

无机材料科学中的分形特性

南 策 文

(武汉工业大学硅酸盐材料科学与工程系)

摘要 本文讨论了无机材料科学中存在的自相似分形特性。在一定尺度范围内,许多材料具有统计的自相似分形几何,其静态几何性质可用分形几何的质量标度指数 D ——分形维数来描述。由分形几何造成对经典欧几里德几何表征动力学性质的偏离,可用指数 D_i ——分形子维数来描述。 D 和 D_i 是分形结构的两个重要参数,且 $D_i \leq D \leq d$ 。

我们^[1]曾根据描述材料性质的各基本性能参数(如电导率、热导率、扩散系数)的定义式之间的相似性,建立了描述无机材料结构与性质定量关系的显微物理模型。材料科学中还有另外一个重要的相似性——材料结构中的自相似性。这是指在不同尺度上看物体是相似的,亦即具有标度不变性, Mandelbrot^[2] 称之为分形(fractal)。分形结构通常有三类:(1)确定性分形,如谢尔宾斯基海绵^[3-4]; (2)统计分形,如渗流集团^[5,6]; (3)介于两者之间的规则——无规则分形^[6]。分形几何已成为描述不规则几何物体的一个强有力的工具,要完全论述它的整个领域几乎是不可能的。本文讨论的材料科学中分形问题属于第二类的统计分形问题。

分形结构通常可用三个维数来描述,即(1)空间欧几里德维数 d ; (2)分形维数(豪斯道夫维数^[2,3]) D , 它是度量分形结构的几何参数; (3)分形子(fracton)维数^[7](或谱维数) D_i , 它是表征状态密度和分形结构上无规行走过程的参数。它们之间的关系是 $D_i \leq D \leq d$ 。

一、无机材料科学中的分形几何

在无机材料中,通常存在一定程度的非均匀性,其结构也经常表现出近似的自相似性,即标度不变性。它同规则的、确定性分形相比,具有两个特点,即(1)自相似分形通常存在于材料结构中某一有限尺度范围内;(2)这种自相似分形是一种无规则的统计分形。它仍可用一个质量标度指数——分形维数 D ^[2] 来描述,即

$$M(r) \propto r^D, \quad (1)$$

其中 $M(r)$ 是半径为 r 的球内物体质量。由于分形结构的“疏松”特性,通常 $D \leq d$ 。确定分形维数 D 的更简便方法是用密度标度关系:

$$\rho(r) = M(r)/V(r) \propto r^{D-d}. \quad (2)$$

因为 $D \leq d$, 所以密度 $\rho(r)$ 随尺度 r 增加而下降,这意味着大尺寸分形物体是相当轻的。在材料中,在较短尺度内,粒子(原子或颗粒)局部几何不是分形的;而在较大尺度上,结构是均匀的。这意味着,应用(2)式确定的 D 有一个尺度范围限制,超出这个极限,密度是恒定的。下面我们来考察几个实例。

1. 材料中发生的随机过程 粒子在介质中的无规行走(RW)和自回避行走(SAW)是人们研究得很多的一个问题。已知道粒子行走轨迹是自相似分形的^[2], 三维下其位移均方根 $R_{r.m.s.}$ 与行走步数 N 具有如下的标度关系:

$$R_{r.m.s.} (3 \text{ 维 RW}) \propto N^{1/2}, \quad (3)$$

$$R_{r.m.s.} (3 \text{ 维 SAW}) \propto N^{1/3}. \quad (4)$$

由(1)式可知,分维 D (三维 RW) = 2, 进一步的计算可得到 D (三维 SAW) = $1/\nu_{SAW} = (d+2)/3 = 5/3$ ^[2]。这两种模型已被成功地用于研究交链、支链高分子材料。推而广之,电子入射和离子注入是粒子在材料中作类似的随机行走,它的轨迹分布图可近似地看作是一种自相似分形结构。用分形几何来研究粒子注入是值得考虑的新问题。

