其溶质扩散受到限制,从而形成具有树枝状分形结构的 NTO 晶体;随着浓度的升高达到饱和或者过饱和,溶质扩散受限消失,其结晶形貌转变为立方结构,与降温法制备的 NTO 晶体形貌相似。溶液的初始浓度在这个转变过程中起至关重要的作用。

(2) 树枝状分形结构和立方结构的 NTO 晶体属于同一种晶型,晶体形貌的改变并未造成 NTO 晶型的转变,仅分形结构的 NTO 晶体呈现了一定的择优自由取向,某些晶面出现优势生长。

参考文献:

- [1] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature[M]. San Francisco: Freeman,1982.
- [2] Witten T A, Sander L M. Diffusion limited aggregation: A kinetic critical phenomenon[J]. *Physical Review Letters*,1981,47: 1400 - 1403.
- [3] Erzan A, Pietronero L, Vespignani A. The fixed-scale transformation approach to fractal growth[J]. *Rev Mod Phys*,1995,67: 545 - 604.
- [4] 顾菊观,叶阳,吴锋民. 各向异性基底上超薄膜生长的计算机模拟[J]. *浙江工业大学学报*,2000,28(1): 31 - 36.
GU Ju-guan, YE Yang, WU Feng-min. Computer simulation for growth of ultra-thin films on anisotropic substrate[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*,2000, 28(1): 31 - 36.
- [5] 柴立和,马德刚. 分形生长的新模型[J]. *天津大学学报*,2004,37(4): 326 - 330.
CHAI Li-he, MA De-gang. New model on fractal growth[J]. *Journal of Tianjin University*, 2004,37(4): 326 - 330.
- [6] 唐军,杨先清,仇康. 反应限制聚集模型的动力学行为的研究[J]. *物理学报*,2005,54(7): 3307 - 3311.
TANG Jun, YANG Xian-qing, QIU Kang. Studies on dynamical behavior in reaction limited aggregation model[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005,54(7): 3307 - 3311.
- [7] 谢国锋,王德武,应纯同. 改进的 DLA 方法模拟薄膜二维生长[J]. *物理学报*,2005,54(5): 2212 - 2219.
XIE Guo-feng, WANG De-wu, YING Chun-tong. Simulation of two-dimensional thin film growth by modified DLA method[J]. *Acta Physica Sinica*,2005,54(5): 2212 - 2219.
- [8] 唐强,李高志,刘杰. 各向异性 DLA 集团的计算机模拟研究[J]. *武汉化工学院学报*,2005,27(1): 80 - 82.
TANG Qiang, LI Gao-zhi, LIU Jie. Computer simulation of an isotropy diffusion DLA cluster[J]. *J Wuhan Inst.Chem Tech*,2005,27(1): 80 - 82.
- [9] 高睿,谢淑云,陶继东. 在 MATLAB 平台下实现 DLA 分形聚集生长的模拟[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*,2005,30(1): 83 - 86.
GAO Rui, XIE Shu-yun, TAO Ji-dong. Simulation for the fractal aggregation growth on the platform of matlab6.5[J]. *Journal of Southwest China Normal University (Natural Science)*, 2005,30(1): 83 - 86.
- [10] 胡卫华,喻敬贤,杨汉西,等. 二维锌枝晶生长行为研究[J]. *武汉大学学报(理学版)*,2004,50(4): 431 - 435
HU Wei-hua, YU Jing-xian, YANG Han-xi, et al. Dendrite growth of zinc in quasi-two-dimensional electrodeposition [J]. *J Wuhan Univ (Nat Sci Ed)*,2004,50(4): 431 - 435.
- [11] GAO Xue-lu, GU Guo-hua, HU Zheng-shui, et al. A simple method for preparation of silver dendrites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*,2005,254: 57 - 61.
- [12] Kouki Kuniyoshi, Kengo Ozono, Minoru Ikeda, et al. Faceted dendrite growth of silicon from undercooled melt of Si-Ni alloy[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*,2006,7: 595 - 600.
- [13] 乔从德,蒋世春,姬相玲,等. 聚 ϵ -己内酯薄膜的受限结晶行为研究[J]. *高分子学报*,2006(8): 964 - 969.
QIAO Cong-de, JIANG Shi-chun, JI Xiang-ling, et al. Studies on confined crystallization behavior of polycaprolactone thin films [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2006(8): 964 - 969.
- [14] Saltykova N A, Semerikova O L, Molchanova N G. Dendrite structure of electrolytic gold deposited from molten chlorides [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*,2007,43(8): 863 - 869.
- [15] 曹冠英,方方,徐华华,等. Ag-TCNQ 分形生长现象研究[J]. *真空科学与技术学报*,2007,27(2): 97 - 100.
CAO Guan-ying, FANG Fang, XU Hua-hua, et al. Fractal growth of Ag-TCNQ[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2007,27(2): 97 - 100.
- [16] HE Kai, XU Cheng-yan, ZHEN Liang, et al. Fractal growth of single-crystal α -Fe₂O₃: From dendritic micro-pines to hexagonal micro-snowflakes[J]. *Materials Letters*, 2008,62: 739 - 742.

NTO Crystal Growth: From Fractal to Cube-shaped Structure

XUE Qi-bin^{1,2}, HUANG Hui², KANG Bin², XU Rui-juan², GU Bin¹, XUE Chao^{1,2}

(1. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The volatile solvent crystallization of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) on glass substrate was studied. The observed phenomena verify that the crystal morphologies change from fractal to cube-shaped structure due to the initial concentration increasing, and it can be explained with diffusion limited aggregation (DLA) theory. Besides, the fractal and cube-shaped structure NTOs were characterized by FTIR, XRD. The results show that crystal morphology change can not result in crystal structure transformation, and only its growth-oriented change.

Key words: physical chemistry; 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO); crystal growth; fractal structure; cube-shaped; diffusion limited aggregation (DLA)