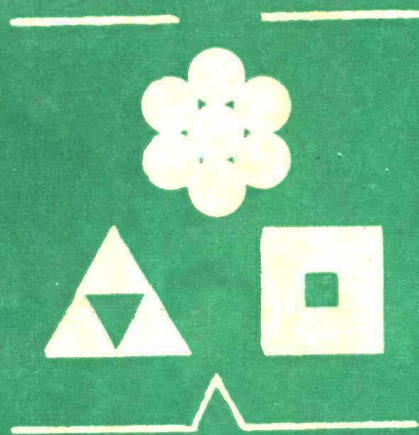


前沿学科 边缘学科 综合学科

超微粒与分形

● 邓昭镜 主编



● 西南师范大学出版社

超微粒与分形

前沿学科

边缘学科

综合学科

主编

邓昭镜

编著

孙强

王前

西南师范大学出版社

超微粒与分形

邓昭镜 主编

西南师范大学出版社出版、发行

(重庆 北碚)

新华书店重庆发行所经销

蓬溪县印刷厂 照排

合川市人民印刷厂 印刷

开本：787×1092 1/32 印张：14.75 插页 1 字数：319 千

1993 年 3 月 第一版 1993 年 3 月 第 1 次印刷

印数：1—1,000 册

*

ISBN7-5621-0713-0/O·38

定价：5.45 元

前 言

超微粒是当代材料学科中新兴的前沿科学。超微粒子是处于 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 之间的微粒,这种微粒是介于宏观块体与微观分子、原子之间的“过渡”的物质形态,超微粒的最大特点是它在功能上和结构上具有最好的可塑性,同时,更重要的是它在力学、热学、电学、光学、磁学以及催化和生物功能等方面存在大量的奇异特性。因此,它是功能材料、结构材料以及其它合成材料最理想的基础材料。它在精细电子陶瓷、传感元件、高温超硬陶瓷、高导热绝缘陶瓷以及生物陶瓷等等现代高技术材料科学领域中显示了它的无可比拟的优异特性,很显然,超微粒的研究,对发展作为我国当今国民经济中极为重要的微电子技术产业的支柱学科——材料学科来说具有十分重要的意义,为此本书首先介绍了超微粒的一般特征、超微粒的制备和应用(第一章)。并在此基础上较深入地阐述了超微粒的各种奇异特征(第二章)。

超微粒能显示出大量的奇异特性,其基本原因还在于物质当其线度进入超微粒线度范围时,物质的形态和结构都将随线度变化,使物质能呈现为宏观块体材料所不能呈现(或不容易呈现)的各种奇异性,人们常把这种因线度变化而引起物质特性变化的效应称为线度效应,

比如,由于线度减小可以降低物质的熔点;可以使晶形异变;可以改变磁性;可以形成超顺磁体;可以提高矫顽力;还可以提高催化率和敏感灵敏度等等。总之,可以说线度效应是超微粒的基本效应,认真地研究超微粒的线度效应,探寻其中的基本规律,应当是认识和掌握这个领域中物质性质的关键。因此,本书用一章篇幅集中阐述了超微粒的线度效应(第三章)。

“分形”理论是近年来发展起来的一种应用前景极为广阔的方法论,对处于宏观与微观之间的“过渡”物质形态,分形理论更具有独特的实用价值,事实上分形体最本质的特征是“粗糙化”(不光滑性)和“疏散化”(有零测度趋势)。这些特征对于在不断分裂和不断聚合过程中形成的超微粒而言,几乎是它存在中必然伴随的形式,一方面当物质由宏观尺度降至超微粒尺度时,它的表面积将上升 10^7 量级,表面原子数的相对比急剧上升,表面势能明显增大,导致超微粒在形态、结构和功能上各种奇异性,另一方面,当物质尺度进入超微粒尺度时,它的形态和结构(无论是超微粒的表面还是体内的形态与结构)都显示出明显的分形特征,因此,超微粒的奇异性,超微粒的线度效应与超微粒的“分形”化应当具有某些必然联系,就是说,线度效应在本质上应当是分形的。系统地应用分形理论,深入地研究超微粒因尺度变化产生的各种奇异性,探索这些奇异性遵循的基本规律,确立与之适应的标度关系,这不仅是掌握和应用超微粒技术之必要,而且更是人类对这新的物质领域认识之必需,同时还是开发分形理论的应用潜在力之必需,为此本书以两章篇幅较详细