在电子材料中,由于存在局部不均匀性,在外场作用下,这些局部区域将产生“电场集中”,

导致电流增加,产生局部放电,这本身又会促进电场增加,在超过一定极限后,将使材料击穿^[9]。在许多情况下,所观察到的这种局部放电、击穿都具有“树”状结构(图1)。树至少在某个近似水平上是一种自相似分形,即从树的局部丫杈上看仍象一棵树。这也表明可用分形几何来描述这种局部放电、电击穿现象。近来, Niemeyen^[9] 等用一个二维随机模型,模拟了这种介电击穿的树状生长,他们采用在给定半径 r 的圆内所有分支点数 $N(r)$ 的标度关系

$$N(r) \propto r^D, \quad (5)$$

得到其分维 $D = 1.6 \sim 1.90$ (取决于局部电势)。

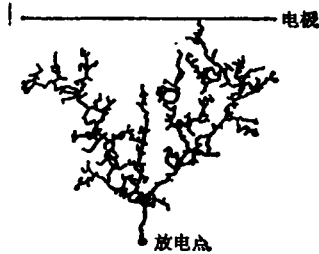


图1 材料中局部放电和电击穿的树状结构

2. 渗流状集团的分形几何 在许多具有微不均匀性材料(如两相复合物^[10]、金属陶瓷^[11]、玻璃等)中,随着相组成 p 的变化,材料结构显现出几何连续渗流状转变。在接近渗流阈值 p_c 处,结构中出现连续渗流状集团(见图2)。它同研究得很多的格子位置渗流(或键渗流)^[12]相类似。在结构中存在两个基本尺度,一是格子长度或相颗粒尺寸 a ,另一个是相关长度 ξ_p ^[13]

$$\xi_p \cong a |p - p_c|^{-\nu_p}. \quad (6)$$

对上述材料中的连续渗流问题,(6)式中的 p 为材料中某一相所占体积分数, p_c 为其该相开始形成渗流状集团的临界体积分数——渗流阈值;对格子位置渗流问题,(6)式中的 p 是格子网络中位置被占据的几率(对格子键渗流, p 则是格子网络中键被占据的几率), p_c 是网络中开始形成渗流集团的临界几率。(6)式中的 ν_p 为临界指数,它具有普适性,而 p_c 值则取决于具体的模型,无普适性^[13]。

在 $a \leq r \leq \xi_p$ 范围,渗流状集团具有自相似性,是统计分形的。对 $r \geq \xi_p$, 集团是均匀



图2 渗流阈值附近典型的渗流状集团结构

的,密度是常数。描述渗流状集团几何特性的参数——集团大小(或质量) s 与跨度(或半径) ξ 具有如下指数关系: $s \propto \xi^D$ ($\xi \rightarrow \infty$) (7) 指数 D 即为渗流状集团的分维。现考察一个边长为 L 的 d 维箱子,其中大小为 s 的渗流集团的分布是 $n(s) \propto s^{-\tau}$ ($s \rightarrow \infty$), (8) 这里的临界指数 $\tau > 2$ 。在这个箱子中找到一个横跨 L 的集团的几率为

$$P \propto L^d \int_s^\infty n(s) ds. \quad (9)$$

将(8)式代入(9)式并积分,得

$$P \propto L^d (L^D)^{-\tau+1} \propto L^{d-D(\tau-1)}. \quad (10)$$

由于 P 表示几率,它是有限的,且在 $(p-p_c) \ll 1$ 时, P 为非零值,所以当 $L \rightarrow \infty$ 时,(10)式的指数应等于零,即 $D = d/(\tau - 1)$ 。 (11)

由于对渗流状集团有 $\tau > 2$, 所以 $D < d$ 。对格子渗流集团进行蒙特-卡罗计算,其结果^[13]表明, $D(d=2) = 1.89$, $D(d=3) = 2.45$ 。

我们首先来看几个玻璃中的分形例子。玻璃中电子能谱被一个迁移率边缘 E_c 分隔成扩展态和定域态两部分。在临界点 E_c 处,发生了著名的 Anderson 转变,它同连续渗流相变类同。在 E_c 处,重整化哈密顿具有标度不变性,即 E_c 处的波函数具有自相似网络结构的分形性质,这是一个量子分形问题。近来, Aoki^[14] 对二维无规势的电子系统,得出了其分维 $D = 1.57$ 。它小于上述经典渗流集团的分维(1.89),这可能是由于 Anderson 定域中量子隧穿和相干决定的量子效应所造成。这个量子分形问题还有待于深化。

玻璃结构一直是人们关注研究的课题之

一、目前尚未形成一个统一完善的结构模型。最近, 诸培南^[13]从显微结构角度提出了一个新的微不均匀结构模型, 指出在玻璃中微域有序部分具有溶蚀镶嵌交织的形貌, 其形状可呈似断似续的树枝状、针状。这种由微域有序区形成的树枝状网络结构, 在某个近似水平上可作为自相似分形结构来处理, 整个玻璃结构就是相当于把这个微域有序的分形物体嵌入无序的基体网络中所形成的集合整体。