地介绍了分形理论(第四章),并在此基础上阐述了超微粒的分形特征(第五章)。

本书由邓昭镜同志主编,全书的章节内容由邓昭镜同志拟定,并由三人分工完成,其中第一章:“超微粒科学概论”和第二章:“超微粒的结构及稳定性”由王前编写;第三章:“超微粒的特性及线度效应”由孙强编写;第四章:“分形理论基础”和第五章“超微粒的分形特性”由邓昭镜编写。

本书在编写过程中得到了西南师大科研处和物理系领导的大力支持,对此,我们深表感谢。

编 者

1991.11.

目 录

第一章 超微粒科学概论.....	(1)
§ 1 超微粒的概念、发展历史和奇异特性.....	(3)
1.1 超微粒的概念	(3)
1.2 超微粒研究的发展历史	(4)
1.3 超微粒的奇异特性	(8)
§ 2 超微粒的制备.....	(15)
2.1 制备方法概述	(15)
2.2 气体蒸发法	(17)
2.3 等离子体法	(22)
2.4 溅射法	(30)
2.5 化学制备方法简介	(37)
§ 3 超微粒的应用.....	(41)
3.1 在材料科学中的应用	(42)
3.2 在生物和医学中的应用	(48)
3.3 在化学反应中的应用:催化剂	(50)
§ 4 超微粒的形态、粒度及粒度分布	(53)
4.1 超微粒的形态	(53)
4.2 超微粒的粒度	(56)
4.3 形状的数学分析	(59)
4.4 粒度统计	(64)
第二章 超微粒的结构及稳定性	(82)

§ 1 原子簇的结构	(82)
1.1 由少数原子所构成的集团的结构	(82)
1.2 结构变换及其分子动力学描述	(85)
§ 2 原子簇的稳定性:幻数及幻数理论	(95)
2.1 幻数的概念	(95)
2.2 碱金属原子簇的幻数理论	(99)
2.3 惰性原子簇的幻数理论	(109)
§ 3 超微粒的多重孪晶结构及稳定性	(112)
3.1 多重孪晶粒子模型	(114)
3.2 多重孪晶粒子的生长机制	(117)
3.3 多重孪晶结构的稳定性	(119)
3.4 多重孪晶结构的意义	(127)
§ 4 超微粒的晶格收缩	(129)
第三章 超微粒的特性及线度效应	(138)
§ 1 Kubo 效应	(138)
1.1 电子能级结构的分立性	(139)
1.2 基本假设	(142)
1.3 电子比热及泡利自旋顺磁性	(143)
§ 2 超微粒中电子能级的统计理论	(151)
2.1 能级的统计概念	(151)
2.2 哈密顿量的对称性	(153)
2.3 正交系综	(156)
2.4 么正系综和斜交系综	(160)
2.5 各种分布小结	(161)
2.6 低温下电子的比热及磁化率	(164)
2.7 量子线度效应的实验验证	(169)
§ 3 超微粒的光学特性及线度效应	(173)
3.1 Mie 氏理论	(174)

3.2	表面模与红外光学特性	(179)
3.3	量子线度效应与远红外吸收特性	(182)
3.4	吸收谱峰高、峰位及半宽度的线度效应	(184)
3.5	有效介电常数	(191)
3.6	超微粒聚集体的光学特性	(193)
§ 4	超微粒的超导特性及线度效应	(206)
4.1	超导体的特征长度	(206)
4.2	超导态超微粒的磁化特性	(207)
4.3	超微粒超导性的微观理论	(211)
4.4	超导态粒子中的涨落	(217)
§ 5	铁磁性超微粒的磁性质及线度效应	(225)
5.1	磁单畴结构	(225)
5.2	超顺磁弛豫	(227)
5.3	磁性及线度效应	(229)
5.4	反铁磁性粒子中的自旋转向	(234)
§ 6	超微粒的晶格振动及线度效应	(240)
6.1	晶格弛豫及线度效应	(240)
6.2	振动的软化及线度效应	(243)
6.3	振动谱的分立性	(246)
6.4	晶格振动的热力学特性及线度效应	(251)
§ 7	超微粒的溶解特性及线度效应	(257)
7.1	概述	(257)
7.2	统计理论	(260)
第四章	分形理论基础	(273)
§ 1	分形、分维与分形分类	(275)
1.1	什么是分形, 如何建造分形体	(275)
1.2	分维	(281)
1.3	分形分类	(284)