自旋玻璃也是目前广为人们所研究的课题之一。自旋玻璃中大的 Ising 集团的结构在一定范围内具有自相似性。Grest^[14] 等对二维的 Ising 集团结构进行了分析, 发现在非常小的尺度内 ($r \leq$ 几个晶胞大小), 集团是致密的, 密度为常数。在大的尺度范围内 ($r \leq \xi_p$), 集团具有类似于渗流集团的性质, $D = 1.90$ 。

氧化物玻璃中大多有分相现象发生, 产生的形貌中第二相集团显现出不规则的分支结构, 特别是对亚稳 (Spinodal) 分解, 其连通状的不规则渗流状集团在一定尺度范围具有近似的自相似性。最近, 我们对二维亚稳分解产生的渗流状集团的密度相关函数进行分析, 得到其分维 $D = 1.65$ ($\lambda \leq r \leq$ 几个 λ , λ 为组分调制波长; 即 r 在几个一几十个 nm 范围), 这与近来对 vycor 玻璃的能量转换测量^[15]得到的结果 $D = 1.75$ (r 在几个一几十个 nm 范围) 相符合。在两相复合物^[10]和金属陶瓷^[11]等材料中, 两组成相的分布是无规则的, 它们是典型的连续渗流问题。在接近其渗流阈值处, 组成的相集团具有统计自相似性 (颗粒尺寸 $< r \leq \xi_p$)。它的几何性质可用上述的渗流集团的分形几何来描述, 这里就不再赘述。

3. 材料的表面分形 当材料表面呈不规则和不平坦时, 象表面积这样的基本几何概念不再适用。这时的表面结构在某种意义上可看成是一种自相似结构, 因此表面不规则程度可用一个表面分维 D_s ^[16]来描述, 它可由下面的指数关系来定义: $n(r) \propto r^{-D_s}$, (12) 其中 $n(r)$ 是覆盖整个分形表面所需的半径为 r 的圆(或尺寸为 r 的正方形)的数目。对光滑

表面, $D_s = 2$; 对粗糙表面, $D_s > 2$ 。如对“地球”状的地表形貌, $D_s = 2.1-2.4$ 。 $D_s \sim 3$ 时, 表面呈现出极端不规则, 如硅胶表面。

某些材料(如金属材料)在外加负荷作用下产生断裂时, 形成的断裂表面往往是粗糙、极不规则的。在显微尺寸范围内, 这种断裂形貌可近似地看作是一种自相似分形结构。

二、无机材料科学中的分形结构动力学

由上节讨论可见, 用分形几何概念来描述材料的静态结构性质是有用的。显然, 这种分形结构的表征动力学性质(如质点振动、扩散或流动)将偏离经典的欧几里德结构的表征动力学性质。例如, 粒子在分形网络(如渗流集团)上的有效扩散系数为^[7]

$$D_c(r) \propto r^{-\theta}, \quad (13)$$

其中 θ 为扩散指数。在欧几里德极限下, $\theta=0$ 。把(13)式代入到扩散方程 [$\langle r^2(t) \rangle = D_c(r)t$] 中, 解出 r 为 $\langle r^2(t) \rangle \propto t^{2/(2+\theta)}$ 。 (14) 显然, 它同欧几里德空间中的 $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ 是不同的。

Alexander 和 Orbach^[7] 首先引入了一个新的维数——分形子维数 D_f , 用来描述分形网络的动力学性质, 它可由重写(14)式来定义:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{D_f/D}, \quad (15)$$

即 $D_f = 2D/(2 + \theta)$ 。 (16)

他们建议 $D_f \cong 4/3$ ($d \geq 2$), 这就是所谓的 Alexander-Orbach 猜想。尽管目前对这个猜想存在着争议, 但它提出了 D_f 的第一个很好的近似。 D_f 对描述分形网络的振动性质最为有用。

人们已注意到, 通常在短尺度 $a \leq r \leq \xi_p$ 范围内, 渗流状集团具有分形特性, 在大尺度 $r \geq \xi_p$ 时, 它是欧几里德几何。短尺度意味着高频振动, 这称之为分形子; 长尺度意味着低频振动, 这即是传统的声子。从低频声子到高频分形子振动的渡越频率为

$$\omega_c \propto \xi^{-D_f/D_f}. \quad (17)$$

在 $\omega < \omega_c$ 的声子频率范围, 振动状态密度 (下转第 546 页)