§ 2	异常扩散指数,谱维、表面分维	(288)
2.1	异常扩散指数	(288)
2.2	谱维度	(292)
2.3	表面分形维	(295)
§ 3	确定型有规分形体的重正化群理论	(302)
3.1	非分支的准一维 Koch 曲线	(302)
3.2	分支 Koch 曲线	(304)
3.3	Sierpinski 垫	(306)
3.4	Sierpinski 地毯	(312)
§ 4	渗流集团中的分形特征	(321)
4.1	渗流理论简介	(321)
4.2	标度理论简介,两类集团系综	(325)
4.3	渗流集团密度分布函数	(330)
§ 5	受限—扩散—凝聚(DLA)模型理论	(333)
5.1	DLA 模型理论	(333)
5.2	DLA 静电模拟——介质击穿模型	(335)
5.3	各向异性扩散的 DLA 集团	(339)
§ 6	集团—集团生长模式论	(344)
6.1	扩散—受限 CL—CL 凝聚	(345)
6.2	弹道 CL—CL 凝聚	(352)
6.3	反应—受限 CL—CL 凝聚	(356)
第五章	超微粒的分形特征	(362)
§ 1	超微粒的粒径和形态的分形特征	(363)
1.1	超微粒粒径的分形特性	(363)
1.2	超微粒空间分布的分形特性	(366)
1.3	超微粒粒径分布的分形特性	(369)
1.4	超微粒形态的分形特性	(375)
§ 2	超微粒的熔点与分形结构	(382)

2.1	超微粒熔点的热力学理论	(382)
2.2	超微粒熔点的分形理论	(384)
§ 3	超微粒无序组合介质中的导电特性	(394)
3.1	无序介质中渗流集团的一般导电特性	(395)
3.2	二元渗流无序介质中的导电特性	(399)
3.3	两类超微粒体无序混合介质	(405)
§ 4	超微粒磁化与分形	(411)
4.1	居里点移动	(411)
4.2	矫顽力随粒径减小而上升	(416)
4.3	超顺磁体的磁化特性	(418)
§ 5	超微粒的核化理论	(426)
5.1	唯象核化理论, 凝聚核化	(426)
5.2	原子论核化理论	(434)
§ 6	超微粒生长动力学	(439)
6.1	最可几分布	(442)
6.2	平均分布	(448)
6.3	NC 的时间演化	(451)
6.4	ω 指数与分形指数的关系	(453)

第一章 超微粒科学概论

深邃的宇宙,奥妙无穷,浩繁的大自然,层出不尽。人类选择了与自身大小相适应的长度单位——米(m),来量度自然界中的事物,其线度可以小于 10^{-15}m (核子半径),也可以大到 10^{26}m (宇宙引力半径),如图 1.1 所示。在这两个极端之间,若把各门学科按照它所研究对象的线度大小排列成顺序,那么科学的阶梯便从基本粒子物理学开始到核子物理学,原子物理学,量子化学,量子生物学,宏观的物理学,高分子化学,地质学,天文学直至宇宙学。在每一步阶梯上不仅留下了无数攀登者的足迹,而且还树起了科学的丰碑。从研究物质的最终结构单元及相互作用的基本粒子物理学到研究星体、星系以及宇宙本身的起源和演化的宇宙学,各门学科的发展已日趋完善。因此,在当今的科学研究中,人们越来越把注意力转移并集中到边缘学科和交叉学科上,去寻找和探索那些被传统科学遗忘的角落,去开垦那些未开垦或尚未彻底开垦的领域。研究微观到宏观过渡区物质形态的超微粒科学便是其中的一例。在本章中我们将介绍超微粒的概念,历史发展,奇异特性,制备和应用。

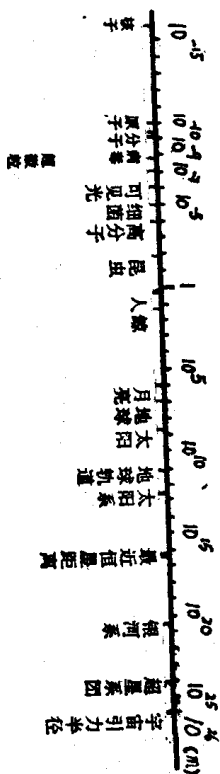


图 1.1 自然界中物质线度概观图

§ 1 超微粒的概念

发展历史和奇异特性

1.1 超微粒的概念

超微粒是指线度处于 1nm 到 100nm 之间的微粒子的集合体;是处于该几何尺寸的金属,合金,半导体,氧化物以及各种化合物的粒子集合体的总称。其构成物质可以是元素周期表中的任意一元素,也可以是由几种元素组成的化合物。从本质上讲,超微粒是由有限数量的原子或分子组成的,保持原物质化学性质,处于亚稳状态的原子团或分子团。由于超微粒的线度介于微观的原子、分子和宏观物质之间,所以其结构和特性既不同于微观粒子,也不同于宏观物质,具有非传统的奇异特性。

超微粒由于其线度比可见光的波长小,因此用肉眼是不可能观察单个超微粒的存在。事实上,所谓“看见”,就是眼睛能感觉到照射在对象物上的光的明暗。但如果对象物的大小与光的波长相同或比它更小的话,对象物的明暗则本身变得完全模糊,这就是所谓的“看不见”。尽管肉眼“看不见”超微粒,但可以通过电镜作直接观察,我们发现它普遍存在于自然界中,并和人类生活有着密切联系。例如,构成生命要素之一的核糖核酸蛋白质复合体,其线度为 15~20nm 属于超微粒;生物体内的各种病毒,其线度大约为 10nm 左右,属于超微粒;河流、山川及地下水中也含有大量的超微粒。J. Raloff 在 1990 年 3 月 17 日的“Science News”上,以“微粒子的威胁”为

题,报导了线度在 $10^{-8}\text{m}\sim 10^{-6}\text{m}$ 之间的微粒子对水源的污染情况,指出:由于微粒子夹带着有毒的放射性元素,使污染物受到屏蔽,当通过地表层时就不能被土壤粒子吸附而过滤,它们将流入地下水层而污染水源。可见,在生命机体组成要素,呼吸的空气和饮用的水源中无不存在着各种各样的超微粒。因此,可以说人类几乎是生活在超微粒的世界里。

现在人们不仅可以制备许多种类的超微粒,通过 X 射线和电子束的衍射获得作为微粒集团的超微粒的晶体结构、大小以及形状的信息,而且采用比可见光更短波长的电子束的电子显微镜,还能分析每一个“看不见”微粒的晶体结构和原子排列。即人们可以逐步“看到”并认识到用肉眼和光学显微镜怎么也看不到,但却客观存在,并和我们日常生活紧密相关的物质——超微粒。

1.2 超微粒研究的发展历史

对超微粒的研究可追溯到十九世纪六十年代。自从十九世纪六十年代胶体化学建立以来,科学家们一直对粒子处于 $(1\sim 100)\text{nm}$ 范围内的微粒进行研究。1861 年英国化学家 Thomas Graham 构造了“Colloid(胶体)”一词,后来 Wolfgang Ostwald 就把颗粒尺寸为 $(1\sim 100)\text{nm}$ 的弥散系统称为胶体。Graham 等人把胶体化学看作属于自然科学的基础科学,并用光散射对其物性进行了研究。1900 年前后,John Tyndall, Hermann Helmholtz, Lord Rayleigh, James Clerk Maxwell 以及 Albert Einstein 等物理学家也相继对胶体的性质进行研究。当时主要的实验仪器是粘度计,电位计,渗透膜和用于观察散射的电镜。二十世纪三十年代,人们发明了用于蛋白质和其它生物胶体研究的电迁移装置,1934 年发明了所谓的

Langmuir-Bloolgett 方法,作为表面化学研究的新工具。

对超微粒技术和理论进行全面的研究还是近三十年代的事。六十年代,日本东京大学的 Ryogokubo 等人对金属超微粒中的电子的状态进行了研究,指出金属超微粒中的电子因其数量少而不服从费米分布,处于一种特殊情况;当微粒线度小于 10nm 时,从微粒上移走或增加一个电子都是非常困难的,即微粒具有强烈的保持其电中性的趋势,并发现此效应对物质的比热、磁性、超导电性等行为都有影响。这种影响就是现在人们所谓的 Kubo 效应。^[1]法国、日本和美国的科学家用核磁共振谱的方法,对此进行了研究,并得到了有趣的结果。Nagoya 大学的 Ryozi Uyeda 等人用电子显微镜和电子衍射方法确定出了单个金属或金属化合物微粒的形态和晶体结构^[2],上田良二、纪本和男等很多学者公开发表了金属或陶瓷超微粒的电镜照片。至此人们对超微粒的形态和结构特征有了初步的认识。同一时期内,人们还发展了各种制备超微粒的技术,如用电弧炉,等离子体炉,化学火焰炉等,实际制得了碳钨,三氯化三铝,氮化硅等“耐热金属”,活性金属和稀土金属的氯化物、氮化物的超微粒,并应用于制造工具材料,形成了在合金和塑料薄膜中利用不同成分微粒的析出或混合的分散化、均匀化的成套系列技术方法。还发现弥散的超微粒可使合金及塑料硬化,乳胶超微粒可用于药物工业以及其它领域中的生物或化学处理过程,此外气溶胶可广泛应用于农业、林业、军工技术和医学。

到七十年代,人们已认识到超微粒对科学的发展有着不可低估的作用。日本一研究小组用分辨率很高的电子显微镜观察超微粒,直接得到了有关超微粒中“准固体”态物理、表面

物理以及表面化学等方面的重要信息。1977 年法国格勒诺布尔超低温研究所报道,使用真空冶金制作的银超微粉甚至可以把 He^3 — He^4 系列稀释冷冻机的极限温度从 20mk 降低到 2mk,这整整降低了一个数量级。^[3]日本研制出 30nm 磁性合金超微粒,用于磁带生产,并于 1978 年宣布以磁性超微粒为磁记录材料制造出了记录密度,保磁力超群的磁带。人们还发现,表面覆盖一层厚度小于 1nm 的氧化膜的铁超微粒的材料性能稳定,可在常温下抗大气腐蚀。这些使人们确信,超微粒将会产生新一代的工业材料。

八十年代是超微粒研究受到普遍重视并取得迅速进展的年代。八十年代初 Shun-ichi Kobayaski 等人把超微粒看作是 Anderson 局域态的一个例子,并进行了实验研究,^[4]同时人们还开始对由 100 个以上原子组成的或线度小于 1nm 的颗粒(即原子簇)进行研究。由于质量分析方面的进步,大型计算机的应用和激光进行能量分析,使人们可以分出已知原子数的原子团,并能确定其平均能量。利用装有 60 帧/秒速度工作的快速录相系统的高分辨率电镜,可将超微粒直接送往电镜样品台,观察其瞬间变化情况;并得到了线度大于 2nm 的金属及金属化合物超微粒晶体结构的清晰图象;另外利用透射电镜切向入射电子束得到了超微粒的边缘图像。1983 年发表了单个 $\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 边缘以及附着于铈原子团上的 $\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 边缘的观察结果。与此同时,X 射线衍射、核磁共振、低能电子衍射、正电子谱、传导电子自旋共振、扩展 X 射线吸收谱精细结构等现代技术相继地用于研究超微粒的形态、结构、原子排列、性质等,并取得了许多研究成果。“超微粒”的制备条件、粒径分布及其对形态、结构和性质的影响有了较为清晰